
Octroiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8200804**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Basiskorrels voor de bereiding van detergentmengsels.**
- ⑤1 Int.Cl³: C11D 3/12, C11D 7/10, C01B 31/26// C11D 3/08, C11D 3/10, C11D 1/72.
- ⑦1 Aanvrager: Colgate-Palmolive Company te New York.
- ⑦4 Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octroobureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8200804.
- ②2 Ingediend 26 februari 1982.
- ③2 Voorrang vanaf 26 februari 1981, 26 februari 1981, 1 juli 1981.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummers van de voorrangsaanvragen: 238619 , 238620 , 279550 .
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 16 september 1982.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Basiskorrels voor de bereiding van detergentmengsels.

De uitvinding heeft betrekking op basiskorrels die geschikt zijn voor de bereiding van van een builder voorziene niet-ionogene detergentmengsels. Meer in het bijzonder heeft zij betrekking op zodanige korrels, die van in hoofdzaak anorganische aard zijn en natriumcarbonaat
5 natriumbicarbonaat, zeoliet, natriumsilicaat en bentoniet en/of polyacrylaat omvatten en die niet-ionische detergent in vloeibare vorm kunnen absorberen voor het verkrijgen van vrij vloeiende, deeltjesvormige van builder voorziene niet-ionogene detergentmengsels. De uitvinding heeft ook betrekking op de bereidingsprocessen, de bereide mengersus-
10 pensies en detergentmengsels, welke mengsels verbeterde waseigenschappen bezitten, omdat zij minder residu op gewassen materialen afzetten ondanks de aanwezigheid van zeoliet en silicaat.

Synthetische organische detergentmengsels die waterverzachtende aluminiumsilicaten, zoals zeolieten, bevatten, zijn uitgevonden en in
15 de laatste jaren op de markt gebracht. In dergelijke mengsels, die ook een synthetisch organisch detergent of oppervlakteactief middel bevatten, werkt het zeoliet als een calciumsequestreermiddel en als een builder voor het organische detergent, onder verbetering van zijn reinigende werking, in het bijzonder in hard water. In dergelijke mengsels is
20 natriumsilicaat ook toegepast als een builder en als een corrosie voorkomend toevoegsel voor het beschermen van aluminiumdelen van de wastoestellen waarmede de waterige oplossingen van het detergentmengsel in aanraking komen gedurende het wassen. De silicaten kunnen ook geschikt zijn om negatieve effecten die magnesiumionen in het waswater
25 zouden kunnen hebben op de wasactiviteit van het detergentmengsel tegen te werken. Voorts wordt overwogen dat het silicaat de vorming van stabielere detergentkorrels bevordert, in het bijzonder wanneer deze worden vervaardigd door verstuivingsdrogen van een mengsel uit de zeepmenger van detergentmengselcomponenten. Echter erkent men dat zeolieten vaak de neiging hebben zich als een merkbaar residu af te zetten
30

op de was die in waterige reinigingsmedia die hen bevatten is gewassen en verschillende onderzoekers hebben gerapporteerd dat de aanwezigheid van een silicaat in een dergelijk medium met zeoliet de hoeveelheid afgezet residu verhoogt.

5 Bentoniet, een zwellende klei, met betrekkelijk ondergeschikt hardheidsionuitwisselvermogen, is gesuggereerd voor gebruik in verschillende detergentprodukten, zoals zeepstaven en wasdetergenten, waarin het vaak hoofdzakelijk heeft gediend als vulstof. Echter lijkt het in bepaalde gevallen andere functies uit te oefenen. Zo wordt b.v.
10 in Amerikaans octrooischrift 4.166.039 vermeld dat het de bereiding van homogene detergent suspensies bevordert wanneer dergelijke suspensies fosfaat of fosfaten bevat resp. bevatten. Normaliter wordt echter toevoeging van kleisoorten aan detergentmengsels vermeden omdat zij onoplosbaar zijn en zij zich op de te wassen materialen zouden kunnen
15 afzetten. Klei- vuilverwijdering is nl. een van de beproevingsmethoden, toegepast om de detergent-doelmatigheid te bepalen. Ondanks het feit dat zou kunnen worden verwacht dat de toevoeging van bentoniet de residu-problemen bij het wassen van wasgoed met waterige media, die detergentmengsels bevatten waarin zich zeoliet en silicaat bevindt, slechts
20 zou verscherpen is verrassenderwijze gevonden, dat de afzetting van residu wordt verminderd.

Ook neemt het vermogen calciumion te binden toe.

Polyacrylaten, vaak van betrekkelijk hoog molecuulgewicht, zijn voorgesteld als detergentmengselcomponenten. Zij zijn geopenbaard als
25 componenten van poedervormige en gesuspendeerde detergenten en zijn gesuggereerd als vervangingsmiddel voor fosfaat-builders in niet fosfaat-detergenten. Het is bekend dat de polyacrylaten dispergerende eigenschappen bezitten en een producent van deze materialen heeft voorgesteld hen voor dispergerende toepassingen te gebruiken zoals het hand-
30 haven van de suspensie van pigmenten in verven. Voorts is bekend dat zij in bepaalde waterige media de neiging hebben de afzetting van onoplosbare calciumverbindingen en de herafzetting van onoplosbare materialen op gewassen wasgoed te remmen. Hoewel men polyacrylaten heeft opgenomen in detergentrecepten, wordt gemeend dat de onderhavige zeep-
35 mengermengsels, basiskorrels en detergentmengsels nieuw en niet voor de

hand liggend zijn. De aanwezigheid van een zeer geringe hoeveelheid van een speciaal type polyacrylaat in de omschreven redepten in samenwerking met de andere componenten van dergelijke recepten is gebleken in een verbeterd produkt met betere reinigende eigenschappen te resulteren, dat kan worden bereid onder toepassing van uitvoerbare bereidingsmaatregelen.

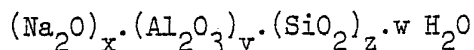
Volgens de uitvinding bevatten vrij vloeiende basiskorrels, waarop niet-ionogene detergenten kunnen zijn geabsorbeerd onder vorming van deeltjesvormige builder bevattende synthetische niet-ionische organische detergentprodukten met verbeterde waseigenschappen, die na spoelen, geringe hoeveelheden afzetting op met dergelijke produkten gewassen weefsels achterlaten, per gewicht van ongeveer 15 - 30% natriumcarbonaat, 10 - 22% natriumbicarbonaat, 10 - 50% waterverzachend aluminiumsilicaat, 0 - 18% natriumsilicaat en 1 - 20% bentoniet en/of 0,05 - 2% polyacrylaat met een molecuulgewicht in het gebied van 1000 - 5000. Dergelijke produkten zullen normaliter 1 - 15% vocht bevatten en kunnen worden gevormd tot organische detergentmengsels door toevoeging van niet-ionische detergent in vloeibare toestand eraan zodat het detergent wordt geabsorbeerd en het verkregen produkt nog vrij vloeiend is. De hoeveelheid toegepast detergent zal normaliter zodanig zijn dat het gerede detergentmengsel ongeveer 8 - 30 gew.% daarvan bevat. De aanwezigheid van het polyacrylaat bevordert dat de basiskorrels beter absorberend zijn voor het vloeibare niet-ionische detergent. Vaak verbetert het ook verstuiwingsdrogingsbewerkingen met als gevolg dat minder materiaal aan de drogerwanden hecht waardoor de doorgangshoeveelheden door de versproeiingstoren worden verhoogd en het aantal stopzettingen en reinigingen dat vereist kan zijn, wordt verminderd.

De verschillende componenten van de basiskorrels volgens de uitvinding, met uitzondering van water, zijn normaliter in de vaste toestand ofschoon wanneer toegevoegd aan de zeepmenger enkele in de vorm van hydraten kunnen zijn of kunnen zijn opgelost of gedispergeerd in een waterig medium, zoals water. Het natriumbicarbonaat is watervrij en natriumcarbonaat wordt gewoonlijk toegepast als soda-as. Echter kunnen de carbonaathydraten, zoals het monohydraat, eventueel worden gebruikt en in enkele gevallen kan het mogelijk zijn andere carbonaten

en bicarbonaten, zoals andere alkalimetaalzouten, b.v. de kaliumzouten ter vervanging van tenminste enkele van het natriumzout, te gebruiken ofschoon de natriumzouten zeer geprefereerd zijn. Wanneer silicaat aanwezig is wordt dit gewoonlijk toegevoegd aan de zeepmenger als een wa-
5 terige oplossing, die normaliter 40 - 50% vaste stof-gehalte bezit, b.v. 47,5%, en bij voorkeur wordt ^{het} toegevoegd tegen het eind van het mengprocédé. Het toegepaste silicaat zal gewoonlijk een $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -verhouding in het gebied van 1 : 1,4 tot 1 : 3, bij voorkeur 1 : 1,6 tot 1 : 2,4 of 1 : 1,6 en liefst 1 : 2 tot 1 : 2,4 bevatten. Ofschoon
10 natriumsilicaat het geprefereerde silicaat is kan een deel van het natriumsilicaat worden vervangen door kaliumsilicaat of een ander geschikt oplosbaar alkalimetaalsilicaatzout.

De toegepaste zeolieten omvatten kristallijne, amorfe en gemengd kristallijne amorfe zeolieten van zowel natuurlijke als synthetische
15 oorsprong die van bevredigend ~~snelle~~ en voldoende doelmatige activiteit zijn voor het tegenwerken van calciumhardheidionen in waswaters. Bij voorkeur zijn dergelijke materialen in staat voldoende snel met de calciumionen te reageren zodat zij alleen of tezamen met andere waterverzachtende verbindingen in het detergent het waswater verzachten al-
20 vorens negatieve reacties van dergelijke ionen met andere componenten van het synthetische organische detergentmengsel plaatsvindt. De toegepaste zeolieten kunnen worden gekenmerkt als hebbend een hoog uitwisselend vermogen voor calciumion, dat normaliter is van ongeveer 200 - 400 of meer mgeq calciumcarbonaathardheid per g aluminiumsilicaat,
25 bij voorkeur 250 - 350 mgeq/g. Ook bezitten zij bij voorkeur een hardheiduitputtingsnelheid van resthardheid van 0,02 - 0,05 mg calciumcarbonaat/dm³ per minuut, bij voorkeur 0,02 - 0,03 mg/dm³ en minder dan 0,01 mg/dm³ in 10 minuten, alles op een watervrije zeolietbasis.

Ofschoon andere ionuitwisselende zeolieten kunnen worden toege-
30 past zullen normaliter de fijnverdeelde synthetische zeolietbuilderdeeltjes die worden toegepast, bij uitvoering van de uitvinding zijn van de formule



waarin x is 1, y is 0,8 - 1,2, bij voorkeur ongeveer 1, z is 1,5 - 3,5,
35 bij voorkeur 2 - 3 of ongeveer 2, en w is 0 - 9, bij voorkeur 2,5 - 6.

Het zeoliet dient een eenwaardig kationuitwisselend zeoliet te zijn, d.w.z. dat het een aluminosilicaat dient te zijn van een eenwaardig kation zoals natrium, kalium, lithium (wanneer bruikbaar) of ander alkalimetaal, ammonium of waterstof (soms). Bij voorkeur is het eenwaardige kation van het gebruikte zeoliet een alkalimetaalkation, in het bijzonder natrium of kalium en het liefst natrium.

Kristallijne typen van zeolieten, bruikbaar als goede uitwisselaars bij de uitvinding omvatten tenminste ten dele zeolieten van de volgende kristalstructuurgroepen: A, X, Y, L, mordeniet en erioniet, waarvan typen A, X en Y geprefereerd zijn. Mengsels van dergelijke moleculaire zeefzeolieten kunnen ook worden toegepast, in het bijzonder wanneer zeoliet type A aanwezig is. Deze kristallijne typen zeolieten zijn bekend en worden nader beschreven in Zeolite Molecular Sieves, Donald W. Breck, (1974), John Wiley & Sons. Typische in de handel beschikbare zeolieten van bovenvermelde structuurtypen zijn vermeld in tabel 9.6 op blz. 747 - 749 van bovengenoemd werk. Dergelijke zeolieten zijn bekend. Enkele en andere zodanige geschikte zeolieten zijn in vele octrooischriften beschreven in de laatste jaren voor hun gebruik als detergentmengselbuilders.

Het bij de uitvinding toegepaste zeoliet is gewoonlijk synthetisch en is vaak gekenmerkt door het bezit van een netwerk van poriën van in hoofdzaak gelijkmatige grootte in het gebied van ongeveer 3 - 10 Å, vaak ongeveer 4 Å (normaal), welke grootte alleen wordt bepaald door de eenheidsstructuur van het zeolietkristal. Bij voorkeur is het van type A of soortgelijke structuur, in het bijzonder beschreven op blz. 133 van het bovengenoemde werk. Goede resultaten zijn verkregen wanneer een zeoliet van het moleculaire 4A moleculaire zeeftype werd toegepast, waarin het eenwaardige kation van het zeoliet natrium is en de poriëngrootte van het zeoliet ongeveer 4 Å. Dergelijke zeolietmoleculaire zeven zijn beschreven in Amerikaans octrooischrift 2.882.243, waarin het zeoliet A wordt genoemd.

Moleculaire zeefzeolieten kunnen worden bereid in hetzij een gedehydrateerde of gecalcineerde vorm die ongeveer 0 of ongeveer 1,5 tot ongeveer 3% vocht bevat of in gehydrateerde of met water beladen vorm die extra gebonden water bevat in een hoeveelheid van ongeveer 4 tot

ongeveer 36% van het totale gewicht van het zeoliet, afhankelijk van het toegepaste type zeoliet. De water bevattende gehydrateerde vorm van het moleculaire zeefzeoliet (bij voorkeur ongeveer 15 - 70% gehydrateerd) wordt geprefereerd bij uitvoering van de uitvinding als een
5 zodanig kristallijn produkt wordt toegepast. De bereiding van dergelijke kristallen is bekend. Zo worden b.v. bij de bereiding van zeoliet A, als boven vermeld, de gehydrateerde zeolietkristallen die worden gevormd in het kristallisatiemedium (zoals water bevattende amorf natriumaluminosilicaatgel) toegepast zonder de hoge-temperatuurdehydratatie
10 (calcineren tot 3% of minder watergehalte) dat normaliter wordt toegepast bij het bereiden van dergelijke kristallen voor gebruik als katalysator, b.v. kraakkatalysatoren. Het kristallijne zeoliet, in hetzij volledig gehydrateerde of ten dele gehydrateerde vorm, kan worden gewonnen door affiltreren van de kristallen van het kristallisatiemedium
15 en het drogen ervan in lucht bij omgevingstemperatuur zodat hun watergehalten zijn in het gebied van ongeveer 5 - 30%, bij voorkeur ongeveer 10 - 25% zoals 17 - 22%. Echter kan het vochtgehalte van de gebruikte moleculaire zeefzeoliet veel lager zijn zoals eerder werd beschreven, in welk geval het zeoliet gewoonlijk zal worden gehydrateerd gedurende
20 het mengen en andere bewerkingen.

Bij voorkeur dient het zeoliet in een fijnverdeelde vorm te zijn met een deeltjesdiameter tot 20 micron, b.v. 0,005 of 0,01 - 20 micron, bij voorkeur van 0,01 - 15 micron en liefst van 0,01 - 8 micron gemiddelde deeltjesgrootte, b.v. 3 - 7 of 12 micron, indien kristallijn en
25 0,01 - 0,1 micron, b.v. 0,01 - 0,05 micron indien amorf. Ofschoon de uiteindelijke deeltjesgrootten veel kleiner zijn zullen de zeolietdeeltjes gewoonlijk grootten hebben in het gebied van 100 - 400 mesh, bij voorkeur 140 - 325 mesh. Zeolieten van kleinere afmetingen zullen vaak hinderlijk stuvend worden en die met grotere deeltjesgrootten zullen
30 niet op voldoende en bevredigende wijze de carbonaat-bicarbonaatbasisdeeltjeskernen bedekken waarop zij worden afgezet gedurende de verstuivingsdroging of het mengen in de zeepmenger onder vorming van de basis-korrels.

Het toegepaste bentoniet is een colloïdale klei (aluminiumsili-
35 caat) die montmorilloniet bevat. Montmorilloniet is een gehydrateerd

aluminiumsilicaat waarin ongeveer 1/6 van de aluminiumatomen kan zijn vervangen door magnesiumatomen en met wisselende hoeveelheden waterstof, natrium, kalium, calcium, magnesium en andere metalen los gecombineerd. Het type bentonietklei dat hierin specifiek wordt beschreven

5 voor het bereiden van de uitgevonden basiskorrels, is bekend als natriumbentoniet (of Wyoming of western bentoniet), dat normaliter een licht tot crèmekleurig onvoelbaar poeder is dat in water een colloïdale suspensie met sterk thixotrope eigenschappen vormt. In water zal het zwellend vermogen van de klei gewoonlijk in het gebied van 3 - 15 cm³/g, bij voorkeur 7 - 15 cm³/g liggen en zijn viscositeit bij een 6%'s concentratie in water zal gewoonlijk zijn in het gebied van 3 - 30 cps, bij voorkeur 8 - 30 cps. Geprefereerde zwellende bentonieten van dit type zijn die welke zijn verkocht onder de handelsnaam THIXO-JEL, als industriële bentonieten door Benton Clay Company, een zusterorganisatie

15 van Georgia Kaolin Co. Dergelijke materialen zijn selectief gedolven en verrijkte bentonieten die welke het meest geschikt worden geacht en die welke zijn geïdentificeerd als THIXO-JEL's Nos. 1, 2, 3 en 4. Dergelijke materialen zijn met een pH (6%'s concentratie in water) in het gebied van 8 - 9,4, maximale vrije vochtgehalten van ongeveer 8% en soortelijke gewichten van ongeveer 2,6 waarbij het poedervormige type ongeveer 85% een 200 mesh U.S. Sieve Series zeef passeert. Dergelijke materialen tonen een uitwisselbaar calciumoxydepercentage in het gebied van ongeveer 1 - 1,8 en met betrekking tot magnesiumoxyde is een dergelijk percentage normaliter in het gebied van 0,04 - 0,41. Typische chemische analyses van dergelijke materialen zijn van 64,8 - 73,0% SiO₂, 1,4 - 1,8% Al₂O₃, 1,6 - 2,7% MgO, 1,3 - 3,1% CaO, 2,3 - 3,4% Fe₂O₃, 0,8 - 2,8% Na₂O, en 0,4 - 7,0% K₂O. Ofschoon dergelijke bentonieten geprefereerd zijn kunnen gelijkwaardige materialen uit andere bronnen vervangen.

30 Het polyacrylaat, dat aanwezig is in de geprefereerde basiskorrels volgens de uitvinding, is een laagmoleculair polyacrylaat, waarbij het molecuulgewicht gewoonlijk ligt in het gebied van ongeveer 1000 tot 5000, bij voorkeur 1000 - 3000 en liefst 1000 - 2000, of ongeveer 2000. Het polyacrylaat kan gedeeltelijk of geheel zijn geneutraliseerd

35 b.v. ongeveer 1/2 of 1/3 natriumzout. Ofschoon gemodificeerde polyacry-

laten voor het beschreven natriumpolyacrylaat kunnen worden gesubstitu-
eerd waaronder enkele andere alkalimetaalpolyacrylaten en gehydroxy-
leerde polyacrylaten, verdient het voorkeur dat een dergelijke vervan-
ging wordt beperkt tot een ondergeschikt gehalte van het materiaal en
5 bij voorkeur zal het polyacrylaat een niet-gesubstitueerd natriumpoly-
acrylaat zijn. Dergelijke materialen kunnen worden betrokken van de
Alco Chemical Corporation onder de naam Alcosperse. De natriumpolyacry-
laten zijn beschikbaar als helder amberkleurige vloeistoffen of poe-
ders, waarvan de oplossingen ongeveer 25 - 40% vaste stof-gehalte be-
10 zitten, b.v. 30%, en met een pH van zodanige oplossing of van een
30%'s waterige oplossing van het poeder in het gebied van ongeveer 7,5
tot 9,5, bij voorkeur ongeveer 9. Dergelijke materialen zijn volkomen
oplosbaar in water en men heeft hen toegepast als dispergeermiddelen.
Gebleken is, dat zij het vermogen bezitten calciumionen te binden en
15 ze zijn toegepast voor het verhinderen van afzettingen van onoplosbare
calciumverbindingen uit waterige oplossingen.

De aanwezigheid van het polyacrylaat, zelfs in een zeer kleine
hoeveelheid, bevordert het mengen van de verschillende mengcomponenten
in de zeepmenger waaronder in geprefereerde recepten van ultramarijn-
20 blauw, dat indien slecht verdeeld, wasgoed gewassen met detergent ver-
vaardigd uit de basiskorrels kan kleuren. Het polyacrylaat bevordert
ook een gelijkmatige verdeling van fluorescerende heldermakende midde-
len in de zeepmenger en het detergentmengsel waardoor een gelijkmatige
helderheid van de was wordt bevorderd. Voorts maakt het polyacrylaat
25 het totale eindprodukt (met uitzondering van het niet-ionogene deter-
gentgehalte) homogener. Verwerkingshulpmiddelen die aanwezig kunnen
zijn voor het voorkomen van gelering, en afzetting van anorganische
materialen in de zeepmenger gedurende het mengen, en het staan daar-
van, zijn gelijkmatiger gedispergeerd in het zeepmengermengsel onder
30 toename van de doelmatigheid van bewerking. Het polyacrylaat bevor-
dert dat de basiskorrels verkregen door verstuiwingsdroging, sterker
absorberend zijn voor het vloeibare niet-ionische detergent, dat op
de korrels wordt versproeid. In enkele gevallen verhoogt het het de-
tergentbevattingsvermogen van de korrels, terwijl ze nog vrij vloeiend
35 zijn. Verstuiwingsdrogingsbewerkingen worden verbeterd omdat minder

van het verstoven materiaal aan de drogerwanden hecht waardoor doorvoer door de verstuivingstoren wordt verhoogd en het aantal stilzettingen en schoonmaakbewerkingen wordt verminderd.

Het enige andere materiaal dat noodzakelijk is voor het bereiden van de onderhavige korrels is water en gedurende het drogen van de korrels kan het vochtgehalte ervan afnemen zodat het produkt nagenoeg watervrij is. Ofschoon het voorkeur verdient gedeïoniseerd water te gebruiken, zodat het hardheidsiongehalte ervan zeer laag kan zijn en zodat metaalionen die ontleding van enige organische materialen die aanwezig kunnen zijn in de eindkorrels en detergent kunnen bevorderen wordt geminimaliseerd kan normaliter stads- of kraanwater in plaats daarvan worden gebruikt. Normaliter zal het hardheidsgehalte van dergelijk water kleiner zijn dan 150 dpm, als CrCO_3 , liever zal het hardheidsgehalte kleiner zijn dan 100 dpm en liefst zal het kleiner zijn dan 50 dpm.

Ofschoon tamelijk geconcentreerde waterige zeepmengmengsels van silicaat, carbonaat, bicarbonaat, zeoliet en bentoniet en/of polyacrylaat kan "bevriezen" in de zeepmenger als gevolg van interacties van de componenten ervan indien langer dan een toelaatbare tijd gehandhaafd zijn bij voorkeur verwerkingshulpstoffen in de zeepmenger aanwezig als silicaat aanwezig is, en dientengevolge in de gerede basiskorrels en detergentmengsel, om voortijdig vast worden of geleren van het mengsel te voorkomen. Liefst omvat deze citroenzuur en magnesiumsulfaat. In plaats van citroenzuur kunnen oplosbare citraten, zoals natriumcitraat, worden gebruikt en ofschoon het voorkeur verdient watervrij magnesiumsulfaat te gebruiken kunnen verschillende hydraten daarvan, zoals epsom-zouten ook worden toegepast. Ook kan magnesiumcitraat ervoor worden gesubstitueerd. In plaats van het geprefereerde antigelersysteem kunnen andere middelen en geschikte systemen voor het handhaven van de zeepmengervloeistof worden gesubstitueerd, zoals natriumsesquicarbonaat, toegepast ter vervanging van iets van het natriumcarbonaat en natriumbicarbonaat.

Verschillende toevoegsels, zoals reukstoffen, enzymen, kleurmiddelen, bleekmiddelen en vloeibevorderende middelen kunnen vaak worden gesproeid op of anderszins vermengd met de basiskorrels na de bereiding daarvan met het niet-ionogene detergens of afgescheiden daar-

van, zodat zij niet negatief worden beïnvloed door de verstui-
gingsbewerking en ook zodat hun aanwezigheid in de door verstui-
gedroogde korrels de absorptie van niet-ionisch detergens verhindert.
Echter is voor stabiele en normaliter vaste toevoegsels het mengen met
5 de anorganische zoutsuspensie in de menger ook uitvoerbaar. Zo wordt
overwogen dat kleurmiddelen en fluorescerende heldermakende middelen
normaliter aanwezig zijn in het zeepmengermengsel waaruit de onderhavi-
ge basiskorrels worden verstoven. Het geprefereerde kleurmiddel is
ultramarijnblauw maar andere stabiele pigmenten en kleurstoffen kunnen
10 tezamen of ter vervanging ervan worden gebruikt. Onder de fluoresceren-
de heldermakende middelen wordt Tinopal 5BM het meest geprefereerd.
Echter kunnen verschillende andere katoen heldermakende middelen zoals
die welke soms CC/DAS heldermakende middelen worden genoemd, afgeleid
van het reactieproduct van cyanuurzuurchloride en een dinatriumzout
15 van diaminostilbeendisulfonzuur, ook worden gebruikt, waaronder varia-
ties ervan met betrekking tot substituenten op de triazine- en aromati-
sche ringen. Deze klasse van heldermakende middelen is bekend op het
detergentgebied en zal zeer vaak worden gebruikt als geen bleekmiddel-
componenten in het eindproduct aanwezig zijn. In die gevallen kunnen
20 bleekmiddelstabiele helderheidsmakende middelen worden toegepast. Hier-
onder kunnen worden genoemd de benzidinesulfondisulfonzuren, naftotri-
azolylstilbeensulfonzuren en benzimidazolylderivaten. Polyamide-
heldermakende middelen, die ook aanwezig kunnen zijn, omvatten amino-
cumarine of difenylpyrazolinederivaten, en polyester-heldermakende
25 middelen die ook kunnen worden gebruikt omvatten naftotriazolylstilbe-
nen. Al dergelijke heldermakende middelen worden normaliter toegepast
als hun oplosbare zouten doch zij kunnen ook worden gebruikt als de
overeenkomstige zuren. De katoenheldermakende middelen zullen gewoon-
lijk overwegende hoeveelheden van het heldermakend systeem bevatten.

30 Van de materialen die naderhand op de door verstuiwing gedroogde
basiskorrels kunnen worden toegevoegd, is uiteraard van het meeste be-
lang het niet-ionische detergent. Ofschoon verschillende niet-ionische
detergenten met bevredigende fysische eigenschappen kunnen worden toe-
gepast, waaronder condensatieproducten van ethyleenoxyde en propyleen-
35 oxyde met elkaar en met hydroxyl bevattende basen, zoals nonylfenol of

oxo-type alcoholen, verdient het gewoonlijk aanbeveling dat het niet-ionische detergent een condensatieprodukt is van ethyleenoxyde en een hogere vetalcohol. In dergelijke produkten bevat de hogere vetalcohol 10 - 20 koolstofatomen, bij voorkeur 12 - 16 koolstofatomen en bevat het niet-ionische detergent ongeveer 3 - 20 ethyleenoxydegroepen per mol, bij voorkeur 6 - 12. Dergelijke detergenten worden bereid door Shell Chemical Company en zijn in de handel onder de namen Neodol 23-6.5 en 23-7.

De enzympreparaten, die normaliter naderhand aan de basiskorrels worden toegevoegd, kunnen van elk van een gevarieerd in de handel beschikbaar produkt zijn waaronder Alcalase, bereid door Novo Industri, A/S en Maxatase, dat beide alkalische proteasen (subtilisine) zijn. Ofschoon de alkalische proteasen geprefereerd zijn, kunnen amylolytische enzymen, zoals α -amylase, alsmede proteolytische enzymen worden toegepast. De vermelde mengsels bevatten gewoonlijk actieve enzymen in combinatie met een inerte poedervormige drager zoals natrium- of calciumsulfaat en de hoeveelheid actief enzym kan ruim variëren gewoonlijk van 2 - 80% van het handelspreparaat. De toegepaste reukstoffen, die gewoonlijk warmtegevoelig zijn, en enig vluchtig oplosmiddelmateriaal kunnen bevatten, zoals alcohol, zijn normaliter synthetische reukstofmaterialen, soms gemengd met natuurlijke componenten en omvatten algemeen alcoholen, aldehyden, terpenen, fixatieven en andere normale reukstofcomponenten. De vloeibevorderende middelen, zoals speciale kleisoorten, die soms worden toegevoegd aan detergentprodukten, ofschoon vaak geschikt voor het verbeteren van het stromingsvermogen en voor het verminderen van de kleverigheid van verschillende mengsels, zijn niet noodzakelijk in de onderhavige gevallen, vermoedelijk ten dele door de aanwezigheid van de bentoniet en/of het polyacrylaat. Zij kunnen echter eventueel worden toegevoegd om het stromingsvermogen verder te verbeteren.

De hoeveelheden van de verschillende componenten in de basiskorrels zal zodanig zijn, dat vrij-vloeiendheid van de korrels het gevolg is en zij voldoende absorberend zijn voor een niet-ionisch detergent daarop aangebracht in vloeibare toestand, zodat het detergentmengsel dat door toevoeging van een zodanig detergent eruit wordt bereid, ook

bevredigend vrij-vloeiend is. Ook moet uiteraard het detergentmengsel dat uit de basiskorrels wordt bereid, een doelmatig reinigingsmiddel zijn waarbij de aanwezige builders het organische detergent in waterige oplossingen van het mengsel ondersteunt en het is van belang dat het

5 verkregen produkt er een is dat geen nadelige afzetting van zeoliet-deeltjes (mogelijk met andere stoffen, zoals normaliter in water oplosbare silicaten) op gewassen materialen geeft. Gevonden is dat tamelijk bevredigende basiskorrels voor dit doel, als silicaat aanwezig is, kunnen bevatten per gewicht 15 - 30% natriumcarbonaat, 10 - 22% natriumbicarbonaat, 20 - 40% waterverzachtend aluminiumsilicaat (zeoliet),

10 3 of 4 - 12% natriumsilicaat en 1 - 15% bentoniet als de actieve componenten, en 1 - 15% water. In dergelijke korrels zal het aluminiumsilicaat bij voorkeur een natriumzeoliet zijn dat 15 - 25 gew.% daarvan hydratatie-water bevat en liever zal een zodanig zeoliet zeoliet A zijn.

15 De geprefereerde gewichtsverhouding van natriumcarbonaat : natriumbicarbonaat in het produkt ligt in het gebied van ongeveer 1 - 3, de bereide korrels hebben een stordichtheid in het gebied van 0,6 - 0,9 g/cm³, liever 0,7 - 0,8 g/cm³ en de korrelgrootten zijn in het gebied van Nos.10 - 100 U.S. Sieve Series, liever 10 - 60 U.S. Sieve Series.

20 Verder geprefereerde hoeveelheden van de componenten zijn 20 - 25% natriumcarbonaat, 13 - 19% natriumbicarbonaat, 30 - 37% gehydrateerd zeoliet, 5 - 8 of 10% natriumsilicaat, 5 - 8% bentoniet en 4 - 10% water, met uitzondering van het hydratatie-water van het zeoliet. In dergelijke geprefereerde produkten is de gewichtsverhouding van natrium-

25 carbonaat tot natriumbicarbonaat in het gebied van 1 - 2.

Als een polyacrylaat aanwezig is tezamen met het zeoliet in het basiskorrelmengsel, zal de hoeveelheid daarvan normaliter liggen in het gebied van 0,1 - 2%, bij voorkeur 0,2 - 1,6% en liever 0,8 - 1,4%. Hoeveelheden toevoegsels en verwerkingshulpstoffen en vulstoffen

30 indien aanwezig in de basiskorrels, zal normaliter beperkt zijn tot 20% daarvan, bij voorkeur 1 - 10% en liever 3 - 7% daarvan. De hoeveelheden van de verwerkingshulpstoffen wanneer magnesiumsulfaat en citroenzuur worden gebruikt, zal normaliter zijn van 1 - 3% magnesiumsulfaat, liever 1,5 - 2,5 daarvan, en 0,2 - 1% natriumcitraat, liever 0,2 - 0,5

35 daarvan. Met betrekking tot pigmentering en fluorescerende heldermaken-

de middelen zullen de hoeveelheden bij voorkeur zijn van 0,05 - 0,6% pigment, zoals ultramarijnblauw, liever 0,2 - 0,4% en 0,1 - 4% fluorescerend heldermakend middel, liever 1 of 1,5 - 3% daarvan. Dergelijke hoeveelheden verwerkingshulpstoffen en toevoegsels zijn van toepassing op verschillende typen korrels volgens de uitvinding, wanneer dergelijke hulpstoffen of toevoegsels worden gebruikt.

De hoeveelheden van de verschillende componenten in het zeepmengermengsel en in de basiskorrels bij het bereiden van de korrels, omvatten polyacrylaat maar met weglating van bentoniet zal zodanig zijn dat het mengsel gelijkmatig of nagenoeg gelijkmatig is, en de korrels vrij-vloeiend zijn en voldoende absorberend voor een niet-ionisch detergent dat erop wordt aangebracht in vloeibare toestand, zodat het detergentmengsel dat eruit wordt bereid door toevoeging van een dergelijk detergent ook bevredigend vrij-vloeiend is. Gevonden is dat bevredigende basiskorrels voor het tot stand brengen van dit doel omvatten per gewicht 15 - 30% natriumcarbonaat, 10 - 22% natriumbicarbonaat, 20 - 40% waterverzachend aluminiumsilicaat (zeoliet), 3 of 4 - 18% natriumsilicaat en 0,1 - 2% polyacrylaat, als de actieve componenten en 1 - 12 of 15% water. De geprefereerde gewichtsverhouding van natriumcarbonaat/natriumbicarbonaat in het produkt ligt in het gebied van ongeveer 1 - 3, waarbij de bereide korrels een stordichtheid in het gebied van 0,5 - 0,8 g/cm³, bij voorkeur 0,7 - 0,8 g/cm³ hebben, en de korrelgrootten zijn in het gebied van No.10 - 100 U.S. Sieve Series, liever 10 - 60 U.S. Sieve Series. Verdere geprefereerde hoeveelheden van componenten zijn 20 - 25% natriumcarbonaat, 13 - 19% natriumbicarbonaat, 30 - 37% gehydrateerd zeoliet, 7 - 15% natriumsilicaat, 0,5 - 1,5% natriumpolyacrylaat en 3 - 10% water, met uitzondering van het hydratatie water van het zeoliet. In meer geprefereerde produkten van dit type is de gewichtsverhouding van natriumcarbonaat tot natriumbicarbonaat in het gebied van 1 - 2.

Wanneer de te bereiden korrels geen of weinig in water oplosbaar silicaat bezitten als eerder werd aangegeven met betrekking tot andere typen van de uitgevonden korrels, zullen de hoeveelheden van de verschillende componenten in de basiskorrels zodanig zijn, dat vrij-vloeiendheid wordt verkregen en voldoende absorberend vermogen voor

een niet-ionisch detergent dat in vloeibare toestand daarop wordt aan-
gebracht zodat het detergensmengsel dat daaruit wordt bereid door toe-
voeging van een zodanig detergent nog bevredigend vrij-vloeiend is.
Ook is het van belang dat het verkregen produkt zodanig is dat geen be-
5 zwaarlijke afzetting van zeolietdeeltjes (mogelijk met andere stoffen)
op gewassen materialen wordt verkregen. Het is ook gewenst voor de
te bereiden basiskorrels dat zij een geschikte stortdichtheid en kleur
hebben. Gevonden is dat dergelijke basiskorrels voor dit doel bevredi-
gend per gewicht bevatten 15 - 30% natriumcarbonaat, 10 - 22% natrium-
10 bicarbonaat, 10 - 15% waterverzachend aluminiumsilicaat (zeoliet),
0 - 3% natriumsilicaat en 3 - 20% bentoniet als de actieve componenten
en 1 - 15% water. Het vermelde percentage water is vrij water en omvat
niet het hydratatie water van het zeoliet. Overeenkomstig omvat het per-
centage zeoliet het hydratatie water. In enkele gevallen kan het produkt
15 watervrij zijn met betrekking tot vrij vochtgehalte, doch dergelijke
gevallen zijn zeldzaam en het is normaliter gewenst dat tenminste een
kleine hoeveelheid water in de basiskorrels aanwezig is om ongewenst
verpoederen daarvan te voorkomen, dat soms optreedt bij speciale water-
vrije recepten. De geprefereerde gewichtsverhouding van natriumcarbo-
naat/natriumbicarbonaat in het produkt ligt in het gebied van ongeveer
20 1 tot ongeveer 3, de bereide korrels bezitten een stortdichtheid in
het gebied van 0,6 - 0,9 g/cm³, liever 0,6 of 0,7 - 0,8 g/cm³ en de
korrelgrootte-afmetingen zijn in het gebied van Nos. 10 - 100 U.S. Sieve
Series, liever 10 - 60 U.S. Sieve Series. Verder geprefereerde hoeveel-
25 heden van componenten zijn 20 - 27% natriumcarbonaat, 14 - 21% natrium-
bicarbonaat, 20 - 50% gehydrateerd zeoliet, 0% natriumsilicaat, 5 -
20% bentoniet en 1 - 5% water, met uitzondering van het hydratatie wa-
ter van het zeoliet. In dergelijke meer geprefereerde produkten be-
draagt de gewichtsverhouding natriumcarbonaat/natriumbicarbonaat in het
30 gebied van 1 - 2. Wanneer silicaat aanwezig is in dergelijke basiskor-
rels zal het aanbeveling verdienen het gehalte daarvan tot 2% te beper-
ken, liever tot 0,5 - 1%. Andere geprefereerde hoeveelheden van belang-
rijke componenten volgens de uitvinding zijn 35 - 45% gehydrateerd
zeoliet en 5 - 15%, liever 10 - 15% bentoniet.
35 Als een polyacrylaat in een dergelijk basiskorrelmengsel aan-

8200804

wezig is, zal de hoeveelheid ervan normaliter zijn in het gebied van 0,05 - 0,5, bij voorkeur 0,05 - 0,3 en liever nog 0,1 - 0,2%. Hoeveelheden toevoegsels en verwerkingshulpstoffen en vulstoffen indien aanwezig in dergelijke basiskorrels zullen normaliter zijn beperkt tot 20% daarvan, bij voorkeur 1 - 10% en liever 3 - 7% ervan, en de hoeveelheden ervan zullen zijn als eerder vermeld.

Ofschoon gevonden is, dat detergentmengsels bereid uit de aanwezige basiskorrels de aanwezigheid van enig anti-corrosietoevoegsel voor vervanging van het silicaat niet vereisen, ligt het binnen de uitvinding om zodanige geschikte materialen te gebruiken en het verdient aanbeveling zodanige te gebruiken die stabiel zijn onder het mengen en verstuiwingsdrogen en die dergelijke bewerkingen niet negatief beïnvloeden. Dergelijke anti-corrosie-toevoegsels of antioxydanten kunnen organisch of anorganisch zijn waarbij anorganische materialen normaliter worden geprefereerd en zij zullen bij voorkeur worden gekozen voor geschiktheid voor het voorkomen van corrosie van aluminiumdelen van wasmachines. Indien het gewenst is een silicaat blijvend voor een dergelijk doel te gebruiken of een silicaat te gebruiken voor zijn magnesiumionhardheidsbehandelingseffect zal een gepoederd silicaat normaliter geprefereerd zijn, zoals water bevattend natriumsilicaat, dat in de handel beschikbaar is onder de naam Britesil, geproduceerd door Philadelphia Quartz Co. ($\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2,4$), en dit zal naderhand worden toegevoegd. Echter kunnen andere normaliter vaste oplosbare silicaten, bij voorkeur van alkalimetalen, ook naderhand aan de korrels volgens de uitvinding waarin niet-ionische detergent vooraf is geabsorbeerd, worden toegevoegd. Als het gewenst is dat het vervaardigde produkt textielverzachtende eigenschappen bezit, kunnen verzachtende materialen, bij voorkeur in droge poedervorm, ook naderhand aan de basiskorrels op geschikte wijze worden toegevoegd. Deze klasse van materialen is bekend en de meest algemene van dergelijke verzachtters zijn kationische verbindingen, in het bijzonder quaternaire ammoniumverbindingen, zoals quaternaire ammoniumhalogeniden. Bijzonder geprefereerd zijn de hogere alkyl-, alkyl-aryl- en arylalkyl-lagere alkyl quaternaire ammoniumchloriden en bromiden, zoals distearylpyridylammoniumchloride. Van technische verzachtende materialen, wordt dat, verkocht

onder de handelsnaam Arosurf TA-100, geproduceerd door Sherex Chemical Company Inc. het meest geprefereerd. Dergelijke verbindingen bezitten ook antistatische en antibacteriële eigenschappen maar indien gewenst kunnen ook andere antibacteriële toevoegsels worden gebruikt, bij voorkeur ook door na-toevoeging in het produkt worden verwerkt.

Het is een belangrijk kenmerk van de onderhavige uitvinding dat een doelmatig een builder bevattend detergentmengsel op basis van niet-ionisch detergens alleen kan worden bereid volgens een technisch uitvoerbaar procédé maar soms kan het gewenst zijn dat ook een anionisch oppervlakteactieve of detergentcomponent aanwezig is in het eindprodukt, gewoonlijk als bijdrage tot schuimende eigenschappen en aanvullende reinigende effecten. Normaliter verdient het geen aanbeveling dergelijke anionische detergentmaterialen in de zeepmenger toe te voegen, zodat indien deze worden gebruikt, het aanbeveling verdient hen naderhand toe te voegen aan de door verstuiwing gedroogde basiskorrels en normaliter zal deze na-toevoeging plaatsvinden na absorptie door de korrels van het niet-ionische detergens in vloeibare toestand. Of schoon verschillende typen anionische detergentia, bij voorkeur geheel in poedervorm, en/of soms gemengd met buildermaterialen, kunnen worden gebruikt, zijn de geprefereerde de lineaire hogere alkylbenzeensulfonaten, hogere vetalcoholsulfaten en gepolyoxyethyleerde hogere vetalcoholsulfaten. In dergelijke produkten zullen de hogere alkyl- en hogere alcoholdelen normaliter 8 - 20; bijvoorkeur 12 - 16 koolstofatomen hebben en de detergentia zullen aanwezig zijn als hun in water oplosbare alkalimetaalzouten, bij voorkeur als natriumzouten. Het geëthoxylerde alkoholsulfaat zal normaliter 3 - 20 mol ethyleenoxyde per mol vetalcohol bevatten.

De trajecten van de hoeveelheden van de verschillende korrelcomponenten in het gerede detergensmengsel kan gemakkelijk worden berekend uit die gegeven voor de basiskorrels, verminderd met de hoeveelheden van detergent en andere materialen die naderhand aan de korrels worden toegevoegd. Derhalve indien het gerede detergensmengsel slechts niet-ionisch detergent daaraan toegevoegd bevat, zodat het eindprodukt 20% niet-ionisch detergent bevat, kunnen van de verschillende trajecten gegeven voor componenten in de basiskorrels trajecten van hoeveelheden

8200804

daarvan worden berekend door vermenigvuldigen met 0,8 wat is
(100 - 20)/100. Evenzo wanneer de hoeveelheid niet-ionisch detergent
(in samenstellingen waarin het het enige toevoegsel aan de korrels is)
kan variëren van 8 - 25% van het detergentmengsel, zullen de multiplica-
5 toren 0,75 - 0,92 bedragen. Gewoonlijk zal het eindpercentage niet-
ionisch detergent in het produkt in het 8 - 25% gebied liggen, bij
voorkeur van 15 - 22% en meer, liefst ongeveer 20%, doch in enkele ge-
vallen zullen voor bepaalde typen produkten hoeveelheden in het gebied
van 8 - 13% worden geprefereerd. Normaliter zal het percentage reuk-
10 stof in het eindprodukt in het gebied van 0,1 - 1%, bij voorkeur van
0,2 - 0,4% liggen en het percentage enzym zal zijn van 0,5 - 3%, bij
voorkeur 1 of 1,5 - 2,5% en het percentage vloeiverbeterend middel,
dat naderhand kan worden toegevoegd, zal kleiner zijn dan 2%, bij voor-
keur kleiner dan 1%. Uiteraard zullen voor het berekenen van de trajec-
15 ten van de korrelcomponenten in het eindmengsel behalve dat deze bere-
keningen op het percentage niet-ionisch detergent in het eindprodukt
(naderhand toegevoegd) worden gebaseerd de percentages van andere na-
toegevoegde toevoegsels ook dienen te worden overwogen. Ook indien
enige na-toevoegingen worden gedaan met behulp van waterige oplossin-
20 gen van de toevoegsels, zal dit het vochtgehalte ook beïnvloeden dat
gewoonlijk zal worden gehandhaafd in een tot 12%'s gebied maar soms
kan worden verhoogd tot 15%.

Als polyacrylaat wordt toegepast en bentoniet wordt weggelaten,
zijn de trajecten van de hoeveelheden van de verschillende detergent-
25 mengselcomponenten 13 - 28% natriumcarbonaat, 8 - 18% natriumbicarbo-
naat, 15 - 35% waterverzachtend aluminiumsilicaat, 3 - 40% natriumsili-
caat, 0,1 - 1,6% polyacrylaat, 8 - 30% niet-ionisch detergent en 1 -
10% water. Bij voorkeur zijn dergelijke gebieden 16 - 21% natriumcarbo-
naat, 10 - 15% natriumbicarbonaat, 22 - 32% gehydrateerd zeoliet, 8 -
30 13% natriumsilicaat, 0,5 - 1,5% natriumpolyacrylaat, 3 - 6% (en soms
3 - 10%) vocht en 10 - 22 of 25% niet-ionisch detergent. De verwerkings-
hulpstoffen, helderheid verhogende middelen en kleurstofpercentages
in het gerede detergentmengsel zullen ongeveer hetzelfde zijn als in
de basiskorrels, bij voorkeur liggend in het gebied van 0,2 - 0,6%
35 voor natriumsilicaat (gevolg van de toevoeging van citroenzuur) en

1 - 2% voor het magnesiumsulfaat, 0,1 - 0,3% voor het ultramarijnblauw en 1,5 - 2% voor het fluorescerende ophelderende middel. Het enzymgehalte zal zijn in het 0,5 - 3% gebied, gewoonlijk 1 - 2% en het reukstofgehalte zal 0,1 - 1%, bij voorkeur 0,2 - 0,4% bedragen.

5 De trajecten van de hoeveelheden van de verschillende korrelcomponenten in het door verstuiwing gedroogde deel van het einddetergentmengsel, wanneer weinig of geen silicaat aanwezig is, kan worden berekend op de eerder beschreven wijze. Met betrekking tot naderhand toegevoegde componenten zullen de percentages niet-ionisch detergent hetzelfde zijn als eerder vermeld, het percentage reukstof in het eindproduct zal zijn in het gebied van 0,1 - 1%, bij voorkeur 0,2 - 0,4%, het percentage enzym zal zijn van 0,5 - 3%, bij voorkeur 1 - 2%, en als
10 een gehydrateerd silicaat naderhand wordt toegevoegd zal de hoeveelheid daarvan normaliter zijn van 2 - 10%, bij voorkeur 3 - 8%, b.v. ongeveer 5%. Als een verzachtende verbinding aanwezig is in het eindproduct zal de hoeveelheid daarvan normaliter in het gebied van 3 - 12, bij
15 voorkeur 5 - 10% liggen en wanneer anionisch detergent(én) is of worden gebruikt, zal de hoeveelheid daarvan worden beperkt tot niet meer dan die van het niet-ionische detergent en het totale gewicht van anionische en niet-ionische detergents in het eindproduct zullen zijn binnen de eerder voor het niet-ionisch detergent alleen gegeven gebieden. Indien anionisch detergent wordt toegepast zal de hoeveelheid daarvan normaliter liggen in het gebied van 0,2- tot 0,8-maal het gewicht van het niet-ionische detergent. Uiteraard zullen voor het berekenen van
20 de trajecten van korrelcomponenten in het eindmengsel, behalve dat dergelijke berekeningen worden gebaseerd op het percentage niet-ionisch detergent in het eindproduct (naderhand toegevoegd), percentages van andere naderhand toegevoegde toevoegsels ook dienen te worden overwogen. Ook indien enkele naderhand toegevoegde toevoegsels geschieden met behulp van waterige oplossingen ervan, zal dit het vochtgehalte ook be-
25 invloed hebben maar dit zal gewoonlijk in het 1 - 12% gebied voor het eindproduct worden gehouden, dat soms kan worden verhoogd tot 15%.

De basiskorrels volgens de uitvinding worden door verstuiwing gedroogd uit een waterig zeepmengermengsel dat normaliter ongeveer 40
35 tot ongeveer 70 of 75% vaste stoffen bevat, bij voorkeur 50 - 65% met

de rest water, bij voorkeur gedeïoniseerd water als eerder beschreven, doch stadswater kan ook worden gebruikt. De zeepmengermengselsamenstellingstrajecten kunnen worden terugberekend uit de gewenste basiskorrel-
samenstellingsgebieden op basis van de vochtgehalten van de korrels en
5 het mengsel. Derhalve b.v. in een zeepmengermengsel dat 50% vocht moet bevatten, uit welk mengsel een basiskorrel met 5% vochtgehalte moet worden bereid (met verwaarlozing van het hydratatie water in het zeoliet) dienen de percentages van de componenten in de basiskorrel te worden vermenigvuldigd met 10/19, wat is $(100/2[100 - 5])$. Boven-
10 staande berekeningen zijn bevredigend voor componenten die bij de verstui-
vingsdrogingsbewerking niet ontleden maar het is bekend dat een deel van het bicarbonaat in carbonaat wordt veranderd bij drogen bij verhoogde temperaturen in een verstuivingstoren. Dientengevolge, de eigenschappen van de toren en de droogomstandigheden kennend, zodat de
15 mate van bicarbonaatontleding voorspelbaar is, kan men de hoeveelheid carbonaat en bicarbonaat die in het zeepmengermengsel aanwezig moet zijn berekenen. Wanneer het b.v. gewenst is een produkt te bereiden dat ongeveer 22% natriumcarbonaat en ongeveer 16% natriumbicarbonaat bevat in die gevallen waarbij ongeveer 1/3 van het bicarbonaat ont-
20 leedt tot carbonaat, in de verstuivingstoren (waardoor twee delen carbonaat uit drie delen ontleed bicarbonaat ontstaan) kan men 24% bicarbonaat en 17% carbonaat aan de zeepmenger (op droge basis) toevoeren.

Met betrekking tot de verschillende recepten en berekeningen dient te worden overwogen, dat het zeoliet in het zeepmengermengsel
25 en in de door verstuiving gedroogde basiskorrels en detergentmengsel gehydrateerd is in de mate van ongeveer 20% hydratatie water maar men erkent dat de hydratatiegraad kan variëren. Echter dient voor consistentie en voor het doel van dergelijke berekeningen een zodanige constante graad van hydratatie te worden aangenomen.

30 Het zeepmengermengsel waaruit de basiskorrels volgens de uitvinding liefst worden bereid door verstui-
vingsdroging is een dat hoofdzakelijk anorganisch is en dat gehalte aan organisch materiaal wordt gewoonlijk beperkt tot 10%, bij voorkeur tot 7% en liefst 4% op drogestof basis. Onder dergelijke organische materialen die aanwezig kunnen
35 zijn zijn citroenzuurmaterialen (citraanzuur en oplosbare citraten),

fluorescerende ophelderende middelen, polyacrylaat, kleurstoffen en pigmenten. Andere organische materialen kunnen ook aanwezig zijn waaronder hydrotrope zouten, chelateermiddelen en polyelektrolyten, maar zoals duidelijk zal zijn zal het zeepmengermengsel hoofdzakelijk uit
5 anorganische materialen en water bestaan.

Voor de polyacrylaat bevattende korrels, zonder bentoniet, zal op een 100%'s vaste stof-basis het zeepmengermengsel normaliter uit 10 - 25% natriumcarbonaat, 15 - 30% natriumbicarbonaat bestaan met de gewichtsverhouding natriumbicarbonaat/natriumcarbonaat in het gebied
10 van 0,5 - 2, 20 - 40% waterverzachend aluminiumsilicaat, 4 - 18% natriumsilicaat en 0,1 - 2% polyacrylaat. Als verwerkingshulpstoffen aanwezig zijn zullen de hoeveelheden daarvan op dezelfde basis gewoonlijk zijn van 1 - 3% magnesiumsulfaat en 0,2 - 1% natriumcitraat. Bij voorkeur zullen in dergelijke zeepmengersuspensies het gehalte aan
15 natriumpolyacrylaat zijn van 0,5 - 1,5% en wanneer verwerkingshulpstoffen en kleurmiddelen ook aanwezig zijn zullen de hoeveelheden daarvan zijn van 1,5 - 2,5% magnesiumsulfaat, 0,2 - 0,5% natriumcitraat, 0,2 - 0,4% ultramarijnblauw en 1,5 - 3% fluorescerend ophelderend middel, op een vaste stof-basis.

Het zeepmengermengsel wordt bij voorkeur bereid door achtereenvolgens toevoegen van verschillende componenten daarvan op een wijze die zal resulteren in de best mengbare, gemakkelijk verpompbare en niet bezinkende suspensie voor verstuiwingsdroging. De volgorde van toevoeging van de verschillende componenten kan worden gevarieerd afhankelijk van de omstandigheden, maar het is zeer gewenst de silicaatoplossing (als deze wordt toegevoegd) het laatst toe te voegen en indien
25 niet het laatst tenminste daarna toevoegen van enige gelering of verharding voorkomende combinaties van materialen als verwerkingshulpstoffen. Normaliter verdient het aanbeveling dat alle of nagenoeg alle toe
30 te voegen water het eerst in de zeepmenger wordt gebracht, bij voorkeur bij ongeveer de verwerkingstemperatuur waarna de verwerkinghulpstoffen (indien aanwezig) en andere ondergeschikte componenten, waaronder pigmenten en fluorescerende ophelderende middelen en polyacrylaten (indien aanwezig), worden toegevoegd gevolgd door het bentoniet (indien
35 aanwezig), zeoliet, bicarbonaat, carbonaat en silicaat (indien aanwezig).

Gewoonlijk zullen bij dergelijke toevoegingen elke component grondig worden ingemengd alvorens de volgende component wordt toegevoegd maar de toevoegingsmethoden kunnen variëren afhankelijk van de omstandigheden zodat mede toevoegingen mogelijk zijn indien dit uitvoerbaar is.

5 Soms kunnen de componenten, zoals bij silicaat, in twee of meer delen worden toegevoegd. Verschillende componenten kunnen vooraf worden gemengd alvorens te worden toegevoegd om het mengprocédé te bespoedigen. Normaliter zullen de mengsnelheid en het vermogen worden verhoogd als de materialen worden toegevoegd. B.v. kunnen lage snelheden worden
10 toegepast tot na het bijmengen van het laatste van het bentoniet of zeoliet, waarna de snelheid kan worden verhoogd tot middelmatig en daarna tot hoog, voor, gedurende en na toevoeging van alle silicaatoplossing.

De temperatuur van het waterige medium in de zeepmenger zal gewoonlijk ongeveer kamertemperatuur of hoger bedragen, normaliter in
15 het gebied van 20 - 80°C, bij voorkeur van 30 - 75°C en liefst 40 - 70°C. Verwarming van het zeepmengermengsel kan oplossen van de in water oplosbare zouten van het mengsel bevorderen en daardoor de mengbaarheid verhogen maar de verhittingsbehandeling, wanneer uitgevoerd
20 in de zeepmenger, kan de produktiesnelheden vertragen en afzetting van het mengsel bevorderen. Daarom is een voordeel van het hebben van verwerkingshulpstofmaterialen in het mengsel dat zij verzekeren dat de gewenste niet-gelerende suspensies worden verkregen bij zowel lagere als hogere temperaturen. Temperaturen hoger dan 80°C (en soms 70°C)
25 zullen gewoonlijk worden vermeden vanwege de mogelijkheid van ontleding van een of meer zeepmengermengselcomponenten, b.v. natriumbicarbonaat. Ook verhogen in enkele gevallen lage zeepmengertemperaturen de bovengrenzen van de zeepmenger vaste stof-gehalten, vermoedelijk als gevolg van het onoplosbaar worden van normaliter gelerende of afzettende
30 componenten.

Zeepmengertijden voor het verkrijgen van goede suspensies kunnen ruim variëren van 5 minuten bij kleine zeepmengers en voor suspensies van hogere vochtgehalten tot 4 uren in enkele gevallen. De mengtijden nodig om alle zeepmengermengcomponenten in hoofdzaak
35 geen tezamen te brengen in een medium kan 10 minuten bedragen maar kan

in enkele gevallen 1 uur in beslag nemen ofschoon 30 minuten een gepre-
fereerde bovengrens is. Onder verdiscontering van elke beginnengtijd
zullen normale zeepmengerperioden variëren van 15 minuten tot 2 uren,
b.v. 20 minuten tot 1 uur, maar het zeepmengermengsel dient zodanig te
5 zijn, dat het beweeglijk is, niet gegeleerd of afgezet, gedurende ten-
minste 1 uur, bij voorkeur gedurende 2 uren en liever 4 uren of langer
na voltooiing van de bereiding van het mengsel en kan zelfs beweeglijk
zijn gedurende 10 - 30 uren alvorens te worden uitgedompt naar de ver-
stuivingsstoren voor situaties waarbij andere bereidingsproblemen kunnen
10 worden ontmoet.

De gemengde suspensie met de verschillende zouten en elke ande-
re component daarvan opgelost of in deeltjesvorm, gelijkmatig daarin
verdeeld wordt overgebracht op gebruikelijke wijze in een verstuivings-
drogingstoren, die normaliter bij de zeepmenger is geplaatst. De sus-
15 pensie wordt vanaf de bodem van de zeepmenger naar een positieve ver-
plaatsingspomp gebracht, die haar onder hoge druk door verstuivings-
mondstukken aan de top van een gebruikelijke verstuivingsstoren (tegen-
stroom of gelijkstroom) perst, waarin de druppeltjes van de suspensie
door een heet drooggas vallen, gewoonlijk de verbrandingsprodukten
20 van brandstofolie of natuurlijk gas, waarin de druppeltjes worden ge-
droogd tot de gewenste absorberende korrelvorm. Gedurende het drogen
kan een deel van het bicarbonaat (vaak $1/4$ tot $1/2$, b.v. $1/3$) worden
omgezet in carbonaat, met vrijwording van kooldioxyde, dat tezamen met
het gehalte polyacrylaat dat in het te verstuivingsdrogen mengsel aan-
25 wezig kan zijn, de fysische eigenschappen van de vervaardigde korrels
kan verbeteren, zodat zij sterker absorberend worden voor vloeistoffen,
zoals vloeibaar niet-ionisch detergent, dat naderhand erop kan worden
verstoven. Echter bleken ook zeoliet en bentonietcomponenten van basis-
korrels de absorptie van vloeistof te bevorderen en het polyacrylaat
30 bevordert ook sneller drogen, waardoor het debiet van de toren wordt
verhoogd.

Na het drogen wordt het produkt gezeefd tot de gewenste grootte,
b.v. 10 - 60 of 100 U.S. Sieve Series en is gereed voor toepassing
van niet-ionisch detergent verstuiving erop, waarbij de korrels hetzij
35 warm hetzij afgekoeld zijn (tot kamertemperatuur). Echter zal het niet-

8200804

ionisch detergent gewoonlijk op een verhoogde temperatuur zijn zoals 30 - 60°C, b.v. 50°C om te verzekeren dat het vloeibaar is; echter zal het bij afkoelen tot kamertemperatuur gewenst een vaste stof zijn vaak gelijkend op een wasachtige vaste stof. Zelfs indien bij kamertempera-
5 tuur het niet-ionische detergent enigszins kleverig is maakt deze eigen- schap het eindmengsel niet slecht vloeïend omdat het detergent tot be- neden (of in) het korreloppervlak doordringt. Het niet-ionische deter- gent, aangebracht op bewegende of tuimelende korrels op bekende wijze, zoals door een nevel of als druppeltjes, is bij voorkeur een condensa-
10 tieprodukt van ethyleenoxyde en hogere vetalcohol, zoals eerder be- schreven, maar andere niet-ionische stoffen kunnen ook werkzaam zijn. Het enzympreparaat (hierin enzym genoemd, ofschoon erkend wordt dat het eveneens een dragermateriaal bevat), water bevattend silicaat en enig ander poedervormig toevoegsel dat naderhand wordt toegevoegd,
15 kan op de detergentdeeltjes worden verstoven en reukstof en elke andere vloeistof kan op een geschikt punt worden versproeid voor of na toevoe- ging van het poeder of de poeders.

De door verstuiwing gedroogde basiskorrels en de daaruit bereide detergentmengsels kunnen weinig of geen silicaat uit het zeepmenger-
20 mengsel bevatten en in een zodanig geval kan silicaat in vaste vorm naderhand worden toegevoegd. Het naderhand toegevoegde poedervormige silicaat, indien toegepast, schijnt niet met het zeoliet sterk te rea- geren, zodat zeoliet-silicaatagglomeraties die de neiging hebben zich op gewassen artikelen af te zetten worden verminderd. Ofschoon bij af-
25 wezigheid van bentoniet silicaat normaliter zou worden gebruikt van- wege zijn anti-corrosieve effecten, is niet gebleken dat de onderhavi- ge detergentmengsels aluminium voorwerpen corroderen, zelfs zonder si- licaat. Voorts beïnvloedt bentoniet de stabiliteit van het produkt niet nadelig en blijkt in feite een bijeenhouden van de korrels te bevorde-
30 ren waardoor ze bestendig worden tegen verbrijzelen en verpoederen gedurende transport en gebruik. De aanwezigheid van bentoniet en/of polyacrylaat verbetert de eigenschappen van het einddetergentmengsel significant waarbij het bentoniet hogere calciumionbindende snelheden levert en minder zeoliet wordt afgezet op gewassen weefsels. Als het
35 laagmoleculaire polyacrylaat aanwezig is, worden de korrels poreuzer en

absorberen zij beter het niet-ionische detergent in vloeibare toestand zonder dat de stortdichtheid van het produkt te zeer wordt verlaagd. Overwegend dat bentoniet een klei is en afzettings- en geleringsproblemen uit zichzelf zou kunnen veroorzaken, zijn de verlaagde afzetting van zeoliet en de afwezigheid van gelering verrassend en belangrijke
5 resultaten van de onderhavige uitvinding.

Onderstaande voorbeelden illustreren de uitvinding. Tenzij anders aangegeven zijn alle daarin vermelde temperaturen in °C en alle delen gewichtsdelen zowel in de voorbeelden als in de beschrijving.
10 Ook wanneer gewichten en gewichtsverhoudingen van zeoliet zijn gegeven zijn deze bedoeld voor het normaal gebruikte hydraat omdat gemeend wordt dat het hydratatie water van het zeoliet het zeoliet niet verlaat en geen deel wordt van het waterige oplosmedium bij de onderhavige zeepmengerbewerkingen en ook omdat iets van het in de basiskorrels en
15 de detergentmengsels aanwezige water aanwezig is als hydratatie water van het zeoliet.

Voorbeeld I

Een 4536 kg lading zeepmengermengsel voor verstuiwingsdroging tot basiskorrels volgens de uitvinding en omzetting tot een detergent-
20 mengsel wordt bereid door toevoeging aan de zeepmenger van 1832 kg gedeïoniseerd water bij een temperatuur van ongeveer 27°C waarna vervolgens en bij een lage mengsnelheid 51,3 kg watervrij magnesiumsulfaat (105,5 kg epsom-zouten kan in plaats worden gebruikt waarbij het oorspronkelijk ingebrachte water zal worden verminderd tot 1777,4 kg),
25 12,7 kg citroenzuur, 57,6 kg Tinopal 5BM Extra Conc. (CIBA-Geigy), 68 kg ultramarijnblauwpoeder, 169,6 kg Thixo-Jel No.1 (bentoniet), 914 kg Linde-gehydrateerd zeoliet 4A (20% kristallisatiewater), 636,9 kg natriumbicarbonaat en 456,3 kg natriumcarbonaat (soda-as) worden bijgemengd.

30 De mengsnelheid wordt dan verhoogd op hoog (in enkele gevallen kan zij worden verhoogd tot matige snelheid op een eerder tijdstip als het mengsel niet zo goed mengt als gewenst wordt) en 189,6 kg natrium-silicaat met de $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ verhouding van 1 : 2,4 worden bijgemengd (als 399,2 kg van een 47,5%'s waterige oplossing). Het mengen van de
35 gehele lading wordt dan gedurende ongeveer 1 uur voortgezet (sommige

8200804

gevallen kan zelfs 4 uren worden gemengd), gedurende welke tijd ongeveer 90,7 - 272,2 kg water verloren kan gaan door verdampen, welk water eventueel kan worden aangevuld. Gedurende de mengtijd is de zeepmengersuspensie continu mobiel en geleert zij niet, wordt niet vast of zet
5 niet aan. Omdat bicarbonaat ten dele ontleedt tot carbonaat gedurende de verstuiwingsdroging kunnen de hoeveelheden daarvan worden gevarieerd afhankelijk van de verstuiwingsdrogingsbewerkingskenmerken.

Beginnend na ongeveer 5 minuten nadat al de componenten van het zeepmengermengsel aanwezig zijn, wordt het mengsel uit de menger in
10 een pomp gebracht, die het met een druk van ongeveer 21 kg/cm^2 in de top van een tegenstroomsverstuivingstoren verpompt waarin de begintemperatuur op ongeveer 430°C is en de eindtemperatuur ongeveer 105°C . De verkregen in hoofdzaak anorganische basiskorrels bezitten een stortdichtheid van ongeveer $0,6 - 0,7 \text{ g/cm}^3$, een beginhechting van ongeveer
15 40%, een deeltjesgrootte in hoofdzaak tussen 10 en 100 mesh U.S. Sieve Series (zij worden gemengd op een zodanig traject) en met een gehalte fijn (door U.S. Sieve No:5) van ongeveer 15%. Het vochtgehalte van de korrels bedraagt ongeveer 7%. De basiskorrels blijken vrij-vloeiend te zijn, niet kleverig, bevredigend poreus, hechten sterk op de oppervlakken ervan en kunnen gemakkelijk belangrijke hoeveelheden vloeibare
20 niet-ionische detergent absorberen zonder bedenkelijk kleverig te worden.

Detergentprodukten worden uit de door verstuiwing gedroogde korrels vervaardigd door verstuiwen op de tuimelende korreloppervlakken
25 daarvan van een normaliter wasachtig niet-ionisch detergent, hetzij Neodol 23-6.5 of Neodol 23-7, in verwarmde vloeibare toestand in een zodanige hoeveelheid dat een eindprodukt wordt verkregen dat 20% niet-ionisch detergent bevat en proteolytisch enzym (Alcalase) wordt aangebracht in poedervorm resulterend in een 1,99%'s concentratie in het
30 produkt. De reukstof wordt op het produkt verstoven voor het verkrijgen van een 0,25%'s concentratie daarin. De verkregen detergentprodukten bezitten een stortdichtheid van ongeveer $0,7$ of $0,8 \text{ g/cm}^3$ en bevatten 27,3% zeoliet (gehydrateerd), 20,1% niet-ionisch detergent, 17,8% natriumcarbonaat (waarvan iets is verkregen door ontleding van natriumbicarbonaat),
35 12,7% natriumbicarbonaat, 5,6% natriumsilicaat, 5,45% water,

8200804

2,0% enzym, 1,7% fluorescerend heldermakend middel, 1,5% magnesiumsulfaat, 0,4% citroenzuur (in citraatvorm), 0,25% reukstof, 0,2% ultramarijnblauw, 5,0% bentoniet (Thixo-Jel). Het uit bovenstaande samenstelling bereide detergent is een uitstekend wasdetergent voor wassen
5 onder zware omstandigheden en is bijzonder geschikt voor het wassen van huishoudwas in een automatische wasmachine. Het is fysisch en esthetisch van voordeel en attractief dat het niet stuift en bijzonder vrij-vloeiend is waardoor het in nauwhalzige glazen en kunststof flessen kan worden verpakt waaruit het gemakkelijk voor afgifte stroomt.

10 De detergentmengsels volgens de uitvinding die bentoniet bevatten als beschreven, bezitten een significant verbeterd calciumionbindende snelheid maar wat belangrijker is laten zij minder residu op gewassen goederen achter (in een automatische wasmachine bij gebruikelijke concentraties voor zodanig produkt en bij normale wastemperaturen) dan soortgelijke
15 samenstellingen die geen bentoniet bevatten. Dit verschil is meer geprononceerd als het waswater een grote hardheid heeft, b.v. 200 dpm als calciumcarbonaat, het water koud is en een zachte spoelcyclus wordt toegepast.

Bij een controleproef worden basiskorrels vervaardigd waarin
20 het bentoniet wordt weggelaten uit het zeepmengermengsel, en wordt vervangen door gelijke gewichtshoeveelheden natriumcarbonaat en natriumbicarbonaat waarbij het totaal van de toegevoegde materialen het gewicht van het vervangen bentoniet evenaart. Het zeepmengermengsel wordt door verstuiwing gedroogd en omgezet in een detergentmengsel op dezelfde
25 wijze als voor de bereiding van het uitgevonden detergentmengsel. Een dergelijk controleprodukt resulteert ofschoon geschikt als detergent, in meer afgezet residu op gewassen goederen dan bij het experimentele produkt volgens de uitvinding en bezit een lager calciumbindend vermogen. Wanneer evenzo het gehalte aan silicaat in de controlekorrels
30 wordt verhoogd tot 10,7% waarbij de natriumcarbonaat- en natriumbicarbonaatconcentraties worden verlaagd om de silicaattoename te compenseren, is de residuafzetting even slecht als bij de controle.

Volgens normale werkwijzen kunnen zeepmengermengsels snel worden bereid en even snel uit de zeepmenger worden geledigd soms in een
35 tijdsperiode van 5 minuten en uit de zeepmenger worden gepompt in

slechts 10 minuten. Echter is het vaak van belang dat de onderhavige mengsels in staat zijn tenminste 1 uur in de zeepmenger te blijven zonder te geleren of vast te worden omdat soms stagneringen van deze tijdsperioden bij technische produktie worden ontmoet. Het beschreven
5 zeepmengermengsel kan 4 uren worden gehandhaafd en vaak aanzienlijk langer zonder te geleren of vast te worden, wat thans ten dele wordt toegeschreven aan het gehalte aan magnesiumsulfaat en citroenzuur als verwerkingshulpstoffen daarin. Echter kunnen andere verwerkingshulpstoffen bedoeld voor het voorkomen van geleren en bezinken van de zeep-
10 mengermengsels worden gesubstitueerd en onder enkele omstandigheden kunnen de hoeveelheden daarvan worden verlaagd en een of beide kunnen worden weggelaten. Evenzo kunnen andere ondergeschikte componenten van het zeepmengermengsel, zoals het fluorescerende heldermakende middel en pigment, daaruit worden weggelaten en enzym en reukstof kun-
15 nen uit het eindprodukt worden weggelaten ofschoon het zeer sterk de voorkeur verdient dat alle materialen aanwezig zijn. De zeepmengermengseltemperatuur kan worden gewijzigd b.v. door verhoging tot 52°C en de hoeveelheden van de verschillende componenten kunnen worden gewijzigd +10%, +20% en +30% waarbij men nog binnen de eerder gegeven tra-
20 jecten blijft en verwerkbare zeepmengermengsels die de gewenste korrels geven en detergentmengsels zullen worden verkregen.

In plaats van het gebruik van watervrij magnesiumsulfaat kan een gelijkwaardige hoeveelheid epsom-zouten worden gesubstitueerd en verschillende andere componenten kunnen worden toegevoegd als wateri-
25 ge oplossingen, mits de hoeveelheden vocht die met hen worden toegevoegd, op dat toegevoegd aan de zeepmenger in mindering worden gebracht. Andere volgorden van toevoeging kunnen worden toegepast maar gewoonlijk zal het gewenst zijn dat de verwerkingshulpstoffen vroeg bij de vervaardigingswerkwijze worden toegevoegd en het silicaat het
30 laatst of tegen het eind daarvan wordt toegevoegd. Voor het gebruik van zeoliet 4A, kunnen zeolieten X en Y worden gesubstitueerd zoals andere typen zeoliet A. Ofschoon het voorkeur verdient het gehydrateerde zeoliet 4A van dit voorbeeld te gebruiken zijn verschillende graden van hydratatie van het zeoliet aanvaardbaar en in sommige gevallen
35 kunnen nagenoeg water vrije kristallijne zeolieten of amorf zeolieten

worden gebruikt. Variëren van de hoeveelheid bentoniet binnen het vermelde traject tot 3% en 10% b.v., levert nog bruikbare produkten maar die welke grotere hoeveelheden bentoniet bevatten zullen gewoonlijk doelmatiger zijn bij het voorkomen van zeolietafzetting op wasgoed.

5 Echter is de technisch toegepaste hoeveelheid afhankelijk van een aantal factoren en zal deze normaliter een evenwicht zijn tussen de gewenste vermindering van zeolietresidu en de gewenste buildergraad en andere functionele effecten van andere detergentmengselcomponenten.

Voorbeeld II

10 Een produkt zoals dat van voorbeeld I wordt bereid maar met toevoeging van laagmoleculair polyacrylaat (molecuulgewicht = 1.000 - 2.000) in het zeepmengermengsel toegevoegd vroeg bij de produktie ervan, vóór het bentoniet, ter verkrijging van een vergelijkbaar produkt bevattend 1% polyacrylaat (Alcosperse 107D). De enige wijziging in samenstelling
15 om de toevoeging van het polyacrylaat te compenseren, is een afname in het natriumbicarbonaatgehalte in het zeepmengermengsel met een gelijk gewicht. Voorts wordt de lading kleiner gemaakt onder toepassing van een proeffabriekzeepmenger. De basiskorrels die door de verstuvingsdroging worden geleverd, welke op dezelfde wijze wordt uitgevoerd als
20 eerder beschreven in voorbeeld I, worden omgezet in een einddetergentprodukt van hetzelfde type als in voorbeeld I met uitzondering van de toevoeging van het polyacrylaat. Het mengsel wordt beproefd en de eigenschappen ervan worden geobserveerd. Het bleek een uitstekend vrijvloeïend detergent te zijn met minder zeolietresidu op gewassen wasgoed dan controles van de typen vermeld in voorbeeld I. Voorts verbetert de aanwezigheid van het Alcosperse de absorptie-eigenschappen van de vervaardigde korrels merkbaar zodat zij gemakkelijker vloeibaar
25 niet-ionisch detergent absorberen, dat van het geëthoxylerde alcoholtype of andere in de beschrijving vermelde typen kan zijn. Toch worden de stortdichtheden van de korrels en van het produkt niet aanzienlijk
30 verlaagd wat van betekenis is voor het bereiden van een geconcentreerd deeltjesvormig detergent met betrekkelijk hoge stortdichtheid. Waargenomen is dat wanneer het beschreven polyacrylaat aanwezig is in het zeepmengermengsel betere verstuvingsdrogingseigenschappen worden verkregen en minder materiaal verloren gaat door afzetting op de verstui-
35

8200804

vingstorenwanden, welke verwerkingsvoordelen van belang zijn voor het versnellen van de technische produktie en bij het vermijden van afval en het opwerken van minder-kwaliteitsmateriaal.

5 Zoals in voorbeeld I kunnen de hoeveelheden van de componenten in dit voorbeeld ook worden gevarieerd binnen de in de beschrijving aangegeven grenzen voor het verkrijgen van basiskorrels en detergentmengsels met verbeterde eigenschappen. Ofschoon blijkt dat ongeveer 1% van het beschreven polyacrylaat een optimale hoeveelheid is voor gebruik in de detergentmengsels, zullen 0,1 - 2% daarvan goede effecten
10 hebben waarbij bij gebruik van grotere hoeveelheden grotere poreusheidsverbetering van de korrels wordt verkregen. Zo zijn in plaats van 1%, 0,5 en 1,5% ook gewenste hoeveelheden van het polyacrylaat. In enkele gevallen kan het gewenst zijn polyacrylaten met hogere molecuulgewichten binnen de gegeven grenzen, b.v. 4000 - 5000 te gebruiken maar
15 in de meeste gevallen zal aan het kleinere deel van het gebied de voorkeur worden gegeven. Zoals in voorbeeld I kunnen in enkele gevallen verwerkingshulpstoffen, reukstof, enzym, fluorescerende heldermakende middelen en pigment worden weggelaten of worden gewijzigd, maar in al die omstandigheden zullen het vermelde zeoliet, carbonaat, bicarbonaat,
20 silicaat en bentoniet, tezamen met polyacrylaat aanwezig zijn in de vermelde hoeveelheden in de basiskorrels en niet-ionisch detergent zal ook aanwezig zijn in het einddetergentmengsel dat zoals de andere van het niet-fosfaattype is.

Voorbeeld III

25 Onder toepassing van proeffabriekinstallaties worden detergentbasiskorrels bereid bevattend 23,37% natriumcarbonaat, 16,60% natriumbicarbonaat, 34,74% zeoliet 4A, 13,64% natriumsilicaat ($\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ verhouding van 1 : 2,4), 0,26% ultramarijnblauw, 2,20% Tinopal 5BM Extra Conc. (CIBA Geigy), 1,95% magnesiumsulfaat, 0,32% citroenzuur
30 (aanwezig als natriumcitraat), 1,29% natriumpolyacrylaat met molecuulgewicht in het gebied van 1000 - 2000 (Alcosperse 107D) en 5,64% vocht. Een dergelijk produkt wordt bereid door verstuiwingsdroging van een proeffabriekzeepmengerlading bevattend 50% vaste stoffen en 50% water waaronder water toegevoegd met de waterige silicaatoplossing, met het
35 polyacrylaat (als wanneer een waterige oplossing daarvan zoals

Alcosperse 107 wordt toegepast) en met epsom-zouten indien gebruikt. De andere vaste componenten omvatten de andere 50% van het zeepmengermengsel en zijn aanwezig in dezelfde onderlinge hoeveelheden als vermeld met betrekking tot de basiskorrels met uitzondering van het natriumcarbonaat en natriumbicarbonaat in welke gevallen een/derde ontleding van het bicarbonaat tot carbonaat aannemend 24,90 dln natriumbicarbonaat (evenredig) en 17,84 dln natriumcarbonaat (evenredig) worden toegepast. Het in de zeepmenger gebrachte water is gedeïoniseerd water en bevindt zich op een temperatuur van 27°C. Het beladen magnesiumsulfaat is watervrij, ofschoon een gelijkwaardige hoeveelheid epsomzouten in plaats daarvan kan worden gebruikt. Na toevoeging van het water worden het magnesiumsulfaat, citroenzuur, Tinopal 5BM Extra Conc., ultramarijnblauwpoeder en Alcosperse 107D aan de zeepmenger toegevoegd, waarbij de menger op betrekkelijk kleine snelheid staat waarna het Linde-gehydrateerd zeoliet 4A (20% kristallisatiewater), natriumbicarbonaat en natriumcarbonaat kunnen worden toegevoegd waarbij de menger op langzame of matige snelheid staat. De mengsnelheid wordt dan verhoogd tot hoog en het natriumsilicaat wordt toegevoegd als een 47,5% waterige oplossing. Het mengen van de gehele lading wordt dan voortgezet gedurende ongeveer 1 uur (in sommige gevallen kan zelfs 4 uren worden gemengd), gedurende welke tijd een belangrijke hoeveelheid water, soms 2 - 6% door verdamping kan verloren gaan. Dergelijk water kan eventueel worden aangevuld. Gedurende de mengtijd is de zeepmengersuspensie continu mobiel, geleert zij, bezinkt zij of koekt zij niet samen.

Omdat de ontleding van bicarbonaat kan variëren afhankelijk van de verstuiwingsdrogingsomstandigheden, kunnen de beladen hoeveelheden bicarbonaat en carbonaat ook overeenkomstig worden gevarieerd om het gewenste basiskorrelmengsel te verkrijgen.

Beginnend ongeveer 5 minuten nadat al de componenten van het zeepmengermengsel aanwezig zijn, wordt het mengsel geleid van de zeepmenger naar een pomp, welke het verpompt met een druk die wordt gehandhaafd op ongeveer 21 kg/cm² in de top van een tegenstroomsverstuivingstoren, waarin de begintemperatuur ongeveer 430°C is en de eindtemperatuur ongeveer 105°C. De in hoofdzaak anorganische basiskorrels die worden verkregen, bezitten een stortdichtheid van ongeveer 0,6 -

0,7 g/cm³, een geringe hechting, hebben een deeltjesgroottegebied in hoofdzaak tussen 10 en 100 mesh U.S. Sieve Series (ze worden gezeefd op dit gebied) en bevatten geen bezwaarlijke hoeveelheid fijn materiaal. Het vochtgehalte van de korrels bedraagt ongeveer 5,6%. De basiskorrels
5 blijken vrij-vloeiend, niet kleverig, bevredigend poreus en toch de gewenste fysische sterkte te hebben en zijn in staat tot het gemakkelijk absorberen van verhoogde hoeveelheden b.v. 2 - 5% meer, vloeibaar niet-ionisch detergent dat erop wordt verstoven zonder dat zij bedenkelijk kleverig worden.

10 Behoudens de gewenste eigenschappen van de bereide basiskorrels wordt opgemerkt, dat de ophoping van produkt op de binnenwanden van de verstuiwingstoren minder is, vaak ongeveer 20 - 50% minder, dan wanneer het polyacrylaat niet in de samenstelling aanwezig is. Het debiet van de toren is verhoogd en het blijkt dat het gehalte fijn materiaal
15 van het produkt is afgenomen. De vermindering van ophoping en van de produktie van fijn materiaal resulteert in een belangrijk lagere hoeveelheid vereiste recirculatie.

Detergentprodukten worden uit de door verstuiwingsdroging verkregen korrels vervaardigd door op de tuimelende korreloppervlakken daarvan een normaliter wasachtig niet-ionisch detergent te verstuiwen hetzij Neodol 23-6,5 hetzij Neodol 23-7 in verwarmde vloeibare toestand, in zodanige hoeveelheid dat een eindprodukt ontstaat dat 20,7% niet-ionisch detergent bevat, en proteolytische enzyme (Alcalase) wordt
20 aangebracht in poedervorm ter verkrijging van een 1,32%'s concentratie in het produkt. Reukstof wordt op het produkt versproeid voor het verkrijgen van de 0,25%'s concentratie daarin. De verkregen detergentprodukten bezitten een stordichtheid van ongeveer 0,7 g/cm³ en bevatten
25 27,0% zeoliet (hydraat), 20,7% niet-ionisch detergent, 18,17% natriumcarbonaat (waarvan iets is gevormd door ontleding van natriumbicarbonaat), 12,9% natriumbicarbonaat, 10,6% natriumsilicaat, 4,39% vocht, 1,32% enzym, 1,71% fluorescerend heldermakend middel, 1,51% magnesiumsulfaat, 0,25% citroenzuur (in citraatvorm), 0,25% reukstof, 0,2% ultramarijnblauw en 1,0% natriumpolyacrylaat. Het uit een dergelijk mengsel verkregen detergent is een uitstekende wasdetergent voor zware om-
30 standigheden en is bijzonder geschikt voor het wassen van de huishoud-

8200804

was in een automatische wasmachine. Het is fysische en esthetisch voordelig en attractief dat het niet stuiwend is en zeer sterk vrijvloeiend waardoor het in nauwhalzige glazen en kunststof flessen kan worden verpakt waaruit het gemakkelijk vloeit voor afgifte. Bij vergelijkende proeven tegen soortgelijke mengsels die geen polyacrylaat bevatten, blijken de mengsels volgens de uitvinding vlekken en vuil beter te verwijderen wanneer beproefd op verschillende soorten vuil en vlekken op een grote verscheidenheid van beproevingsweefsels waaronder katoen, polyesterkatoenmengsels, polyesters en andere synthetische materialen. Met betrekking tot het verwijderen van vlekken is vaak gevonden dat de polyacrylaten vaak sterker werkzaam zijn tegen vlekken dan grotere hoeveelheden duurere enzymen, die vaak specifiek zijn voor het verwijderen van vlekken en daarom niet even doelmatig zijn tegen combinaties van vlekken aangetroffen in vele wasladingen. Mengsels volgens de uitvinding die het polyacrylaat bevatten, vertonen ook uitstekende anti-herafzettingseffecten waardoor vuil worden van de was door herafzetting van verwijderd vuil wordt voorkomen.

De bereidingswerkwijzen kunnen zijn als die beschreven in voorbeeld I en verschillende verwerkingshulpstoffen en toevoegsels kunnen worden gebruikt als in dat voorbeeld vermeld. Ook kunnen bepaalde toevoegsels worden weggelaten als vermeld in voorbeeld I. De zeepmengertemperatuur kan worden gewijzigd zoals door verhoging tot 52°C, en de hoeveelheden van de verschillende componenten kunnen worden gevarieerd +10%, +20%, +30%, terwijl zij nog binnen de eerder gegeven grenzen blijven, en werkzame zeepmengermengsels resulterend in de gewenste korrel en detergentmengsels zullen worden verkregen. Verschillende verbindingen kunnen worden toegevoegd als waterige oplossingen, mits de ermee toegevoegde hoeveelheden vocht op de hoeveelheid in het zeepmengerrecept in mindering worden gebracht. Andere volgorden van toevoeging kunnen worden toegepast. In plaats van zeoliet 4A, kunnen de zeolieten X en Y worden gesubstitueerd, evenals andere typen zeoliet A. Ofschoon het voorkeur verdient het gehydrateerde zeoliet 4A van dit voorbeeld te gebruiken, zijn verschillende hydratatiegraden van het zeoliet aanvaardbaar en in bepaalde gevallen kunnen nagenoeg water vrije kristallijne zeolieten of amorfe zeolieten worden gebruikt.

Wijzigen van de hoeveelheid polyacrylaat binnen het gegeven gebied tot 1,0 en 1,7% in de basiskorrels, resulteert b.v. nog in bruikbare produkten maar die welke grotere hoeveelheden van het natriumpolyacrylaat bevatten, zullen gewoonlijk werkzamer zijn bij het reinigen, absorberen van niet-ionisch detergent en het bevorderen van een verbeterde toerenverwerking. Het is gewoonlijk niet gewenst meer dan ongeveer 2% van het polyacrylaat te gebruiken omdat de werkzaamheid ervan bij hogere concentraties afneemt en de verkregen voordelen niet economisch gewenst zijn.

10 Voorbeeld IV

Een produkt zoals dat van voorbeeld III wordt bereid doch met gebruik van Alcosperse 107, een natriumpolyacrylaatoplossing waarin het polyacrylaat een molecuulgewicht heeft van ongeveer 1000 of 1000 - 2000 en dat een heldere amberkleurige vloeistof is met 30% vaste stof-
15 gehalte. De gebruikte hoeveelheid Alcosperse 107 is gelijkwaardig in vaste stof-gehalte met het Alcosperse 107D, toegepast in voorbeeld I. In plaats van Alcosperse 107 kunnen evenredige hoeveelheden op een vaste stof-basis van Alcosperses 104 (25% vaste stof) en 149 (40% vaste stof-gehalte) worden gesubstitueerd maar de resultaten met het 107-type
20 produkt zijn beter en daarom wordt het Alcosperse 107 geprefereerd. Geen andere belangrijke wijzigingen worden aangebracht in de samenstelling vergeleken met voorbeeld III noch in de behandelingsmethode.

De basiskorrels afkomstig van de verstuiwingsdroging van het zeepmengermengsel, worden omgezet volgens de methode beschreven in
25 het eindprodukt onder toepassing van Neodol 23-6,5 als het niet-ionische detergent. Het bereide produkt, wanneer Alcosperse 107 wordt toegepast, is een uitstekend niet-fosfaatdetergent, geschikt als een van builder voorzien wasdetergent voor zware omstandigheden, dat doelmatig is tegen een groot aantal vlekken, waaronder vloeibare cosmetische "make-up" en synthetisch sebum (Spangler type). Een uit tien leden
30 bestaand beproevingspaneel verkiest een dergelijk produkt ook duidelijk boven een vergelijkbaar produkt waaruit het Alcosperse 107 is weggelaten. Op gelijksoortige wijze wordt deze voorkeur aangegeven door instrumentele bepalingen van gewassen materialen. De beschreven proeven
35 worden uitgevoerd op katoen, dacronkatoen, en nylon weefsels, en de

8200804

beproevingssomstandigheden omvatten machinewassen in 150 dpm hardheid water met een detergentmengselconcentratie van 0,07 gew.% en met een watertemperatuur van 49°C.

Dezelfde verwerkingsvoordelen, vermeld in voorbeeld III, worden
5 waargenomen waaronder uitstekende dispergering van materialen in de
zeepmenger en schoon verstuiiven van het produkt. De basiskorrels zijn
van een meetbaar grotere poreusheid dan controlekorrels (minus poly-
acrylaat). Echter is het stortgewicht niet meer dan enkele procenten,
b.v. 3% verlaagd, wat van belang is voor dergelijke geconcentreerde
10 produkten. Soortgelijke resultaten worden verkregen door variëren van
de samenstellingsgehalten van de verschillende andere essentiële com-
ponenten $\pm 15\%$ en $\pm 30\%$, waarbij de hoeveelheden binnen de voorgeschre-
ven grenzen blijven. Ook zijn dergelijke resultaten verkrijgbaar wan-
neer andere zeolieten A worden toegepast met verschillende hydratatie-
15 graden b.v. 15 en 22%, en als polyacrylaten binnen het molecuulgewicht-
gebied van 1000 - 5000 worden toegepast. Bij voorkeur zijn die poly-
acrylaten met natrium geneutraliseerd, geheel of tenminste voor onge-
veer 50% maar minder geneutraliseerde kunnen worden toegepast.

Soortgelijke resultaten als hier gerapporteerd, kunnen ook wor-
20 den verkregen wanneer fluorescerende ophelderende middelen, reukstof,
enzyme en verwerkingshulpstoffen (citroenzuur, magnesiumsulfaat) wor-
den weggelaten maar in die gevallen dient men ervoor te zorgen, dat
de verstuiivingsdroging wordt uitgevoerd spoedig na bereiding van het
zeepmengermengsel zodat dit mengsel zich niet in de zeepmenger afzet.
25 Ook zullen zoals duidelijk is, de afzonderlijke bijdragen van de wegge-
laten materialen verloren gaan maar het produkt zal nog steeds een
goede wasdetergent zijn als beschreven, het zeepmengermengsel zal goed
gedispergeerd zijn en kan gemakkelijk worden gedroogd en de basiskor-
rels zullen een verbeterde poreusheid hebben.

30 Voorbeeld V

Een 4536 kg lading zeepmengermengsel voor verstuiivingsdroging
van basiskorrels volgens de uitvinding die geen in water oplosbaar si-
licaat bevatten, wordt bereid door toevoeging aan een zeepmenger van
2132 kg gedeïoniseerd water bij een temperatuur van ongeveer 27°C en
35 vervolgens en aanvankelijk met lage mengsnelheid in de zeepmenger het

5 toevoegen van 47,2 kg Tinopal 5BM Extra Conc. (CIBA-Geigy), 5,9 kg
ultramarijnblauwpoeder, 3,2 kg natriumpolyacrylaat (Alcosperse 107D),
957,5 kg Linde-gehydrateerd zeoliet 4A (20%'s kristallisatiewater),
283,5 kg Thixo-Jel No.1 (bentoniet), 714,4 kg natriumbicarbonaat (in-
10 dustriële kwaliteit), 351,1 kg natriumcarbonaat (natuurlijke soda-as)
en 41,3 kg titaandioxyde (Anataas). Gedurende het mengen van de ver-
schillende componenten wordt de mengsnelheid verhoogd tot matig en ten-
slotte tot hoog en nadat alle bestanddelen zijn toegevoegd, wat onge-
veer 15 minuten in beslag neemt, wordt het mengen nog ongeveer 1 uur
15 voortgezet (in bepaalde gevallen kan zelfs 4 uren worden gemengd),
gedurende welke tijd iets van het aanwezige water, b.v. ongeveer 90,7 -
272,2 kg verloren kan gaan door verdamping en eventueel kan worden aan-
gevuld. Tijdens het mengen is de zeepmengersuspensie continu beweeg-
lijk en geleert zij niet, noch bezinkt zij of koekt samen. Daar bicar-
bonaat ten dele tot carbonaat ontleeft gedurende het verstuiwingsdro-
gen, kunnen de hoeveelheden bicarbonaat en carbonaat in de zeepmenger-
samenstelling worden gevarieerd afhankelijk van de werkwijzekarakteris-
tiek van de verstuiwingsstoren.

20 Beginnend ongeveer 5 minuten nadat al de componenten van het
zeepmengersmengsel aanwezig zijn, wordt het mengsel met behulp van een
pomp onder een druk van ongeveer 21 kg/cm² in de top van een tegen-
stroomverstuiwingskolom gepompt waarin de begintemperatuur ongeveer
430°C bedraagt en de eindtemperatuur ongeveer 105°C. De verkregen in
25 hoofdzak anorganische basiskorrels bezitten een stortdichtheid van
ongeveer 0,6 - 0,7 g/cm³, een aanvankelijke hechting kleiner dan 10%,
en hebben een deeltjesgroottegebied in hoofdzak tussen 10 en 60 mesh,
U.S. Sieve Series (zij worden gezeefd op een dergelijk traject) en een
fijnkarakteristiek (door U.S. Sieve No.50) van ongeveer 15%. Het vocht-
gehalte van de korrels ligt in het gebied van 1 - 10%. De basiskorrels
30 bleken vrij-vloeiend te zijn (80%'s stroomsnelheid), niet kleverig,
bevredigend poreus en toch stevig op de oppervlakken ervan en zijn in
staat tot het gemakkelijk absorberen van belangrijke hoeveelheden
vloeibare niet-ionische detergent zonder bezwaarlijk kleverig te wor-
den.

35 Detergentprodukten worden bereid uit de door verstuiwing ge-

droogde korrels door verstuiwen op de tuimelende korreloppervlakken daarvan van een normaliter wasachtig niet-ionisch detergent. Neodol 23-6.5 wordt gebruikt, maar Neodol 23-7 of Neodol 25-7 kan dit vervangen. Het niet-ionische detergent is in verwarmde vloeibare toestand
5 (bij een temperatuur van ongeveer 45°C). De opgesproeiide hoeveelheid is zodanig, dat een eindprodukt wordt verkregen dat ongeveer 20% niet-ionisch detergent bevat. Proteolytisch enzym (Alcalase) wordt in poedervorm aangebracht, resulterend in een ongeveer 1,5%'s concentratie in het produkt en reukstof wordt op het produkt versproeid ter verkrijging van een 0,25%'s concentratie daarin. De verkregen detergentmengsels bezitten een stortdichtheid van ongeveer 0,7 - 0,8 g/cm³ en bevatten 32,45% zeoliet (gehydrateerd), 19,7% van het niet-ionische detergent, 18,5% natriumcarbonaat (waarvan iets was verkregen door ontleding van natriumbicarbonaat), 13,5% natriumbicarbonaat, 1,3% vrij water, 1,4% enzyme, 1,6% fluorescerend heldermakend middel, 0,25% reukstof, 0,2% ultramarijnblauw, 9,6% bentoniet (Thixo-Jel), 0,1% natriumpolyacrylaat en 1,4% titaandioxyde. Het met bovenstaande samenstelling bereide detergent is een uitstekend wasdetergent voor zware omstandigheden geschikt voor het wassen van de huishoudwas in automatische wasmachines. Het is niet-stuivend en bijzonder sterk vrij-vloeïend. Detergentmengsels als die van dit voorbeeld, die bentoniet bevatten als beschreven; blijken een aanzienlijk verbeterd calciumion-bindend vermogen te hebben maar wat belangrijker is, laten zij minder zeolietresidu af op gewassen wasgoed in een automatische wasmachine, in het bijzonder
20 wanneer dergelijke was aan de lijn wordt gedroogd, als soortgelijke mengsels die minder bentoniet bevatten en met natriumsilicaat in de door verstuiwing gedroogde basiskorrels. Dit verschil wordt versterkt als het waswater een hoge hardheid bezit van b.v. 200 dpm, als calciumcarbonaat, het waswater koud is en een zachte roercyclus wordt toegepast.
30

Bereidingswijzen, met variaties, zoals zijn beschreven in voorbeeld I kunnen worden gevolgd en bepaalde toevoegsels kunnen worden weggelaten als daarin vermeld. De hoeveelheden van de verschillende componenten kunnen worden gevarieerd +10%, +20% en +30%, terwijl men binnen de eerder aangegeven gebieden handhaaft, terwijl verwerkbare zeep-
35

8200804

mengermengsels worden verkregen resulterend in de gewenste korrels en detergentmengsels. De vaste stof-gehalten van de zeepmengermengsels kunnen worden gevarieerd over het vermelde gebied b.v. tot 45% en 65% terwijl een goede menging en verstuvingsdroging worden verkregen. In
5 plaats van het gebruik van zeoliet 4A, kunnen de zeolieten X en Y worden gesubstitueerd zoals andere typen zeoliet A. Ofschoon het voorkeur verdient het gehydrateerde zeoliet 4A van dit voorbeeld te gebruiken, zijn verschillende hydratatiegraden van het zeoliet aanvaardbaar en in bepaalde gevallen kunnen nagenoeg water vrije kristallijne zeolieten of amorfe zeolieten worden toegepast. Bij wijzigen van de hoeveelheid bentoniet binnen het gegeven gebied, b.v. tot 10 en 17%, worden
10 nog nuttige produkten verkregen maar die welke de grotere hoeveelheden bentoniet bevatten zullen gewoonlijk doelmatiger zijn bij het voorkomen van zeolietafzetting op wasgoed.

15 De verbetering opgemerkt bij de weinig oplosbare silicaat- of niet-silicaatdetergentmengsels volgens de uitvinding, die minder residu op gewassen wasgoed afzetten, wordt bevestigd door het beproeven van het beschreven produkt tegen een controleprodukt van in hoofdzaak dezelfde samenstelling waarin geen bentoniet aanwezig is en dat ongeveer 8% natriumsilicaat bevat. Bij een dergelijke evaluering wordt
20 een wasmachine van het Whirlpool Suds Save model gebruikt, bij wasperiodes van 8 minuten bij een lichte wascyclus. De detergentmengselconcentratie is 0,06%, het waswater is van gemengde calcium- en magnesiumhardheid met een totaal van 200 dpm hardheid, als calciumcarbonaat, en de temperatuur van het water bedraagt 24°C. De gewassen voorwerpen
25 zijn: 100% katoen; 100% polyester; 85% acetaat en 15% nylon; en 65% polyester en 35% katoen. De was wordt geobserveerd in natte toestand en na drogen aan de lijn. In geen van deze gevallen wordt een residu waargenomen. Als het detergentmengsel met de controlesamenstelling
30 wordt beproefd wordt op alle proefstukken matige residu-afzetting waargenomen.

De resultaten van de bovenbeschreven praktische afzettingsproef worden geverifieerd door het wegen van residu afgezet op een denim beproevingsmateriaal. Bij een zodanige proef wordt het detergentmengsel volgens de uitvinding gefiltreerd door een monster denim materiaal,
35

8200804

waarbij het detergent in oplossing-suspensie is bij 0,12%'s concentra-
tie in 200 dpm (als CaCO_3) hardheid water bij 24°C . Het gewicht van
het op het doek afgezette residu wordt genoteerd en vergeleken met
dat van een controleproef. Bij een dergelijke proef bedraagt de hoe-
5 veelheid residu vergeleken met de controle ongeveer 75%, wat als een
belangrijke verbetering wordt beschouwd.

De hechtproef, die eerder is genoemd, die de kleverigheid van
detergentprodukten meet, is een waarbij 10 g basiskorrels (of in enkele
gevallen detergentmengsel) op gelijkmatige wijze tussen twee horloge-
10 glazen worden gebracht, welke beide een diameter van ongeveer 23 cm
hebben met een gewicht van 500 g bovenop het bovenste horlogeglas
(beide horlogeglazen hebben de concave zijde naar boven). Nadat het
samenstel ongeveer 5 minuten heeft gestaan worden het gewicht en het
bovenste horlogeglas verwijderd en het bodemhorlogeglas omgekeerd
15 waarna het produkt dat aan een dergelijk horlogeglas blijft kleven
wordt gewogen. Het percentage hechting is het aantal grammen produkt
dat op een dergelijk horlogeglas achterblijft gedeeld door 10 en ver-
menigvuldigd met 100.

De stromingsindex is die resulterend van een stromingsproef
20 waarbij de volumetrische stromingssnelheden van basiskorrels (en in
enkele gevallen eindprodukt) en gestandaardiseerd Ottawa-zand (-20
+60, U.S. Sieve Series) vergeleken door het bepalen van de tijden die
noddig zijn voor het volledig ledigen van een 1,9 liter metselaarskruim
via een gat van 2,2 cm diameter in een mondstuk bevestigd aan de kap
25 daarvan. De index is de tijd voor de zandstroming gedeeld door de
tijd voor de proef uitgedrukt als percentage.

Voorbeeld VI

De proef van voorbeeld V wordt herhaald op verkleinde schaal
zonder dat het polyacrylaat aanwezig is in het zeepmengermengsel. De
30 doorgangssnelheid door de verstuiwingstoren wordt sterk verminderd en
het vermogen van de basiskorrels niet-ionisch detergent te absorberen
is ook minder (of het bereide produkt is iets kleveriger als dezelfde
hoeveelheid niet-ionisch detergent wordt aangebracht). Echter bevriest
het zeepmengermengsel in de zeepmenger niet, de basiskorrels kunnen
35 worden vervaardigd door verstuiwingsdroging en het verkregen detergent-

mengsel, ofschoon lager in niet-ionisch detergentgehalte, b.v. 17% niet-ionisch detergent, voor het handhaven van stroombaarheid en niet kleverige eigenschappen, is nog een bruikbaar produkt met bevredigende stromingseigenschappen.

5 Voorbeeld VII

De methode beschreven in voorbeeld V wordt herhaald waarbij 2% natriumsilicaat met $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ verhouding van 1 : 2,4 wordt toegevoegd aan de zeepmenger als een 47,5%'s vaste stof bevattende waterige oplossing. Het bereide produkt geleert niet in de zeepmenger bij normale bereidingsmethoden, maar het is wenselijk magnesiumsulfaat en
10 citroenzuur als verwerkingshulpstoffen toe te passen om gelering of bevrozing te voorkomen wanneer de verblijfstijd groter is dan normaal. Ook laat het bereide detergentmengsel meer residu achter op gewassen wasgoed wat beter waarneembaar is als de kleuren van dergelijk wasgoed
15 donker zijn.

Voorbeeld VIII

De proef van voorbeeld V wordt herhaald waarbij 5%'s gehydrateerd natriumsilicaatpoeder (Britesil) naderhand wordt toegevoegd tezamen met het enzymepoeder. Dergelijk naderhand toegevoegd silicaat
20 blijkt de zeolietafzetting op gewassen wasgoed niet aanmerkelijk negatief te beïnvloeden en bevordert het voorkomen van corrosie ten opzichte van aluminium wasmachinedelen en bevordert waterverzachting en detergentvorming.

Voorbeeld IX

De werkwijze van voorbeeld V wordt herhaald waarbij slechts water, zeoliet, bentoniet, natriumcarbonaat, natriumbicarbonaat en natriumpolyacrylaat aanwezig zijn in het zeepmengermengsel en in de basiskorrels en met slechts niet-ionisch detergent dat naderhand daaraan wordt toegevoegd. Het verkregen produkt heeft bevredigende reinigende
30 eigenschappen maar is niet commercieel aanvaardbaar vanwege esthetische redenen omdat de reukstof erin ontbreekt. Ook reinigt het niet zo goed als gevolg van de afwezigheid van enzyme en bezit het niet de blauwende en ophelderende effecten die het ultramarijnblauw en het fluorescerende materiaal aan de andere samenstellingen verlenen.

C o n c l u s i e s :

=====

1. Vrij-vloeiende, door verstuiwing gedroogde basiskorrels, geschikt door het aanbrengen van niet-ionisch detergent daarop, voor de bereiding van deeltjesvormige builder bevattende synthetische niet-ionische organische detergentprodukten, die als gevolg van de aanwezigheid van het bentoniet daarin, geringere hoeveelheden afzetting, na spoelen, op met een zodanig produkt gewassen weefsels vergeleken met weefsels gewassen met zodanige produkten, waaruit het bentoniet is weggelaten, achterlaten, omvattend per gewicht van ongeveer 15 - 30% natriumcarbonaat, ongeveer 10 - 22% natriumbicarbonaat, ongeveer 10 - 50% waterverzachend aluminiumsilicaat, ongeveer 8 - 18% natriumsilicaat en ongeveer 1 - 20% bentoniet en/of ongeveer 0,05 - 2% polyacrylaat met molecuulgewicht in het gebied van 1000 - 5000.
2. Korrels volgens conclusie 1, omvattend per gewicht van 15 - 30% natriumcarbonaat, 10 - 22% natriumbicarbonaat, 10 - 50% waterverzachend aluminiumsilicaat, 0 - 18% natriumsilicaat en 1 - 20% bentoniet en/of 0,05 - 2% polyacrylaat met molecuulgewicht in het gebied van 1000 - 5000.
3. Korrels volgens conclusie 2, bevattend 0 - 3% natriumsilicaat en 1 - 20% bentoniet.
4. Korrels volgens conclusie 3, met een stordichtheid van 0,6 - 0,9 g/cm³, en deeltjesgrootten in het gebied van No.10 - 100 U.S. Sieve Series, waarin het aluminiumsilicaat gehydrateerd waterverzachend natriumzeoliet is bevattend van 15 - 25 gew.% daarvan hydratatie-water en een uitwisselend vermogen voor calciumionen bezit liggend in het gebied van 200 - 400 mgeq calciumcarbonaathardheid per g watervrij zeoliet, het natriumsilicaat ^{is met} Na₂O : SiO₂ verhouding in het gebied van 1 : 1,4 tot 1 : 3 en de gewichtsverhouding van natriumcarbonaat : natriumbicarbonaat in het gebied is van ongeveer 1 tot 3.
5. Korrels volgens conclusie 4, omvattend van 20 - 30% natriumcarbonaat, 13 - 22% natriumbicarbonaat, 35 - 45% gehydrateerd zeoliet, 0% natriumsilicaat, 5 - 20% bentoniet en 1 - 15% water, met uitzondering van het hydratatie-water van het zeoliet en waarin het zeoliet zeo-

liet A is, met een uiterste gemiddelde deeltjesgrootte in het gebied van 3 - 12 micron, met een calciumionuitwisselend vermogen van 250 - 350 mgeq/g en een hardheidsuitputtingssnelheid resthardheid kleiner dan 0,01 mg/dm³ per dm³ in 10 minuten, het bentoniet een zwellende
5 klei is met een zwellend vermogen in water van 3 - 15 cm³/g en een viskositeit van 3 - 30 cps bij 6% concentratie van water, en een gewichtsverhouding natriumcarbonaat/natriumbicarbonaat in het gebied van 1 - 2 ligt.

6. Korrels volgens conclusie 5 die een stortgewicht van 0,6 - 0,8 g/cm³ bezitten omvattend 0,05 - 0,5% natriumpolyacrylaat met het moleculgewicht in het gebied van 1000 - 5000 en waarin het bentoniet geschikt Wyoming is met een zwellend vermogen in het gebied van 7 - 15 cm³/g en een viskositeit in het gebied van 8 - 30 cps bij 6% concentratie in water.

15 7. Korrels volgens conclusie 2 bevattend 20 - 40% waterverzachend aluminiumsilicaat, 4 - 12% natriumsilicaat en 1 - 15% bentoniet.

8. Korrels volgens conclusie 7 met een stordichtheid van 0,6 - 0,9 g/cm³ en deeltjesgrootten in het gebied van No.10 - 100 U.S. Sieve Series, waarin het aluminosilicaat een gehydrateerd waterverzachend
20 natriumzeoliet is bevattend 15 - 25 gew.% daarvan hydratatie water en een uitwisselend vermogen voor calciumionen bezit liggend in het gebied van 200 - 400 mgeq calciumcarbonaathardheid per g water vrij zeoliet, het natriumsilicaat is van Na₂O : SiO₂ verhouding in het gebied van 1 : 1,4 tot 1 : 3 en de gewichtsverhouding natriumcarbonaat : natriumbicarbonaat ligt in het gebied van ongeveer 1 - 3.

9. Korrels volgens conclusie 2 omvattend 20 - 25% natriumcarbonaat, 13 - 19% natriumbicarbonaat, 30 - 37% gehydrateerd zeoliet, 5 - 8% natriumsilicaat, 5 - 8% bentoniet en 4 - 10% water, met uitzondering van het hydratatie water van het zeoliet en waarin het zeoliet zeoliet A
30 is met een uiterste gemiddelde deeltjesgrootte in het gebied van 3 - 12 micron, met een calciumionuitwisselvermogen van 250 - 350 mgeq/g en met een hardheidsuitputtingssnelheid van resthardheid kleiner dan 0,01 mg/dm³ in 10 minuten, het natriumsilicaat is van Na₂O : SiO₂ verhouding in het gebied van 1 : 2 tot 1 : 2,4, het bentoniet een zwellende klei is met een zwelvermogen in water van 3 - 15 cm³/g en een visko-
35

8200804

siteit van 3 - 30 cps bij 6% concentratie in water en de gewichtsverhouding natriumcarbonaat/natriumbicarbonaat in het gebied van 1 - 2 ligt.

10. Korrels volgens conclusie 9 met een stortgewicht van 0,6 - 0,8 g/cm³, omvattend van 0,1 - 2% natriumpolyacrylaat met molecuulgewicht in het gebied van 1000 - 5000, en waarin het bentoniet gunstig Wyoming bentoniet is met een zwelvermogen in het gebied van 7 - 15 cm³/g en een viscositeit in het gebied van 8 - 30 cps bij 6% concentratie in water.

11. Korrels volgens conclusie 2 omvattend 20 - 40% waterverzachtend calciümsilicaat, 4 - 18% natriümsilicaat en 0,1 - 2% polyacrylaat met het molecuulgewicht in het gebied van 1000 - 5000.

12. Korrels volgens conclusie 11, met een stortgewicht van 0,5 - 0,8 g/cm³ en deeltjesgrootten in het gebied van No.10 - 100 U.S. Sieve Series, waarin het aluminiumsilicaat een gehydrateerd waterverzachtend natriünzeoliet is dat 15 - 25 gew.% daarvan hydratatiewater bevat en een uitwisselend vermogen voor calciumionen bezit in het gebied van 200 - 400 mgeq calciumcarbonaat hardheid per g watervrij zeoliet, het natriümsilicaat is met Na₂O : SiO₂ verhouding in het gebied van 1 : 1,4 tot 1 : 3 en de gewichtsverhouding natriümcarbonaat : natriümbicarbonaat is in het gebied van ongeveer 1 - 3.

13. Korrels volgens conclusie 12 omvattend van 20 - 25% natriümcarbonaat, 13 - 19% natriümbicarbonaat, 30 - 37% gehydrateerd zeoliet, 7 - 15% natriümsilicaat, 0,5 - 1,5% natriümpolyacrylaat en 3 - 10% water, met uitzondering van het hydratatiewater van het zeoliet en waarin het zeoliet een zeoliet A is met een uiterste gemiddelde deeltjesgrootte in het gebied van 3 - 12 micron, met een calciumionuitwisselend vermogen van 250 - 350 mgeq/g en een hardheidsuitputtingssnelheid resterende hardheid kleiner dan 0,01 mg/dm³ in 10 minuten, het natriümsilicaat is met Na₂O : SiO₂ verhouding in het gebied van 1 : 2 tot 1 : 2,4, het polyacrylaat is natriümpolyacrylaat en het molecuulgewicht ligt in het gebied van 1000 - 3000, en de gewichtsverhouding natriümcarbonaat/natriümbicarbonaat is in het gebied van 1 - 2.

14. Werkwijze voor het bereiden van basiskorrels volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men een zeepmengermengsel bevattend 40 - 75% vaste stoffen, overeenkomend met die vermeld in conclusie 1, in een wa-

terig medium door verstuiwing droogt en gedurende genoemde verstuiwingsdroging een deel van het daarin aanwezige natriumbicarbonaat in natriumcarbonaat ontleedt.

5 15. Werkwijze volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat men een zeepmengermengsel bevattend 50 - 65% vaste stoffen overeenkomend met die vermeld in conclusie 6, in een waterig medium door verstuiwing droogt en gedurende genoemde verstuiwingsdroging een deel van het daarin aanwezige natriumbicarbonaat tot natriumcarbonaat ontleedt en daardoor het vermogen van de verkregen korrels voor het absorberen van
10 niet-ionisch detergent in vloeibare toestand vergroot als gevolg van het vrijkomen van kooldioxyde en de aanwezigheid van het polyacrylaat.

15 16. Werkwijze volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat men een zeepmengermengsel bevattend 50 - 65% vaste stoffen overeenkomend met die vermeld in conclusie 10 in een waterig medium door verstuiwing droogt, en gedurende genoemde verstuiwingsdroging een deel van het daarin aanwezige natriumbicarbonaat tot natriumcarbonaat ontleedt, en het vermogen van de verkregen korrels niet-ionisch detergent in vloeibare toestand te absorberen, vergroot als gevolg van de aanwezigheid van het polyacrylaat.

20 17. Werkwijze volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat men een zeepmengersuspensie met verbeterde gelerings- en bezinking vertragende eigenschappen bereidt omvattend per gewicht 40 - 70% vaste stoffen met 60 - 30% water op welke vaste stof-gehalte op een 100%'s vaste stofbasis ongeveer 10 - 25% is natriumcarbonaat, 15 - 30% is natriumbicarbonaat, waarbij de gewichtsverhouding van natriumcarbonaat tot natriumbicarbonaat in het gebied van 0,5 - 2 ligt, 20 - 40% waterverzachtend
25 aluminosilicaat is, 5 - 18% natriumsilicaat en 0,1 - 2% is polyacrylaat met een molecuulgewicht in het gebied van 1000 - 5000 en men genoemd zeepmengermengsel in een verstuiwingsdroogtoren door verstuiwing
30 droogt.

18. Detergentmengsel omvattend korrels volgens conclusie 1, met daarin geabsorbeerd een niet-ionisch detergent zodat het gehalte aan dergelijk niet-ionisch detergent in het mengsel in het gebied van 8 - 30% ligt.

35 19. Detergentmengsel volgens conclusie 18, waarin het niet-ionische

8200804

detergent een condensatieproduct is van 6 - 12 mol ethyleenoxyde en een hogere vetalcohol met 12 - 16 koolstofatomen, en de hoeveelheid van het niet-ionische detergent in het mengsel in het gebied van 15 - 22% ligt en welk detergentmengsel ook 0,5 - 3% van een enzym omvat.

5 20. Detergentmengsel volgens conclusie 18 omvattend korrels volgens conclusie 6 met daarin geabsorbeerd een niet-ionisch detergent zodat het gehalte niet-ionisch detergent in het detergentmengsel in het gebied van 8 - 25% ligt.

10 21. Detergentmengsel volgens conclusie 18, omvattend korrels volgens conclusie 8 met daarin geabsorbeerd een niet-ionisch detergent zodat het gehalte aan zodanig niet-ionisch detergent in het mengsel in het gebied van 8 - 25% ligt.

15 22. Detergentmengsel volgens conclusie 21 waarin het niet-ionische detergent een condensatieproduct is van 6 - 12 mol ethyleenoxyde en een hogere vetalcohol met 12 - 16 koolstofatomen en welk detergentmengsel ook 0,5 - 3% van een enzyme bevat.

20 23. Detergentmengsel volgens conclusie 21 omvattend korrels volgens conclusie 10 met daarin geabsorbeerd niet-ionisch detergent zodat het gehalte aan zodanig niet-ionisch detergent in het detergentmengsel in het gebied van 8 - 25% ligt.

25 24. Detergentmengsel volgens conclusie 18 omvattend per gewicht van 13 - 28% natriumcarbonaat, 8 - 18% natriumbicarbonaat, 15 - 35% waterverzachtend aluminiumsilicaat, 3 - 14% natriumsilicaat, 0,1 - 1,6% polyacrylaat met een molecuulgewicht in het gebied van 1000 - 5000 en 8 - 30% van een niet-ionisch detergent.

30 25. Detergentmengsel volgens conclusie 24, met een stordichtheid van 0,6 - 0,9 g/cm³ en deeltjesgrootten in het gebied van No.10 - 100 U.S. Sieve Series, waarin het aluminiumsilicaat gehydrateerd zeoliet A is bevattend van 15 - 25 gew.% daarvan hydratatie water, het natriumsilicaat is van een Na₂O : SiO₂ verhouding in het gebied van 1 : 1,4 tot 1 : 3, het polyacrylaat is natriumpolyacrylaat met een molecuulgewicht in het gebied van 1000 - 3000, de gewichtsverhouding natriumcarbonaat/natriumbicarbonaat is in het gebied van 1 - 2, het niet-ionische detergent is het condensatieproduct van 5 - 12 mol ethyleenoxyde en 35 1 mol hogere vetalcohol met 12 - 16 koolstofatomen en welk mengsel be-

vat water, met uitzondering van het hydratatie water van het zeoliet, en in welk mengsel de hoeveelheid componenten zijn in de gebieden van 16 - 21% natriumcarbonaat, 10 - 15% natriumbicarbonaat, 22 - 32% gehydrateerde zeoliet, 8 - 13% natriumsilicaat, 0,5 - 1,5% natriumpolyacrylaat, 3 - 6% vocht en 10 - 22% niet-ionisch detergent.-

5 26. Zeepmengersuspensie met verbeterd mengvermogen en verpompbaarheid, geschikt voor de bereiding van basiskorrels volgens conclusie 1 volgens de methode van conclusie 14, omvattend per gewicht 40 - 70% vaste stoffen en 60 - 30% water van welk vaste stof-gehalte op een 10 100%'s vaste stof-basis ongeveer 10 - 25% is natriumcarbonaat, 15 - 30% is natriumbicarbonaat, waarbij de gewichtsverhouding natriumbicarbonaat/natriumcarbonaat in het gebied van 0,5 - 2 is, 20 - 40% waterverzachtend aluminiumsilicaat, 4 - 18% natriumsilicaat en 0,1 - 2% is polyacrylaat met een molecuulgewicht in het gebied van 1000 - 5000.

15 27. Zeepmengersuspensie volgens conclusie 26 omvattend op een water-vrije basis 1,5 - 2,5% magnesiumsulfaat, 0,2 - 0,5% natriumcitraat, 0,2 - 0,4% ultramarijnblauw, 1,5 - 3% fluorescerend ophelderend middel en 0,5 - 1,5% natriumpolyacrylaat met een molecuulgewicht in het gebied van 1000 - 3000.