



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) 175010

(13) B

(51) Int Cl⁵ C 11 D 17/06, 11/00

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	901394	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	27.03.90	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	27.03.90	(30) Prioritet	29.03.89, GB, 8907100
(41) Alm. tilgj.	01.10.90		
(44) Utlegningsdato	09.05.94		

(71) Patentsøker	Unilever NV, Burgemeester s'Jacobplein 1, NL-3000 DK Rotterdam, NL
(72) Oppfinner	William Derek Emery, Wirral, Merseyside, England, GB Peter Cory Knight, South Wirral, Cheshire, England, GB
(74) Fullmektig	Sigrun E. Græsbøll, Bryn & Aarflot AS, Oslo

(54) **Benevnelse** Vaskemiddeladditiv, fremgangsmåte for dets fremstilling, samt vaskemiddelblanding som inneholder det

(56) **Anførte publikasjoner** GB 1387167, US 4009113, US 4655780, US 4707160

(57) **Sammendrag**

Stabile, ikke-sprø, ikke-støvaktige og hurtig-oppløsende vaskemiddeladditiv-holdige legemer med en form av hovedsakelig avrundete partikler med en størrelse i området 100-2000 µm, hvor hvert legeme omfatter en kjernepartikkel som omfatter et fast, partikkelformig, lagringsfølsomt vaskemiddeladditiv-materiale og et organisk bindermateriale med et smeltepunkt på 25-80°C, hvilken kjernepartikkel er forsynt med et ytre belegg av et organisk materiale med et smeltepunkt under smeltepunktet for bindermaterialet og en løselighet i vann ved 40°C på mer enn 20 vektprosent, og legemene har et porevolum på ikke mere enn 0,25 cm³/g og kompresjonsstyrke uttrykt ved en kompresjonskoeffisient som er større enn 0,5 x 10⁶ N/m². En fremgangsmåte for fremstilling av legemene ved en blande-prosess med høy skjærkraft i en høyhastighets-blander/granulator. Foretrukket vaskemiddeladditiv-materialer er peroksyssyrer og en peroksyssyreblekemiddel-forløper.

Denne oppfinnelse angår vaskemiddeladditiv-produkter i form av partikler eller granuler, fremgangsmåter for fremstilling av dem og anvendelse av dem i vaskemiddelblandinger. Spesielt angår den vaskemiddeladditiv-holdige partikler med forbedret mekanisk styrke og slitasjebestandighet samt utmerkete dispergerbarhets- og oppløsningsegenskaper.

Det er alminnelig anerkjent at funksjonen av en rekke vaskemiddeladditiv-materialer i betydelig grad kan svekkes i vaskemiddelblandinger ved vekselvirkning mellom additivmaterialet og andre bestanddeler i blandingen. F.eks. kan enzymer, parfyme, fluorescerende midler og blekemiddelaktivatorer på en skadelig måte vekselvirke med peroksyblekemidler; siden organiske blekemiddelaktivatorer vanligvis er hydrolyserbare forbindelser, har de tendens til å hydrolysere eller perhydrolysere på grunn av innvirkning av fuktighet, alkaliske substanser og perforbindelsen som er tilstede i vaskemiddelblandingen. Dessuten har peroksyblekemiddel-forbindelser og klor-blekemiddel-forbindelser, såsom klorisocyanuratene, ved inkorporering i vaskemiddelblandinger, tendens til å angripe oksydasjonsfølsomme bestanddeler såsom parfyme, fluorescerende midler og fargestoffer. Kationiske forbindelser kan påvirkes på en skadelig måte ved vekselvirkning med anioniske bestanddeler, f.eks. anionisk overflateaktive midler.

Det er blitt gjort tallrike forsøk på å forbedre lagringsstabilitetsegenskapene hos vaskemiddeladditiv-materialer, såsom blekemiddelaktivatorer og liknende, men slike forsøk har vanligvis bare hatt begrenset suksess. Den vanligste måte å gripe an problemet på har vært å beskytte additivmaterialet mot sitt uheldige miljø ved agglomerering, belegging eller innkapsling av materialet med et ikke-hygroskopisk, fortrinnsvis hydrofobt materiale. Vanligvis er organiske materialer blitt mest begünstiget som beleggings/agglomereringsmidler fordi slike materialer lett danner en hovedsakelig sammenhengende og kontinuerlig plastmatriks, hvor additivmaterialet kan innesluttet. GB A 1 204 123, GB A 1 441 416 og GB A 1 398 785 er representative for denne generelle fremgangsmåte.

Generelt lærer disse beskrivelser innarbeidelse av en finpartiklet blekemiddelaktivator (i det følgende også omtalt som

peroksysyreblekemiddel-forløper), eventuelt med ytterligere stabiliserende forbindelser, i større agglomerater under anvendelse av organiske faststoffer med smeltepunkt i området 30-60°C som agglomereringsmidler.

Beklageligvis kan imidlertid beskyttelse av følsomme bestanddeler i en organisk plastmatriks som praktisert innenfor teknikkens stand, ha skadelig virkning på bestanddelens dispergerbarhet- eller oppløsningsegenskaper i vann, spesielt ved lave temperaturer.

US-patent 4 009 113 beskriver granulære blandinger som omfatter ca. 40-80% av en blekemiddelaktivator og et inert bærermateriale såsom en langkjedet fettsyre eller ester hvor forløperen i det vesentlige er jevnt fordelt med forløperforbindelsen under dannelse av en komposittpartikkel. Partikkelen har et ytre beskyttende lag som f.eks. kan bestå av polyvinylalkohol. Partiklene ifølge dette patent kan fremstilles ved en énttrinns-fremgangsmåte under anvendelse av en maskin betegnet "Marumeriser" ® laget av Fuji Pandal KK, eller ved en totrinns-fremgangsmåte hvor forløper/bærerblandingen bearbeides ved ekstrusjon under dannelse av ekstrudater, som så brytes ned i en "Marumeriser" og dannes til "kuler" og belegging av de sfæriske partikler. Det angis at slike blandinger både har god lagringsstabilitet og dispergerbarhet i vaskevannet.

US-patent 4 399 049 (=EP-A-0062523) beskriver et vaskemiddeladditiv omfattende 75-95% (84-90%) av et partikkelformig faststoff (f.eks. blekemiddelaktivator) med en partikkelstørrelsefordeling som er slik at minst ca. 50% av partiklene passerer en sikt på 250 µm, og 5-25% (10-16%) av etoksyliert ikke-ionisk overflateaktivt middel smelter i området 20-60°C, hvor blandingen fremstilles ved en radial ekstrusjonsprosess. Det angis at slike blandinger har forbedret lagringsstabilitet samt utmerkete frigjørings- og dispergerbarhetsegenskaper i vaskevann.

EP-A-0106634 beskriver aktivatorholdige legemer som omfatter en blekemiddelaktivator og et organisk bindermateriale med et smeltepunkt på ikke under 40°C, hvor blekemiddelaktivatoren og bindermaterialet er jevnt fordelt gjennom hele legemet, slik at legemet har den rette densitet, fremstilt ved komprimerings-

pressing eller en radialekstrusjonsprosess. Det angis at slike legemer både har overlegen lagringsstabilitet og dispergerbarhet i vaskevannet.

I alle disse beskrivelser ifølge teknikkens stand har imidlertid hovedformålet vært dannelse av en blekemiddeladditiv-granul som inneholder en peroksy-blekemiddelaktivator, hvis kjemiske stabilitet kunne opprettholdes i et uheldig miljø, f.eks. ved lagring under betingelser med forhøyet temperatur og fuktighet i intim kontakt med et alkalisk peroksyblekemiddel-holdig vaskemiddel.

Siden blekemiddelaktivatorer, dvs. peroksysyreblekemiddel-forløpere, er reaktive forbindelser som virker ved dannelse av peroksysyrer i alkaliske oppløsninger som inneholder en kilde til hydrogenperoksyd, såsom natriumperborat, en reaksjon som ofte omtales som perhydrolyse, er det av vesentlig betydning at vaskemiddel-additivpartikler som omfatter en blekemiddelaktivator, bør dispergeres godt og oppløses hurtig i vaskevæsken under oppnåelse av maksimal fordel av deres anvendelse. Andre vaskemiddel-additivmaterialer vil også ha fordel av disse egenskaper.

Det er imidlertid også meget ønskelig at vaskemiddeladditiv-materialet, spesielt peroksysyreblekemiddel-forløpere, enzymer, fluorescerende midler, germicider og klorerte eller peroksysyre-blekemiddelforbindelser, dannes til granulerte partikler eller granuler som har tilstrekkelig mekanisk styrke og slitasjebestandighet til at de kan lagres og transporteres trygt ved masse-håndteringsmetoder. Jo mer aggressivt vaskemiddeladditiv-materialet er, desto viktigere vil dette kriterium være.

Det har vært kjent hvordan det første kriterium skal oppfylles. Det kan også være kjent hvordan det annet kriterium skal oppfylles, men dette har hittil vært på bekostning av de krav som settes for virkelig god dispergerbarhet og hurtig oppløsning av partiklene.

Den foreliggende oppfinnelse søker, som ett av sine formål, å løse disse motstridende fordringer ved tilveiebringelse av granulerte partikler som inneholder et vaskemiddeladditiv som vil ha de ønskelige egenskaper at det ikke er sprøtt, ikke støvaktig og på samme tid oppløses hurtig.

Granulerte partikler, granuler eller partikkelformige legemer generelt bør, for å kunne klassifiseres som ikke-sprø, ikke-støvaktige og på samme tid hurtig-oppløsende, ønskelig vise en sliteverdi på under 2%, fortrinnsvis under 1%; en støvdannelse på mindre enn 1 mg/g, fortrinnsvis mindre enn 0,5 mg/g; og en oppløsningshastighet på mindre enn 150 sekunder, fortrinnsvis mindre enn 100 sekunder.

I henhold til oppfinnelsen er det tilveiebragt et stabilt, ikke-sprøtt, ikke-støvaktig og på samme tid hurtig-oppløsende partikkelformig vaskemiddeladditiv som består av legemer med størrelser i området 100-2000 μm , som omfatter et vaskemiddeladditivmateriale som er innesluttet i et vannløselig materiale på en slik måte at det kan frigis, hvilket additiv er karakterisert ved at hvert legeme omfatter en kjernepartikkel omfattende

- (a) 25-95 vektprosent av et fast, partikkelformig, lagringsfølsomt vaskemiddeladditivmateriale og
- (b) 75-5 vektprosent av et organisk bindermateriale med et smeltepunkt på 25-80°C;

hvor (a) og (b) er hovedsakelig jevnt fordelt gjennom hele kjernepartikkelen, hvilken kjernepartikkel er forsynt med 1-10 vektprosent av et ytre belegg av et organisk materiale med et smeltepunkt under smeltepunktet for bindermaterialet på under 60°C og løselighet i vann ved 40°C på mer enn 20 vektprosent, og nevnte legemer har form av hovedsakelig avrundete partikler med gjennomsnittlig sfærisitet $\geq 0,85$ og et porevolum på ikke mer enn 0,25 cm^3/g , og produktet har en kompresjonsstyrke uttrykt ved en kompresjonskoeffisient på mer enn $0,5 \times 10^6 \text{ N/m}^2$.

Foretrukket legemer vil ha en kjernepartikkel som omfatter 50-90 vektprosent av det faste partikkelformige vaskemiddeladditivmateriale og 50-10 vektprosent av det organiske bindermaterialet. Det er videre foretrukket at det tilstrebes et porevolum på under 0,2 cm^3/g .

Definisjoner:

Sfærisitet er forholdet mellom overflatearealet av en kule med samme volum som partikkelen og dens virkelige overflateareal, og kan bestemmes ved mikroskopering ifølge en fremgangsmåte

beskrevet av G. Herdan i "Small Particle Statistics", Butterworths, London, 2. utgave, 1960.

Porevolumet måles ved kvikksølv-porøsitetmåling som beskrevet av T. Allen i "Particle Size Measurement", Champan og Hall, London, 3. utgave, 1980.

Partiklenes kompresjonskoeffisient måles som følger:

En siktfraksjon av granuler i størrelsesordenen 710-1000 μm anbringes i en sylindrisk pressform med diameter 16 mm og dybde 6 mm. Granulene komprimeres ved at et stempel senkes ned i pressformen, og samtidig måles kraften. Kraften som trenges for frembringelse av et press på 30% (1,8 mm kompresjon) måles. Dette uttrykkes så som spenning og omdannes til en koeffisient ved dividering med presset (0,3).

Sliteverdien måles ved hjelp av en sprøyteskikttest, beskrevet i Iso/TC 47/WG 11, 1972, "Sodium perborate for industrial use, determination of rate of attrition" og anvendelse av en 355-500 μm siktfraksjon av granulene.

Apparatet består av et glassrør med diameter 25 mm, lengde 400 mm, montert vertikalt. Rørets nedre ende er utstyrt med en 3 mm tykk munningsplate av rustfritt stål med et 0,4 mm hull boret i midten. Platen er forseglet til røret med flenser. Rørets øvre ende er utstyrt med et fjernbart støvfilter. Røråpningsplaten tilføres nitrogen fra en sylinder med komprimert gass. Gasstrømningshastigheten justeres ved hjelp av en trykkregulator til $7,0 \pm 0,25$ liter pr. minutt, målt ved atmosfæretrykk.

En 50 gram prøve av granuler fluidiseres i 10 minutter. Etterpå fjernes innholdet i røret og filteret, og prosentandelen av partikler som passerer en 150 μm sikt bestemmes.

Støvdannelse måles ved anvendelse av en virvelskikts-støvslemmingstest og anvendelse av en 1000-1400 μm siktfraksjon av granuler. Det anvendte virvelskikt har en indre diameter på 34,5 mm og er 2000 mm høyt. Luft tilføres til skiktet ved overflategasshastighet på 0,8 m/sek. gjennom en sintret glassfordeler. Skiktet fylles med 60 g granuler. Slemmingen utføres i 40 minutter. Slemmet støv oppsamles og veies.

Oppløsningshastigheten er den tid det tar for at 90% av vaskemiddeladditiv-materialet skal oppløses eller dispergeres i

vann ved 23°C, bufret ved pH 10, i en standardtest hvor en vekt på 250 mg granuler tilsettes til 500 ml vann i en agitert beholder, utstyrt med en magnetisk rører med lengde 40 mm og diameter 9 mm rotert ved 730 rpm (omdreininger pr. minutt).

Bindermaterialer

Materialene som kan anvendes som bindere, innbefatter ikke-ionisk overflateaktive midler, fettsyrer, polyetylenglykoler, anionisk overflateaktive midler og blandinger av disse med karakteregenskaper som spesifisert i det foregående og i det følgende. I noen tilfeller kan det også anvendes vann-uløselige materialer såsom silikonvoks-typer, hydrokarbonvoks-typer og triglycerider.

Eksempler på egnete ikke-ionisk overflateaktive midler er kondensasjonsproduktene av primære og sekundære alifatiske alkoholer med 8-24 karbonatomer, med enten rettkjedet eller forgrenet struktur, som kan være mettede eller umettete, med 3-50 mol, fortrinnsvis 3-25 mol, etylenoksyd pr. mol alkohol. Et spesifikt eksempel på dette er talgalkohol/20 etylenoksyd, som smelter ved ca. 40°C.

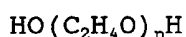
De foretrukket ikke-ionisk overflateaktive midler i denne klasse fremstilles ut fra primære alkoholer som er delvis forgrenete, såsom dobanolene og neodolene som har ca. 25% 2-metylforgrening (Dobanol® og Neodol® er varemerker tilhørende Shell) eller Synperonic-forbindelser, som er kjent for å ha ca. 50% 2-metylforgrening (Synperonic® er et varemerke tilhørende ICI), eller de primære alkoholer med mer enn 50% forgrenet struktur, solgt under handelsnavnet Lial® av Liquichimica.

Andre eksempler på ikke-ionisk overflateaktive midler som kan anvendes som bindermateriale er kondensasjonsproduktene av mettede eller umettete, rettkjedete eller forgrenete karboksylsyrer med 8-24 karbonatomer med 3-50 mol, fortrinnsvis 3-25 mol, etylenoksyd pr. mol karboksylsyre. Spesifikke eksempler på ikke-ionisk overflateaktive midler i denne klasse er slike som fremstilles ut fra kokosfettsyre, palmitinsyre, stearinsyre og myristinsyre.

Fettsyrer som er anvendbare i det foreliggende er f.eks.

mettete eller umettete fettsyrer som inneholder 8-24 karbonatomer, såsom laurinsyre, myristinsyre, palmitinsyre, stearinsyre, talgsyre eller blandinger av talgsyre og kokosfettsyre, arakinsyre og behensyre og blandinger av disse.

Egnete polyetylenglykoler (PEG'er), som er homopolymerer av etylenoksyd med den generelle formel:



med en gjennomsnittlig molekylvekt på fra 400 til ca. 30 000, fortrinnsvis fra ca. 1 000 til 20 000, og mest foretrukket fra 1 500 til omtrent 10 000. F.eks. kan disse materialer fås fra Dow Chemical Company med molekylvekt på 1 500, 4 000, 4 500, 7 500, 9 500 og 20 000, som er vokslignende produkter.

PEG 1500 har smeltepunkt ca. 40°C og løselighet i vann ved 40°C på ca. 73%.

PEG 4000 har smeltepunkt ca. 55°C og løselighet i vann ved 40°C på ca. 70%.

Egnete anionisk overflateaktive midler er de vannløselige salter, fortrinnsvis alkalimetall-, ammonium- og alkylolammonium-saltene, av organiske svovelholdige reaksjonsprodukter som i sin molekylstruktur har en alkylgruppe som inneholder fra 8-20 karbonatomer og en sulfonsyre- eller svovelsyre-estergruppe (innbefattet i betegnelsen "alkyl" er alkyl delen av acylgrupper). Eksempler på denne gruppe av syntetiske overflateaktive midler er natrium- og kaliumalkylsulfatene, særlig slike som fås ved sulfatering av de høyere alkoholer (C_8 - C_{18} -karbonatomer) såsom slike som fremstilles ved reduksjon av glyceridene av talg- eller kokosolje, og natrium- og kaliumalkylbenzensulfonatene, hvor alkylgruppen inneholder fra ca. 9 til ca. 15 karbonatomer, med rettkjedet eller forgrenet struktur, f.eks. slike av typen som er beskrevet i US-patenter 2 220 099 og 2 477 383. De foretrukket anioniske overflateaktive midler er rettkjedete alkylbenzensulfonater, hvor det gjennomsnittlige antall karbonatomer i alkylgruppen er 11-13, forkortet som $\text{C}_{11-13}\text{LAS}$.

Andre anionisk overflateaktive midler i det foreliggende er de vannløselige salter av de høyere fettsyrer, det vil si "såpe",

som er egnete anionisk overflateaktive midler i blandingene i det foreliggende. Disse innbefatter alkalimetallsåper såsom natrium-, kalium-, ammonium- og alkylolammoniumsaltene av høyere fettsyrer som inneholder 8-24 karbonatomer, og fortrinnsvis 12-18 karbonatomer. Såper kan fremstilles ved direkte forsåpning av fett og oljer eller ved nøytralisering av frie fettsyrer.

Andre anionisk overflateaktive midler for anvendelse i det foreliggende er natriumalkylglyceryletersulfonatene, særlig slike etere av høyere alkoholer som stammer fra talg- og kokosolje; natriumkokosoljefettsyre-monoglyceridsulfonater og -sulfater; natrium- eller kaliumsalter av alkylfenoletylenoksydetersulfater som inneholder 1-10 enheter etylenoksyd pr. molekyl og hvor alkylgruppene inneholder 8-12 karbonatomer; og natrium- eller kaliumsalter av alkyletylenoksydetersulfater som inneholder 1-10 enheter etylenoksyd pr. molekyl, og hvor alkylgruppen inneholder 10-20 karbonatomer.

Andre egnete anionisk overflateaktive midler i det foreliggende innbefatter de vannløselige salter av estere av alfa-sulfonerte fettsyrer som inneholder 6-20 karbonatomer i fettsyregruppen og 1-10 karbonatomer i estergruppen; vannløselige salter av 2-acyloksyalkan-1-sulfonsyrer som inneholder 2-9 karbonatomer i acylgruppen og 9-23 karbonatomer i alkan-delen; vannløselige salter av olefin- og parafinsulfonater som inneholder 12-20 karbonatomer; og beta-alkyloksyalkansulfonater som inneholder 1-3 karbonatomer i alkylgruppen og 8-20 karbonatomer i alkandelen.

Blandinger av ovennevnte forbindelser, såsom f.eks. en blanding av en lavtsmeltende og en høyt-smeltende forbindelse, er også helt brukbart. Andre egnete bindermaterialeblandinger er f.eks. såpe-fettsyre-blandinger. Det er også fordelaktig hvis polyetylenglykol anvendes for innarbeidelse av endel overflateaktivt middel (ikke-ionisk og/eller anionisk) under forbedring av fukting og oppløsning.

Skjønt bindermaterialets smeltepunkt er en viktig betingelse, er det ingen spesifikke krav med hensyn til løseligheten og/eller dispergerbarheten i vann for bindermaterialet som kan pålegges alle vaskemiddeladditiver generelt.

F.eks. vil det være ønskelig at ytterst uløselige vaskemiddeladditiv-materialer blandes med ytterst løselige binder-materialer for oppnåelse av den ønskete oppløsningshastighet, og ytterst løselige vaskemiddeladditiv-materialer kan være tilstrekkelig sammen med mindre vannløselige eller til og med vannuløselige bindermaterialer, såsom langkjedete fettsyrer og voks-materialer.

Når det gjelder peroksyssyre-blekemiddelforløpere, bør et egnet bindermateriale generelt hensiktsmessig ha en løselighet i vann på 40°C på mer enn 20 vektprosent.

Belegningsmaterialer

De samme materialklasser som er egnet som bindermaterialer, dvs. ikke-ionisk overflateaktive midler, fettsyrer, polyetylen-glykol, såpe, anionisk overflateaktive midler og blandinger av disse, er egnet for anvendelse som belegningsmaterialer. Det er imidlertid ønskelig at et belegningsmateriale bør velges som har et lavere smeltepunkt enn det anvendte bindermateriale, slik at belegget kan påføres uten at granulen forandres. Fortrinnsvis anvendes det et belegningsmateriale med et smeltepunkt på minst 5°C under smeltepunktet for det anvendte bindermaterialet. Spesifikke eksempler på et belegningsmateriale er PEG 300 (smp fra -15 til 8°C), PEG 400 (smp. fra 4 til 8°C) og PEG 600 (smp. 22°C), som er meget løselige materialer med lav viskositet.

Fremstillingsprosessen

Det partikkelformige vaskemiddeladditiv ifølge oppfinnelsen kan fremstilles ved en blande-fremgangsmåte med høy skjærkraft. Ved fremgangsmåten anvendes det et høyhastighets-blander/granulatorutstyr som både har rørevirkning med høy energi og skjærevirkning. Utstyr for bearbeidelse ved høy skjærkraft kan generelt inndeles etter hvorvidt blandeskafte, til hvilket det er festet et blande-skovlhjul eller flere blande-skovlhjul, er montert vertikalt eller horisontalt. Når skaftet er vertikalt, er et enkelt blandeskovlhjul som roterer i horisontalt plan, montert inne i en tett tilpasset bolleformet beholder. Roteringsen av skovlhjulet gir blanding av pulvere med høy skjærkraft. Når

skaftet er horisontalt, er ett eller flere blandeskovlhjul-blad som roterer i vertikalt plan, montert inne i en tett tilpasset sylindrisk beholder. Roteringsav skovlhjulbladene gir blanding av pulveret med høy skjærkraft. Dessuten er det vanlig praksis at det inne i beholderen er montert små hakkeblader som roterer ved ca. 1 000 rpm eller mer, og som tjener til å oppløse materiale med for stor størrelse som er dannet under agglomereringen. Begge typer av disse høyhastighets-blander/granulatorer er kommersielt tilgjengelige og kan anvendes for fremstilling av de vaskemiddeladditivholdige legemer ifølge oppfinnelsen som avrundete, mekanisk sterke partikler.

FS-G-blanderen fra Fukae (varemerke) fremstilt av Fukae Powtech Kogyo Co., Japan, har vist seg å gi utmerkete resultater ved ladningsvis operasjon. Dette apparat er i det vesentlige i form av en beholder som er tilgjengelig via en toppåpning, forsynt nær sin bunn med en rører med en hovedsakelig vertikal akse, og en skjæreanordning anbragt på en sidevegg. Fortrinnsvis kan rører og skjæreanordningen drives uavhengig av hverandre og ved atskilt variable hastigheter, hvorved fremgangsmåten kan reguleres og justeres i henhold til forandringer i preparater.

Andre blandere som er egnet for anvendelse ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen innbefatter serien Diosna (varemerke) V fra Dierks & Söhne, Tyskland; serien Lödige (varemerke) FM ("plogskjær"-blander) fra Morton Machine Co. Ltd, Skottland; og Pharma Matrix (varemerke) fra T.K. Fielder Ltd, England. Andre blandere som antas å være egnet for anvendelse ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, er Fuji (varemerke) VG-C-serien fra Fuji Sangyo Co., Japan; Lödige MTG fra Morton Machine Co. Ltd, Skottland og Roto (varemerke) fra Zanchetta & Co. S.r.l., Italia. Lödige-blanderen er forskjellig fra Fukae-blanderen nevnt ovenfor ved at dens rører har horisontal akse; denne struktur er egnet for kontinuerlig drift.

Anvendelsen av en blande-prosess med høy skjærkraft er meget ønskelig for dannelsen av de vaskemiddeladditivholdige legemer ifølge oppfinnelsen, som ved en passende utvelgelse av binderen og en passende utvelgelse av belegget som beskrevet i det foreliggende, vil være mekanisk sterke og meget slipebestandige og likevel hurtig-oppløsende.

Andre kjente agglomereringsprosesser hvorved et fint pulver kan omdannes til et granulært pulver og som kan klassifiseres som:

- i) blandeprosesser med lav skjærkraft;
 - ii) virvelskiktprosesser (også kalt prosesser med fluidisert skikt) og prosesser som innbefatter anvendelse av en luftstrøm; og
 - iii) komprimeringsprosesser,
- er ikke utelukket, men de er kanskje mindre egnet for oppnåelse av de ønskete resultater.

Blandeprosesser med lav skjærkraft innbefatter anvendelse av panner, tromler og mekaniske lavenergiblandere. Disse gir vanligvis uregelmessig formete, svake, porøse granuler som ikke er vel-egnet for håndtering i masse fordi de lett kan gi slitasje, skjønt partiklenes porøse beskaffenhet kan bidra til god oppløsningsverdi.

Virvelskiktprosesser og prosesser som innbefatter anvendelse av luftstrømmer, gir generelt porøse, mekanisk svake, men hurtig-oppløsende granuler. Granulenes mekaniske svakhet gjør dem uegnet for oppfinnelsens formål.

Komprimeringsprosesser innbefatter de forskjellige ekstrusjons- og tablett-dannelsesprosesser. De gir generelt granuler med definerte form-karakteregenskaper, f.eks. sylindriske partikler (noen ganger omtalt som "nudler") og tabletter. Granulenes styrke avhenger av trykket og andre bearbeidelsesbetingelser og av det anvendte bindemiddels type og nivå, og kan variere over et meget stort område. Granuler fremstilt ved komprimeringsmetoder og som har passende styrke for masse-håndtering, oppløses vanligvis langsomt. På grunn av sin form og indre spenning, struktur og konsistens innebygd i prosessen, har de tendens til å briste og vil kunne gi slitasje.

Ved én foretrukket oppfinnelsesform tilveiebringer oppfinnelsen følgelig stabile, ikke-sprø, ikke-støvaktige og på samme tid hurtig-oppløsende vaskemiddeladditiv-holdige legemer som definert i det foreliggende, og som kan fås ved en blandeprosess med høy skjærkraft ved anvendelse av en høyhastighets-blander/-granulator.

To hoved-bearbeidelsestrinn karakteriserer fremstillingen av

legemene, nemlig 1) granulering under dannelse av kjernepartiklene og 2) belegning av kjernepartiklene under dannelse av de ferdige legemer. Begge prosesser kan utføres sekvensielt i samme høyhastighetsblander/granulator, eller kjernepartiklene som fås fra høyhastighetsblanderen/granulatoren, kan tas ut og belegges i en annen egnet blander, såsom en virvelskiktblander, en roterende, skråstilt pannegrnulator, roterende trommelblander, trommelblander, V-blander, plogskjærblander og båndblandere.

Det organiske bindermaterialet kan fylles i blanderen/granulatoren i fast eller væskeform. I begge tilfeller er det viktig å opprettholde temperaturen under granuleringen litt over smeltepunktet for bindermaterialet, hvorved bindermaterialet er i en tilstand hvor det kan danne en matriks med det faste, partikkelformige vaskemiddeladditiv-materialet.

Det er ønskelig at kjernepartiklene avkjøles før beleggingen. Dette kan utføres på en rekke måter, f.eks. inne i høyhastighetsblanderen/granulatoren, ved traue-avkjøling, roterende trommel-avkjøling og anvendelse av kjøleeffekten av pneumatisk transport. En foretrukket avkjølingsmetode er å anvende et virvelskikt hvor luft ved omgivelsestemperatur, eller avkjølt til under omgivelsestemperatur, tilføres til partikkelskiktet ved hjelp av en fordelingsplate. Virvelskiktet kan drives ladningsvis eller kontinuerlig.

Det kan også være ønskelig å sikte den partikkelformige masse for fjerning av grovt materiale. Dette materialet kan bestå av granuler eller materiale med for stor størrelse, som er blitt komprimert i apparatet og deretter revet løs. Hvis ønskelig, kan fint materiale også fjernes ved sikting eller på annen egnet størrelseklassifiseringsmåte. Disse sikteoperasjoner kan utføres før avkjøling, etter avkjøling eller etter belegging.

Ved et annet aspekt tilveiebringer oppfinnelsen således en fremgangsmåte for fremstilling av et partikkelformig vaskemiddeladditiv-produkt, omfattende følgende trinn: 25-95 vektdeler av et fast, partikkelformig, lagringsfølsomt vaskemiddeladditivmateriale behandles i en høyhastighetsblander/granulator i nærvær av 75-5 vektdeler av et organisk bindermateriale med et smeltepunkt på 25-80°C, hvorved granulering og kuledannelse utføres; kjernepartik-

lene dannes, fulgt av avkjøling og tilsetning av et organisk materiale med et smeltepunkt under smeltepunktet for binder-materialet på under 60°C, og et løselighet i vann ved 40°C på mer enn 20 vektprosent, hvorved belegging av kjernepartiklene utføres, under dannelse av legemer med en hovedsakelig avrundet form med gjennomsnittlig sfærisitet $\geq 0,85$ og et porevolum på ikke mer enn 0,25 cm³/g og en kompresjonsstyrke uttrykt ved kompresjonskoeffisient større enn $0,5 \times 10^6$ N/m².

Vaskemiddeladditiv-materialet

Vaskemiddeladditivene som kan anvendes ved den foreliggende oppfinnelse kan velges fra hvilken som helst gruppe av faste, partikkelformige, lagringsfølsomme vaskemiddeladditiv-materialer.

Foretrukket vaskemiddeladditiver er enzymer, peroksy-syre-forbindelser, peroksygen- og klorblekemidler, fluorescerende midler og peroksy-syreblekemiddel-forløpere. Et meget foretrukket vaskemiddeladditiv-materiale er imidlertid en organisk peroksy-syreblekemiddel-forløper. Et annet meget foretrukket materiale er en peroksy-syreforbindelse.

For enkelhets skyld vil oppfinnelsen bli ytterligere beskrevet med spesiell henvisning til peroksy-syrer og peroksy-syreblekemiddel-forløpere.

Eksempler på de forskjellige klasser av peroksy-syreblekemiddel-forløpere innbefatter:

- (a) N-diacylerte og N,N'-polyacylerte aminer, såsom N,N,N',N'-tetraacetylmetylendiamin og N,N,N',N'-tetraacetyletylen-diamin, N,N-diacetylanilin, N,N-diacetyl-p-toluidin; 1,3-diacylerte hydantoiner såsom f.eks. 1,3-diacetyl-5,5-dimetylhydantoin og 1,3-dipropionylhydantoin;
- (b) N-alkyl-N-sulfonylkarbonamider, f.eks. forbindelsene N-metyl-N-mesylacetamid, N-metyl-N-mesylbenzamid, N-metyl-N-mesyl-p-nitrobenzamid og N-metyl-N-mesyl-p-metoksybenzamid;
- (c) N-acylerte cykliske hydrazider, acylerte triazoner eller urazoler, f.eks. monoacetylmaleinsyre-hydrazid;

- (d) O,N,N-trisubstituerte hydroksylaminer, såsom O-benzoyl-N,N-suksinylhydroksylamin, O-acetyl-N,N-suksinylhydroksylamin, O-p-metoksybenzoyl-N,N-suksinylhydroksylamin, O-p-nitrobenzoyl-N,N-suksinylhydroksylamin og O,N,N-triacetylhydroksylamin;
- (e) N,N'-diacylsulfurylamider, f.eks. N,N'-dimetyl-N,N'-diaceetylsulfurylamid og N,N'-dietyl-N,N'-dipropionylsulfurylamid;
- (f) Triacylcyanurater, f.eks. a triacetylcyanurat og tribenzoylcyanurat;
- (g) Karboksylsyreanhydrider, såsom benzosyreanhydrid, m-klorbenzosyreanhydrid, ftalsyreanhydrid og 4-klor-ftalsyreanhydrid;
- (h) Sukkerestere, f.eks. glykosepentaacetat;
- (i) 1,3-diacyl-4,5-diacyloksy-imidazolidin, f.eks. 1,3-diformyl-4,5-diacetoksy-imidazolidin, 1,3-diacetyl-4,5-diacetoksy-imidazolin, 1,3-diacetyl-4,5-dipropionyloksy-imidazolin;
- (j) Tetraacetylglykoluril og tetrapropionylglykoluril;
- (k) Diacylert 2,5-diketopiperazin, såsom 1,4-diacetyl-2,5-diketopiperazin, 1,4-dipropionyl-2,5-diketopiperazin og 1,4-dipropionyl-3,6-dimetyl-2,5-diketopiperazin;
- (l) Acyleringsprodukter av propylendiurea eller 2,2-dimetylpropylendiurea (2,4,6,8-tetraazabicyklo-(3,3,1)-nonan-3,7-dion eller dets 9,9-dimetylderivat), særlig tetraacetyl- eller tetrapropionyl-propylendiurea-forbindelsen eller deres dimetylderivater;
- (m) Karbonsyreestere, f.eks. natriumsaltene av p-(etoksykarbonyloksy)benzosyre og p-(propoksykarbonyloksy)benzen-sulfonsyre;
- (n) α -acyloksy-(N,N')-polyacylmalonamider, såsom α -acetoksy-(N,N')-diacetylmalonamid.
- (o) Acylfenolsulfonater og acylalkylfenolsulfonater, såsom natrium-p-acetoksybenzensulfonat, natrium-p-nonanoyloksybenzensulfonat, og natrium-p-trimetylheksanoyloksybenzensulfonat.
Disse og andre klasser av peroksyreblekemiddel-forløpere

er kjente og fyldig beskrevet i litteraturen, såsom i GB-patenter 836 988, 864 798, 907 356, 1 003 310 og 1 519 351; tysk patent 3 337 921; EP-A-0185522; EP-A-0174132; EP-A-0120591 og US-patenter 1 246 339, 3 332 882, 4 128 494, 4 412 934 og 4 675 393.

En annen nyttig klasse av peroksysyreblekemiddel-forløpere er klassen med de kvat.-ammonium-substituerte peroksysyre-forløpere som beskrevet i US-patenter 4 751 015 og 4 397 757, i EP-A-284292 og EP-A-331229. Eksempler på peroksysyreblekemiddel-forløpere i denne klasse er:

2-(N,N,N-trimetylammonium)etylnatrium-4-sulfofenylkarbonat-klorid - (SPCC);

N-oktyl-N,N-dimetyl-N10-karbofenoksydecylammoniumklorid - (ODC);

3-(N,N,N-trimetylammonium)propylnatrium-4-sulfofenylkarboksylat; og

N,N,N-trimetylammoniumtoluyloksybenzensulfonat.

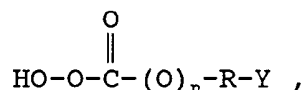
Blant de ovennevnte blekemiddelforløper-klasser er de foretrukket klasser esterne, innbefattende acylfenolsulfonater og acylalkylfenolsulfonater; amider, innbefattende TAED; og de kvat.-ammonium-substituerte peroksysyre-forløpere, spesielt SPCC.

Spesifikke foretrukket materialer er faste og er innarbeidet i de foreliggende legemer, partikler eller granuler i findelt form, dvs. med en gjennomsnittlig partikkelstørrelse på under 250 μm , fortrinnsvis under 200 μm , spesielt med en hovedpartikkelstørrelse på mellom 50 og 150 μm .

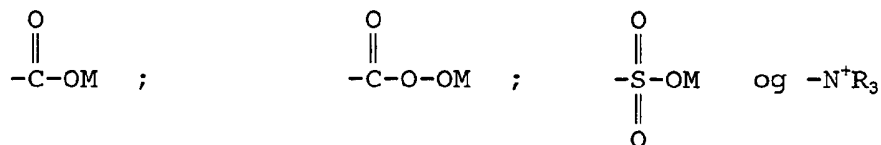
Høyst foretrukket aktivatorer innbefatter natrium-4-benzoyloksybenzensulfonat; natrium-p-trimetylheksanoyloksybenzensulfonat; natrium-1-metyl-2-benzoyloksybenzen-4-sulfonat; natrium-4-metyl-3-benzoyloksybenzoat; SPCC og trimetylammoniumtoluyloksybenzensulfonat, blant hvilke natrium-4-benzoyloksybenzensulfonat og 2-(N,N,N-trimetylammonium)etylnatrium-4-sulfofenylkarbonatklorid er spesielt foretrukket.

Peroksysyreforbindelser innbefatter de organiske peroksysyrer og deres syrer og de uorganiske peroksysyresalter, som er faste ved romtemperatur og fortrinnsvis har et smeltepunkt over 50°C.

Egnete organiske peroksysyrer kan representeres ved forbindelsene med den generelle formel:

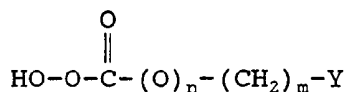


hvor R er en alkylen- eller substituert alkylengruppe som inneholder 1-20 karbonatomer, eller en arylengruppe som inneholder fra 6-8 karbonatomer, n er 0 eller 1, og Y er hydrogen, halogen, alkyl, aryl eller hvilken som helst gruppe som tilveiebringer en anionisk eller kationisk del i vandig oppløsning. Slike grupper kan innbefatte f.eks.:

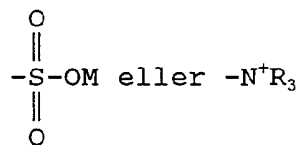


hvor M er H eller et vannløselig, saltdannende kation.

De organiske peroksysyrer og saltene av disse kan inneholde enten én, to eller flere peroksygrupper og kan være enten alifatisk eller aromatiske. Når den organiske peroksyse er alifatisk, kan den usubstituerte syre ha den generelle formel:



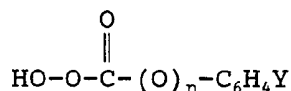
hvor Y kan være H, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{M}$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{OM}$,



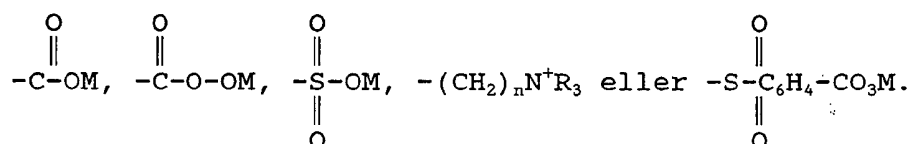
og m kan være et helt tall fra 1-20.

Spesifikke eksempler på forbindelser av denne type er deperoksyazelainsyre, peroksyaurinsyre og 1,12-diperoksydodekandisyre, og magnesiumsaltene av disse.

Når den organiske peroksysyre er aromatisk, kan den usubstituerte syre ha den generelle formel:



hvor Y f.eks. er hydrogen, halogen, alkyl,



Perkarboksy- eller perkarbonsyre- og Y-gruppene kan være i hvilken som helst relativ posisjon rundt den aromatiske ring. Ringen og/eller Y-gruppen (hvis alkyl) kan inneholde eventuelle ikke-innvirkende substituenten, såsom halogen eller sulfonat-grupper.

Spesifikke eksempler på slike aromatiske peroksysyrer og salter av disse innbefatter peroksybenzosyre, m-klorperoksybenzosyre, p-nitroperoksybenzosyre, p-sulfonat-peroksybenzosyre, diperoksyisofthalsyre, peroksy-alfa-naftosyre og 4,4'-sulfonyl-diperoksybenzosyre og magnesiumsalter av disse.

En annen egnet peroksysyreklasse er klassen med imido-aromatisk (poly)peroksykarboksylsyre som beskrevet i EP-A-325289 med den generelle formel:

hvor A er en eventuelt substituert benzenring og n er et helt tall fra 1 til 12, fortrinnsvis 5.

En spesifikk forbindelse som representerer klassen er N,N-ftaloylamino-peroksykapronsyre.

Et spesifikt eksempel på uorganiske peroksysyresalter er kaliummonopersulfat. Et produkt som omfatter denne forbindelse er trippelsaltet K_2SO_4 - $KHSO_4$ - $2KHSO_5$, som er kommersielt tilgjengelig under handelsnavnet Oxone® fra E.I. Dupont de Nemours & Co.

Egnete enzymer innbefatter de amylolytiske, lipolytiske og proteolytiske enzymer som er egnet for innarbeidelse i vaske-middelblandinger.

Foretrukket proteolytiske enzymer er vanligvis faste, katalytisk aktive proteinmaterialer som nedbryter eller forandrer protein-flekktyper som finnes f.eks. som tøyflekker, ved en hydrolysereaksjon. De kan være fremstilt ut fra hvilken som helst egnet opprinnelse, såsom vegetabilsk, animalsk, bakteriell eller gjærsopp-opprinnelse.

Proteolytiske enzymer eller protease av forskjellig kvalitet og opprinnelse og med aktivitet i forskjellige pH-områder på 4-12, er tilgjengelige og kan anvendes ved den foreliggende oppfinnelse. Eksempler på egnete proteolytiske enzymer er subtilisinene, som fås fra spesielle stammer av *B. subtilis* og *B. licheniformis*, såsom de kommersielt tilgjengelige subtilisiner Maxatase®, levert av Gist-Brocades N.V., Delft, Holland, og Alcalase® levert av Novo Industri A/S, København, Danmark.

Spesielt egnet er en protease som fås fra en stamme av *Bacillus* med maksimal aktivitet gjennom hele pH-området 8-12, og som er kommersielt tilgjengelig f.eks. fra Novo Industri A/S under de registrerte handelsnavn Esperase® og Savinase®. Fremstillingen av disse og analoge enzymer er beskrevet i britisk patent 1 243 785. Andre kommersielle proteaser er Kazusase® (levert av Showa-Denko, Japan), Optimase® (fra Miles Kali-Chemie, Hannover, Vest-Tyskland) og Superase® (levert av Pfizer, U.S.A.).

Fluorescerende lysgjøringsmidler er velkjente materialer, og eksempler på disse er dinatrium-4,4'-bis-(2-dietanolamino-4-anilino-s-triazin-6-ylamino)stilben-2:2'-disulfonat, dinatrium-4,4'-bis-(2-morfolino-4-anilino-s-triazin-6-ylaminostilben-2:2'-disulfonat, dinatrium-4,4'-bis-(2,4-dianilino-s-triazin-6-ylamino)stilben-2:2'-disulfonat, dinatrium-4,4'-bis-(2-anilino-4-

(N-metyl-N-2-hydroksyetylamo)-s-triazin-6-ylamo)stilben-2,2'-disulfonat, dinatrium-4,4'-bis-(4-fenyl-2,1,3-triazol-2-yl)stilben-2,2'-disulfonat, dinatrium-4,4'-bis(2-anilino-4-(1-metyl-2-hydroksyetylamo)-s-triazin-6-ylamo)stilben-2,2'-disulfonat og natrium-2(stilbyl-4''-nafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-2''-sulfonat

Andre fluorescerende midler som kan anvendes i oppfinnelsen, innbefatter 1,3-diarylpyrazolinene og 7-alkylaminokumarinene.

Dessuten kan de partikkelformige vaskemiddeladditiv-legemer ifølge oppfinnelsen også inneholde andre bestanddeler etter ønske for forbedring av oppløsning eller andre egenskaper. Disse tilleggsbestanddeler, hvis tilstede, innarbeides fortrinnsvis i blanding med vaskemiddeladditiv-materialet i kjernepartikkelen. Eksempler på slike tilleggsbestanddeler er:

- i) Vannløselige uorganiske eller organiske salter som kan være sure eller nøytrale salter, såsom natrium- eller kaliummono- eller dihydrogenfosfater, natrium- eller kaliumhydrogensulfat, ammoniumsalter av sterke syrer, f.eks. ammoniumsulfat, natrium- eller kaliumsulfat og klorid, og citrater.
- ii) Sure materialer såsom sitronsyre, og vannløselige polymere materialer, såsom lav-molekylvekt-homo- og kopolymerer av akrylsyre og deres salter.
- iii) Ikke-ioniske forbindelser såsom sukkerarter, f.eks. sakkarose og fruktose; og polyvinylpyrrolidon (PVP).
- iv) Overflateaktive midler, hvis ikke allerede medtatt under bindemidler.
- v) Vann-uløselige materialer, såsom leirarter og skumdempende midler.
- vi) Dispergeringsmidler og vann-svellbare materialer, såsom modifiserte stivelseforbindelser, modifiserte celluloseforbindelser, pulverformig cellulose, cellulosefibre, tverrbundet PVP og stivelseetere, f.eks. karboksymetylcellulose.
- vii) Stabilisatorer, såsom etylendiamintetra-(metylenfosfonsyre), dietylentriaminpenta-(metylenfosfonsyre), etylendiamintetraeddisyre, og deres salter.

Hvilke som helst av disse eventuelle bestanddeler kan være tilstede i kjernepartikkelen ved et totalt nivå på opptil ca. 60 vektprosent, basert på kjernepartikkelen, fortrinnsvis ikke mer enn 25 vektprosent.

Som forklart ovenfor, er de nye vaskemiddeladditivholdige legemer (partikler eller granuler) ifølge oppfinnelsen meget godt egnet for innarbeidelse i vaskepulverblandinger.

Følgelig er vaskemiddelblandinger som omfatter det partikkelformige vaskemiddeladditiv-produkt som beskrevet i det foreliggende, innenfor den foreliggende oppfinnelses ramme.

Når vaskemiddeladditiv-materialet er en blekemiddelaktivator (en peroksyreblekemiddel-forløper), fordrer vaskemiddelblandingen som en vesentlig bestanddel en peroksyd-blekeforbindelse som kan gi hydrogenperoksyd i vandig oppløsning.

Hydrogenperoksydkilder er velkjente på området. De innbefatter alkalimetallperoksydene, organiske peroksydforbindelser såsom ureaperoksyd og de uorganiske persalter såsom alkalimetallperboratene, -perkarbonatene, -perfosfatene og -persulfatene. Blandinger av to eller flere slike forbindelser kan også være egnet. Spesielt foretrukket er natriumperborattetrahydrat og særlig natriumperboratmonohydrat. Natriumperboratmonohydrat er foretrukket fordi det har utmerket lagringsstabilitet, mens det også oppløses meget hurtig i vandige blekeoppløsninger. Denne hurtige oppløsning vil ytterligere bidra til dannelsen av høyere nivåer av peroksykarboksylsyre, hvorved overflateblekeevnen forøkes.

Det molare forhold mellom hydrogenperoksyd (eller en peroksydforbindelse som danner den ekvivalente mengde H_2O_2) og forløper kan typisk være i området fra 0,5:1 til ca. 20:1, fortrinnsvis fra 1:1 til 5:1, mest foretrukket fra 1:1 til 2:1.

Et vaskemiddelpreparat som inneholder blekemiddelaktivatorgranulene ifølge oppfinnelsen, vil vanligvis også inneholde overflateaktive materialer, vaskeevnebyggere og andre kjente bestanddeler i slike preparater.

I slike preparater kan blekemiddelaktivatorgranulene innarbeides i en mengde hvor peroksyre-blekemiddel-forløperen er tilstede ved et nivå i området fra ca. 0,1-20 vektprosent, for-

trinnsvis fra 0,5-10 vektprosent, spesielt fra 1-7,5 vektprosent, sammen med en peroksyd-blekemiddelforbindelse, f.eks. natriumperboratmono- eller tetrahydrat, idet mengden av denne vanligvis er innenfor området fra 2 til 40 vektprosent, fortrinnsvis 4-30 vektprosent, spesielt 10-25 vektprosent.

Det overflateaktive materialet kan ha naturlig opprinnelse, såsom såpe, eller det kan være et syntetisk materiale valgt blant anioniske, ikke-ioniske, amfotere, zwitterioniske, kationiske aktive materialer og blandinger av disse. Mange egnete aktive materialer er kommersielt tilgjengelige og er fullstendig beskrevet i litteraturen, f.eks. i "Surface Active Agents and Detergents", volum I og II, av Schwartz, Perry og Berch. Det totale nivå av det overflateaktive materialet kan være i området opp til 50 vektprosent, fortrinnsvis 1-40 vektprosent, basert på blandingen, mest foretrukket 4-25%.

Vaskemiddelblandingen ifølge oppfinnelsen vil normalt også inneholde en vaskeevnebygger. Byggermaterialer kan være valgt fra 1) kalsiumsekvestreringsmaterialer, 2) utfellingsmaterialer, 3) kalsium-ionebyttermaterialer og 4) blandinger av disse.

Eksempler på kalsiumsekvestreringsbyggermaterialer innbefatter alkalimetallpolyfosfater såsom natriumtripolyfosfat; nitriltrieddiksyre og dens vannløselige salter; alkalimetallsaltene av karboksymetyloksyravsyre, etylendiamintetraeddiksyre, oksydiravsyre, mellittsyre, benzenpolykarboksylsyre, sitronsyre og polyacetalkarboksylater som beskrevet i US-patenter 4 144 226 og 4 146 495.

Eksempler på utfellings-byggermaterialer innbefatter natriumortofosfat, natriumkarbonat og langkjedet-fettsyre-såper.

Eksempler på kalsiumionebytter-byggermaterialer innbefatter de forskjellige typer av vann-uløselige krystallinske eller amorfe aluminiumsilikater, blant hvilke zeolitter er de best kjente representanter.

Blandingene ifølge oppfinnelsen kan spesielt inneholde hvilket som helst av de organiske eller uorganiske byggermaterialer, såsom natrium- eller kaliumtripolyfosfat, natrium- eller kaliumpyrofosfat, natrium- eller kaliumortofosfat, natriumkarbonat, natriumsaltet av nitriltrieddiksyre, natriumcitrat,

karboksymetylmalonat, karboksymetyloksysuksinat og de vannuløselige krystallinske eller amorfe aluminiumsilikat-byggermaterialer, eller blandinger av disse.

Disse byggermaterialer kan være tilstede ved et nivå på f.eks. 5-80 vektprosent, fortrinnsvis 10-60 vektprosent.

Foruten de bestanddeler som allerede er nevnt, kan vaske-middelblandingene ifølge oppfinnelsen inneholde hvilke som helst av de vanlige additiver - hvis ikke allerede innarbeidet i de foreliggende granuler - i de mengder hvor slike materialer vanligvis anvendes i tøyvaskemiddelblandinger. Eksempler på disse additiver innbefatter skumøkende midler såsom alkanolamider, spesielt monoetanolamidene som stammer fra palmekjernefettsyrer og kokosfettsyrer, skumdempende midler såsom alkylfosfater og silikoner, anti-gjenavsettingsmidler såsom natriumkarboksymetylcellulose og alkyl- eller substituert-alkyl-celluloseetere, peroksydstabilisatorer såsom etylendiamintetraeddiksyre og fortrinnsvis fosfonater, f.eks. etylendiamintetrametylenfosfonsyre og dietylentriaminpentametylenfosfonsyre eller deres salter, tøy-mykningsmidler, uorganiske salter såsom natriumsulfat, og, vanligvis tilstede i meget små mengder, fluorescerende midler, parfymer, enzymer såsom proteaser, cellulaser, lipaser og amylaser, germicider og fargestoffer.

De følgende eksempler vil illustrere utførelsesformene av oppfinnelsen mer fullstendig. Alle deler, prosentandeler og andeler som er omtalt i det foreliggende, er på vektbasis dersom ikke annet er illustrert.

Eksempler I-X

De følgende blekemiddelaktivator-granuler av blandinger I-X ble fremstilt i en høyhastighets-blander/granulator av typen Fukai (varemerke). Alle de oppnådde granuler hadde form som avrundete partikler med gjennomsnittlig sfærisitet rundt 0,9 og hadde porevolum på under $0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$. Slitasjeveddien, støvdannelsen, kompresjonskoeffisienten og oppløsningshastigheten for hver granulblanding ble bestemt, og resultatene, som oppført nedenfor, viser utmerkete fysiske egenskaper med høy mekanisk styrke kombinert med god oppløsningshastighet.

TABELL 1

Eksempel	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
<u>Kjernegranul</u>										
Natrium-4-benzoyloksy-benzensulfonat (SBOBS)	81	79	81	80	75	75	73	67	72	-
N,N,N',N'-tetraacetyl-etylendiamin (TAED)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	84
Polyetylen glykol 4000	16	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Polyetylen glykol 1500	-	16	-	12	15	15	15	14	-	13
Dobanol® 45/11EO	-	-	14	-	-	-	-	-	17	-
Synperonic® A7*	-	-	-	4	-	-	-	-	-	-
Natriumsulfat	-	-	-	-	7,5	-	-	-	-	-
Sakkarose	-	-	-	-	7,5	-	-	3	-	-
Cellulosefibre	-	-	-	-	-	-	7	10	7	-
<u>Belegg</u>										
Polyetylen glykol	3	5	5	4	2,5	2,5	5	6	4	3
<u>Fysiske egenskaper</u>										
Slitasje (%)	0,3	0,3	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,9	0,8
Støvdannelse (mg/g)	0,2	0,05	0,1	0,1	0,07	0,07	0,2	0,2	0,4	0,1
Kompresjonskoeffisient (N/m ² x 10 ⁻⁶)	2,4	1,8	1,5	1,5	1,8	1,8	2,1	2,0	0,9	0,6
Oppløsingstid (sek.)	120	108	60	48	72	78	50	63	48	140

* primær alkohol/7 EO (etylenoksyd)

Eksempel XIFremstilling av blekemiddelaktivator-granuler ifølge eksempler I-X

I en høyhastighets-blander/granulator av typen Fukae® modell FS-GC-30 ble det fylt 6 kg av blekemiddelforløperen (SBOBS eller TAED) med eller uten de valgfrie bestanddeler natriumsulfat, sakkarose og cellulosefibre, som nødvendig. Temperaturen ble regulert på 55°C ved hjelp av vannkappen. Det smeltete bindemiddel (PEG 4000 eller PEG 1500 eller Dobanol 45/11 EO eller PEG 1500 + Synperonic A7) ble helt i granulatoren i løpet av et tidsrom på 1 minutt, i løpet av hvilket tidsrom blande-skovlhjulet ble rotert ved 100 rpm og hakkerbladene ble rotert ved 3000 rpm. Blandingen ble så fortsatt i ytterligere 9 minutter.

Granulering ble utført i et tidsrom på 5 minutter, med en omdreining av blandeskovlhjulet ved 300 rpm og rotering av hakkerbladene ved 3000 rpm. Temperaturen ble så redusert til 20°C ved hjelp av kjølekappen, og blandeskovlhjulets hastighet ble redusert til 70 rpm og hastigheten for hakkerbladene til 1000 rpm. Etter avkjøling i 10 minutter ble belegningsvæsken (PEG 400) tilført, og etter ytterligere 5 minutter ble produktet uttatt. Det oppnådde produkt inneholder en hovedandel av granuler med størrelse mellom 350 og 1400 μm .

Eksempler XII-XIII

Følgende peroksysyregranuler av blandinger XII og XIII ble fremstilt i en høyhastighets-blander/granulator av typen Lödige®. Alle de oppnådde granuler hadde form av avrundete partikler med gjennomsnittlig sfærisitet rundt 0,9 og et porevolum på under 0,2 cm^3/g . Slitasjeverdien, kompresjonskoeffisienten og oppløsningshastigheten for hver granulblanding ble bestemt, og resultatene, som oppført nedenfor, viser utmerkete fysiske egenskaper med høy mekanisk styrke kombinert med god oppløsningshastighet.

Tabell 2

Eksempel	XII	XIII
<u>Kjernegranul</u>	<u>vektprosent</u>	
6-(N,N-ftalimido)peroksyheksansyre	32,0	32,7
Natriumsulfat	53,3	54,4
Laurinsyre (Prefac® 2920)	10,7	10,9
 <u>Belegg</u>		
Synperonic® A7	4,0	-
Polyetylenglykol (PEG 400)	-	2,0
 <u>Fysiske egenskaper</u>		
Slitasje (%)	0,4	0,4
Kompresjonskoeffisient (N/m ² x 10 ⁻⁶)	1,5	1,5
Oppløsningstid (sek.)	150	150

Eksempel XIVFremstilling av blekemiddelgranuler ifølge eksempler XII-XIII

Peroksyssyre-blekemiddelgranulene ble fremstilt med en høyhastighetsblander/granulator av typen Lödige modell M4 EL0D. I granulatoren ble det fylt 0,450 kg av peroksyssyre-blekemiddelet og de hensiktsmessige vektandeler av natriumsulfat og laurinsyre. Temperaturen ble regulert ved 50°C ved at varm luft ble blåst over granulatoren. Granuleringen ble utført i løpet av et tidsrom på 2 minutter mens blandeskovlhjulet roterte ved 300 rpm.

De fremstilte granuler ble fjernet og avkjølt i 10 minutter i et laboratorie-virvelskikt av typen Aeromatic (varemerke) (modell STREA-1).

Granulene ble siktet under fjerning av partikler over 1400 µm. Belegg ble påført i et trommelblander ved en temperatur på 30°C.

P a t e n t k r a v

1. Partikkelformig vaskemiddeladditiv-produkt som består av vaskemiddeladditiv-holdige legemer med størrelser i området 100-2000 μm , omfattende et vaskemiddeladditiv-materiale som er inne-lukket i et vannløselig materiale på en slik måte at det kan frigjøres, k a r a k t e r i s e r t v e d at hvert legeme omfatter en kjernepartikkel omfattende:

- (a) 25-95 vektprosent av et fast, partikkelformig, lagrings-følsomt vaskemiddeladditiv-materiale, og
- (b) 75-5 vektprosent av et organisk bindermateriale med et smeltepunkt på 25-80°C, hvor (a) og (b) er hovedsakelig jevnt fordelt gjennom hele kjernepartikkelen, hvilken kjernepartikkel er forsynt med 1-10 vektprosent av et ytre belegg av et organisk materiale med et smeltepunkt under smeltepunktet for bindermaterialet på under 60°C og en løselighet i vann ved 40°C på mer enn 20 vektprosent, og legemene har form av hovedsakelig avrundete partikler med gjennomsnittlig sfærisitet $\geq 0,85$ og med et porevolum på ikke mer enn 0,25 cm^3/g ; og produktet har en kompresjonsstyrke uttrykt ved en kompresjonskoeffisient som er større enn $0,5 \times 10^6 \text{ N/m}^2$.

2. Vaskemiddeladditiv-produkt ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at kjernepartikkelen omfatter 50-90 vektprosent av det faste, partikkelformige, lagringsfølsomme vaskemiddeladditiv-materiale og 50-10 vektprosent av det organiske bindermateriale.

3. Vaskemiddeladditiv-produkt ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at porevolumet er mindre enn 0,2 cm^3/g .

4. Vaskemiddeladditiv-produkt ifølge krav 1, 2 eller 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at bindermaterialet er valgt fra gruppen som består av ikke-ionisk overflateaktive midler, fettsyrer, polyetylenglykoler og anionisk overflateaktive midler, og blandinger av disse.

5. Vaskemiddeladditiv-produkt ifølge hvilket som helst av kravene 1-4, k a r a k t e r i s e r t v e d at belegnings-materialet er valgt fra gruppen som består av ikke-ionisk overflateaktive midler, fettsyrer, polyetylenglykoler og anionisk overflateaktive midler, og blandinger av disse, med et lavere smeltepunkt enn bindermaterialet.
6. Vaskemiddeladditiv-produkt ifølge hvilket som helst av kravene 1-5, k a r a k t e r i s e r t v e d at belegnings-materialet har et smeltepunkt på minst 5°C under smeltepunktet for bindermaterialet.
7. Vaskemiddeladditiv-produkt ifølge hvilket som helst av kravene 1-6, k a r a k t e r i s e r t v e d at vaskemiddeladditivet er valgt fra gruppen som består av enzymer, peroksyssyre-forbindelser, peroksygen- og klorblekemidler, fluorescerende midler og peroksyssyreblekemiddel-forløpere.
8. Vaskemiddeladditiv-produkt ifølge krav 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at vaskemiddeladditivet er en peroksyssyreblekemiddel-forløper.
9. Vaskemiddeladditiv-produkt ifølge krav 8, k a r a k t e r i s e r t v e d at peroksyssyreblekemiddel-forløperen er natrium-4-benzoyloksybenzensulfonat.
10. Vaskemiddeladditiv-produkt ifølge krav 8 eller 9, k a r a k t e r i s e r t v e d at bindermaterialet har en løselighet i vann ved 40°C på mer enn 20 vektprosent.
11. Fremgangsmåte for fremstilling av et partikkelformig vaskemiddeladditiv-produkt ifølge hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter følgende trinn: 25-95 vektprosent av et fast, partikkelformig, lagringsfølsomt vaskemiddeladditiv-materiale behandles i en høyhastighets-blander/granulator i nærvær av 75-5 vektdeler av

et organisk bindermateriale med et smeltepunkt på 25-80°C, hvorved granulering og kuledannelse utføres; kjernepartiklene dannes, fulgt av avkjøling og tilsetting av et organisk materiale med et smeltepunkt under smeltepunktet for bindermaterialet på under 60°C og en løselighet i vann ved 40°C på mer enn 20 vektprosent, hvorved belegging av kjernepartiklene skjer; det dannes legemer med en hovedsakelig avrundet form med gjennomsnittlig sfærisitet $\geq 0,85$, et porevolum på ikke mer enn 0,25 cm³/g og en kompresjonsstyrke uttrykt ved en kompresjonskoeffisient som er større enn $0,5 \times 10^6$ N/m².

12. Fremgangsmåte ifølge krav 11,
k a r a k t e r i s e r t v e d at granuleringen utføres ved en temperatur som er litt over bindermaterialets smeltepunkt.

13. Fremgangsmåte ifølge krav 11 eller 12,
k a r a k t e r i s e r t v e d at 50-90 vektdeler av vaske-middeladditivmaterialet behandles i nærvær av 50-10 vektdeler av det flytende organiske bindermateriale.

14. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 11-13,
k a r a k t e r i s e r t v e d at bindermaterialet er valgt fra gruppen som består av ikke-ionisk overflateaktive midler, fettsyrer, polyetylenglykoler og anionisk overflateaktive midler, og blandinger av disse.

15. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 11-14,
k a r a k t e r i s e r t v e d at belegningsmaterialet er valgt fra gruppen som består av ikke-ionisk overflateaktive midler, fettsyrer, polyetylenglykoler og anionisk overflateaktive midler, og blandinger av disse, med et lavere smeltepunkt enn bindermaterialet.

16. Fremgangsmåte ifølge hvilke som helst av kravene 11-15,
k a r a k t e r i s e r t v e d at belegningsmaterialet har et smeltepunkt på minst 5°C under smeltepunktet for bindermaterialet.

17. Fremgangsmåte ifølge hvilke som helst av kravene 11-16,
k a r a k t e r i s e r t v e d at vaskemiddeladditiv-
materialet er valgt fra gruppen som består av enzymer, peroksy-
syreforbindelser, peroksygen- og klorblekemidler, fluorescerende
midler og peroksysyreblekemiddel-forløpere.
18. Fremgangsmåte ifølge krav 17,
k a r a k t e r i s e r t v e d at vaskemiddeladditivet er en
peroksysyreblekemiddel-forløper.
19. Fremgangsmåte ifølge krav 18,
k a r a k t e r i s e r t v e d at peroksysyreblekemiddel-
forløperen er natrium-4-benzoyloksybenzensulfonat.
20. Fremgangsmåte ifølge krav 18 eller 19,
k a r a k t e r i s e r t v e d at bindermaterialet har en
løselighet i vann ved 40°C på mer enn 20 vektprosent.
21. Vaskepulverblanding,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter et vaske-
middeladditiv-produkt ifølge hvilket som helst av kravene 1-10.