



(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 152596 B

PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(21) Patentansøgning nr.: 1666/82

(22) Indleveringsdag: 14 apr 1982

(41) Alm. tilgængelig: 16 okt 1982

(44) Fremlagt: 21 mar 1988

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 15 apr 1981 FR 8107544

(51) Int.Cl.⁴

D 06 L 3/02

C 11 D 3/395

(71) Ansøger: *RHONE-POULENC CHIMIE DE BASE; 25, quai Paul Doumer; 92408 Courbevoie, FR

(72) Opfinder: Larbi *Aouni; FR, Max *Michel; FR

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) **Blegende granulat til anvendelse i detergenter og blegemidler samt fremgangsmåde til fremstilling af et sådant granulat**

polyphosphatet, eksempelvis natriumtriofosfat, hvor-
på man udover et bevæget leje af den således opnåede
blanding forstøver en cellulosederivatopløsning, f.eks.
i en dragérkedel, med påfølgende tørring og sigtning.

(56) Fremdragne publikationer

DK ans. nr. 2908/80, 2948/69

(57) Sammendrag:

1666-82

Granulatet består af N, N, N', N'-tetraacetylethylen-
diamin, samt et indhylningsmiddel indeholdende mindst
ét alkalimetalpolyphosphat og et alkalimetalcellulose-
derivat, såsom natriumcarboxymethylcellulose.

I et sådant granulat er tetraacetylethyldiamin godt
beskyttet mod de øvrige bestanddele i blandingen,
hvorimod det frigives ved anvendelse i vaske-/blege-
flotten.

Man opnår høj lagerbestandighed i vaskemiddel- og ble-
geblandinger og uændret blegningseffektivitet selv ved
lave temperaturer.

Ved fremstillingen af granulatet blander man i tør
tilstand i pulverform tetraacetylethyldiamin og

DK 152596 B

Den foreliggende opfindelse angår et blegende granulat indeholdende et indhylllet blegnings-aktiveringsmiddel, en fremgangsmåde til indhylling og granulering af et sådant aktiveringsmiddel samt til anvendelsen af de således opnåede granulater i eller sammen med detergenter og blegemidler. Opfindelsen angår ligeledes en fremgangsmåde til vask og blegning af tekstilmaterialer ved hjælp af en vaskeflotte og en blegeflotte, hvori man anvender granulatet ifølge opfindelsen.

Opfindelsen angår mere præcist hidtil ukendte, indhyllede granulater af N, N, N', N'-tetraacetylethylendiamin, fremstillingen af sådanne granulater og anvendelsen deraf i forbindelse med vaskemidler.

I det følgende skal forstås:

- ved tetraacetylethylendiamin: N, N, N', N'-tetraacetylethylendiamin;

- ved "perforbindelse" et salt, som i vandig opløsning frigiver et hydrogenperoxid, således som det f.eks. er tilfældet ved perborater, percarbonater, persilicater og perphosphater af alkalimetallerne;

- ved "detergent-blanding", som ligeledes betegnes som "vaskemiddel": et fast produkt indeholdende mindst et organisk overfladeaktivt middel, mindst en perforbindelse og mindst en såkaldt "builder", som er et additiv til detergenter, hvorefter en af dets funktioner er sequestrering af de ioner, som er ansvarlige for vandets hårdhed;

- ved "tekstilmaterialer": såvel naturlige, kunstige og/eller syntetiske fiber samt de produkter, som er fremstillet ud fra sådanne fibre;

- ved "kornstørrelse": udtrykket for partikelstørrelserne ved hjælp af deres middeldiameter. Ved middeldiameteren definerer man en diameter, der er så stor, at 50 vægt-% af partiklerne har en diameter større end eller mindre end den pågældende middeldiameter.

De klassiske detergent-blandinger, som anvendes til vask af tekstilmaterialer består af et overfladeaktivt stof (anionisk, ikke-ionisk, kationisk eller amfotært), en såkaldt "builder" samt en perforbindelse til blegning.

Det er velkendt, at perforbindelserne og især perhydraterne i vandigt medium og under visse betingelser frigiver en mængde hydrogenperoxid, som takket være sin oxideringsevne tillader fjernelsen af visse farvede pletter.

De i detergent-blandinger anvendte perforbindelser udviser kun en tilstrækkelig stor oxiderende aktivitet ved temperaturer, som i almindelighed er højere end 60 °C.

For at forøge blegningsvirkningen ved lave temperaturer af detergent-blandingen eller af blegnings-blandingen har man foreslået at tilsætte denne et organisk aktiveringsmiddel for perforbindelsen.

Aktiveringsmidlet omsætter sig med det af perforbindelsen frigivne hydrogenperoxid til dannelse i vaskeflottens medium af et blegemiddel, som er aktivt ved lavere temperaturer, f.eks. mellem 20 og 60 °C.

Blandt de kendte organiske aktiveringsmidler har tetraacetylethylendiamin vist sig at være særligt effektivt. Desværre udviser dette aktiveringsmiddel problemer med hensyn til stabilitet under oplagring, når det er in-

5 korporeret i detergent-blandinger. I kontakt med andre bestanddele i detergent-blandingerne, alkaliske forbindelser, perforbindelser og hydratiserede forbindelser, har aktiveringsmidlet en tilbøjelighed til at hydrolyseres og til at perhydrolyseres. Denne delvise nedbrydning medfører fremkomsten af skarpe lugtforannelser samt af farvning, såvel som en formindskelse af blegeevnen.

10 For at overvinde disse ulemper har man søgt at beskytte tetraacetylethylendiamin ved hjælp af en indhyllning, som ville isolere dette fra de andre bestanddele, som var tilbøjelige til at fremkalde nedbrydningen deraf.

15 Valget af indhyllningsmiddel er underkastet talrige krav, således f.eks.:

- det bør være fast ved stuetemperatur og bør ikke have et smeltepunkt højere end 40 °C;

20 - det bør være inert overfor for aktiveringsmidlet samt overfor sædvanlige bestanddele af detergent-blandinger;

- det bør være opløseligt eller dispergerbart i vaskeflotten;

25 - det bør lette overgangen til opløsning af tetraacetylethylendiamin og ikke medføre nogen forsinkelse af opløsningen deraf;

- det bør ikke formindske detergent-virkningen og blegevirkningen i vaskeflotten;

- man bør foretrække, at det har en særlig detergent-aktivitet, og at det som følge deraf eksisterer i for-

vejen i detergent-blandinger;

- man bør foretrække, at det er billigt.

Man bør bemærke, at ud over disse forskellige betingelser, som indhylningsmidlet bør tilfredsstille, vil
5 indhylningsmidlets art spille en rolle for karakteristika for de således opnåede granulater. Som følge heraf bør valget af indhylningsmidlet ligeledes foretages under hensyn til de kvaliteter, som kræves af granulaterne, og som er som følger:

10 - de opnåede granulater bør frigive krystallerne af tetraacetylethylendiamin allerede i begyndelsen af vaskbehandlingen til dannelse af pereddikesyreioner så hurtigt som mulig i vaskemiljøet.

15 - granulaterne bør være fast forbundne og have tilstrækkelig gode mekaniske egenskaber til ikke for tidligt at blive desintegreret under fremstillingsforløbet af detergent-blandingen og håndteringen deraf, især pakning og transport;

20 - endelig bør granulaterne have en sådan sammensætning, at den mængde indhylningsmiddel, som indføres i detergent-blandingen, ikke fremkalder en uligevægt i formuleringen, som fører til sekundære og ikke ønskede virkninger såsom f.eks. genudfældning eller dårlig kontrol med skumningen.

25 Der er således en vanskelighed, som bør løses, med hensyn til sammensætningen af de granulater, der skal fremstilles, som på den ene side stiller krav om en mindst mulig mængde indhylningsmiddel for ikke at bringe detergent-blandingen i uligevægt, og som på den
30 anden side kræver en maksimal mængde indhylningsmiddel for at fremme sammenbindingsvirkningen og de meka-

niske egenskaber og for at opnå en effektiv beskyttelse af tetraacetylethylendiaminet.

Der foreligger ligeledes en vanskelighed, som skal overvindes, med hensyn til fremstillingen af granulater med et højt indhold af tetraacetylethylendiamin. Sidstnævnte stof udviser faktisk ikke nogen egenskab, som kan betegnes som selvagglomerering, og det er nødvendigt at anvende et indhylningsmiddel, som besidder bindemiddelegenskaber, og problemet med granulering af tetraacetylethylendiamin er desto mere vanskelig at løse, jo mindre mængde indhylningsmiddel, der skal anvendes.

Af det ovenfor anførte fremgår, at valget af indhylningsmiddel er vanskeligt til opnåelse af en god beskyttelse for tetraacetylethylendiamin under oplagring med henblik på at bevare dets størst mulige blegningsaktivitet.

Man har igennem lang tid foreslået anvendelsen af forskellige typer indhylningsmateriale for tetraacetylethylendiamin. I fransk patentskrift nr. 2 281 160 omtales som indhylningsmidler langkædede fedtsyrer såsom myristinsyre, stearinsyre, hydrogenerede talgfedtsyrer, syre-voksarter eller voksarter af oxyderede paraffiner. Ulempen ved at anvende sådanne organiske stoffer er opnåelsen af granulater, som hyppigt udviser dårlige egenskaber ved håndtering på grund af bindemidlets fysiske natur. Man har derudover bemærket en forsinkelse i dannelsen af pereddikesyreioner.

I fransk patentskrift nr. 2 109 941 omtales derudover blandinger på granulatform indeholdende 5 til 50 vægt-% blegnings-aktiveringsmiddel, som består af tetraacetylglycoluril og 95 til 50 vægt-% af et indhylningsmiddel indeholdende natriumtriphosphat.

Idet den anvendte mængde bindemiddel er meget stor, er det ikke muligt at opnå granulater med høj koncentration af aktiveringsmidlet.

5 I DK ansøgning nr. 2908/69 omtales et aktiveringsmiddel på granulatform indeholdende tetraacetylethylendiamin og et granuleringsmiddel, som f.eks. kan være et tripolyphosphat, fortrinsvis en blanding af natrium- og kaliumtripolyphosphat.

10 Den foreliggende opfindelse har til formål at tilvejebringe hidtil ukendte, indhyllede granulater af tetraacetylethylendiamin, som tilfredsstiller alle de ovenfor anførte betingelser, og hvorved man undgår de ovenfor omtalte ulemper.

15 Man har nu tilvejebragt hidtil ukendte blegemiddelgranulater, som er ejendommelige derved, at de består af mindst:

- tetraacetylethylendiamin;

- et indhylningsmiddel bestående af mindst ét alkali-metal-polyphosphat og et alkalimetal-cellulosederivat.

20 Beskyttelsen af tetraacetylethylendiaminen i form af granulater ifølge opfindelsen tillader undertrykkelse af nedbrydningen af denne under oplagring, og den ændrer ikke på nogen som helst måde tetraacetylethylendiaminens aktiverings-kvaliteter i forhold til perforbindelserne.

25

Man har derudover ganske uventet fundet, at opløsningshastigheden for tetraacetylethylendiamin, som er granuleret og indhyllet ifølge opfindelsen, er større end opløsningshastigheden for tetraacetylethylendiamin i sig selv. En praktisk interesse knyttet til opfindel-

30

sen består således deri, at man meget hurtigt opnår dannelsen af pereddikesyreioner i vaskeflotten.

5 Man bemærker endelig, at inkorporeringen af tetraacetylethylendiamin i detergent-blandingerne lettes derigennem, at man har muligheden for at gennemføre blandingen i tør tilstand af granulaterne ifølge opfindelsen og de andre bestanddele i detergent-blandingen.

10 Et andet formål med den foreliggende opfindelse er tilvejebringelsen af en fremgangsmåde til fremstilling af sådanne blegemiddelgranulater, som er ejendommelig derved, at man gennemfører en blanding af tetraacetylethylendiamin og alkalimetal-polyphosphat i pulverform, og at man over det således dannede bevægelige leje forstøver en opløsning af et alkalimetal-cellulosederivat.

15 Det skal allerede her nævnes, at man ved "opløsning" lige såvel forstår en opløsning som en dispersion af cellulosederivatet.

20 I det følgende skal nærmere beskrives arten og karakteristika for de forbindelser, som indgår i granulaterne ifølge opfindelsen.

25 Den tetraacetylethylendiamin, der skal behandles, foreligger i form af partikler med en kornstørrelse på mellem 0,02 og 0,25 mm, fortrinsvis mellem 0,05 og 0,15 mm. Man foretrækker, at den anvendte tetraacetylethylendiamin udviser den ovenfor omtalte kornstørrelse, fordi, dersom partiklerne er for små, foregår dannelsen af uønskeligt støv, og dersom partiklerne er for store, risikerer man at have problemer med agglomering, og opløsningen af tetraacetylethylendiaminen vil
30 le under anvendelsen med vaskemidler blive bremset.

Tetraacetylethylendiaminens kornstørrelse bestemmes på sædvanlig måde, f.eks. ved sigtning i tør tilstand, ved bundfældning eller ved direkte tælling af partiklerne ved hjælp af et apparat af mærket "COULTER-COUNTER" som er baseret på en registrering af de lednings-
5 evnemæssige forstyrrelser, som ledsager passagen af partiklerne gennem en diafragma med fastlagte dimensioner.

Man anvender som indhylningsmiddel alkalimetallpolyphosphater, fortrinsvis natriumpolyphosphater. Til
10 opfindelsen egner sig natriumpyrophosphat, natriumhydrogenpyrophosphat og natriumtriphosphat. Disse salte anvendes fortrinsvis i vandfri form.

Blandt de ovenfor omtalte natriumpolyphosphater vælges fortrinsvis natriumtriphosphat. Man anvender det
15 i form af handelsvaren, der indeholder metalurenheder, såsom jern, kobber og nikkel. Mængden af metalioner overskrider i almindelighed ikke 200 ppm. Man foretrækker anvendelsen af et natriumtriphosphat med et formindsket indhold af metalliske urenheder, f.eks. på mellem 20 og 100 ppm.
20

Med hensyn til natriumtriphosphatets kornstørrelse, som er bestemt på analog måde til kornstørrelsen for tetraacetylethylendiamin, befinder denne sig mellem
25 0,02 og 0,8 mm, hvilket svarer til det i vaskemidler sædvanligvis anvendte natriumtriphosphat.

Den anden bestanddel, som indgår i indhylningsmidlet, er af organisk art, eftersom det drejer sig om et cellulosederivat. I denne sammenhæng kan nævnes carboxymethylcellulose, methylcellulose eller hydroxyethylcellulose.
30

Disse cellulosederivater anvendes fortrinsvis i form

af deres natriumsalte.

5 Natriumcarboxymethylcellulose udgør et foretrukket udgangsmateriale. Der kræves ikke nogen præcis kornstørrelse deraf, eftersom det tages i brug i form af en vandig opløsning.

10 Man anvender ifølge opfindelsen natriumcarboxymethylcellulose, således som det for tiden anvendes til vaskemidler. Det udviser en substitutionsgrad, der varierer fra 0,5 til 0,7: substitutionsgraden udtrykker det gennemsnitlige antal af carboxylgrupper, som er bundet til hvert led i cellulosekæden. Med hensyn til varens polymerisationsgrad, som er afledt af cellulosekædens længde, og som bestemmer viskositeten, fastlægges denne på en sådan måde, at man opnår en opløsning med den ønskede viskositet, som vil blive nærmere præciseret i det følgende.

De ovenfor definerede forskellige forbindelser indgår i sådanne mængder, at man opnår blegende granulater med følgende sammensætning:

- 20 - 55 - 90 vægt-% tetraacetylethylendiamin;
- 10 - 45 vægt-% indhylningsmiddel.

25 I det man fortrinsvis vælger natriumtriphosphat og natriumcarboxymethylcellulose som indhylningsmiddel, skal i det følgende defineres de anvendte mængdeforhold deraf; men det er klart, at de i det efterfølgende anførte værdier lige såvel er egnede, når man anvender et andet polyphosphat eller et andet cellulosederivat.

30 Den i indhylningsmidlet anvendte mængde natriumcarboxymethylcellulose udtrykt ved vægt-forholdet (natriumcarboxymethylcellulose/tetraacetylethylendiamin) kan variere inden for et interval, hvis grænser fast-

lægges på følgende måde: den nedre grænse fastlægges således, at de opnåede granulater har de krævede mekaniske modstandsdygtigheds-egenskaber, og den øvre grænse defineres som en funktion af mindst to parametre, der skal respekteres: nemlig på den ene side en fysisk-kemisk parameter, som fører til undgåelsen af et overskud af natriumcarboxymethylcellulose, som man risikerer ville kunne forsinke frigivelsen af tetraacetylethyldiamin og dannelsen af pereddikesyreioner, og på den anden side en begrænsning knyttet til fremgangsmåden ved fremstillingen af granulaterne, som så ville nødvendiggøre anvendelsen af en meget større vandmængde, som ville blive fjernet ved tørring, og som i sig selv ville gøre det umuligt at gennemføre granuleringen. Natriumcarboxymethylcellulose-mængden vælges således, at det omtalte forhold varierer fra 1/100 til 1/10, fortrinsvis fra 1/30 til 1/15.

Den anvendte mængde natriumtriphosphat udtrykt ved vægt-forholdet (natriumtriphosphat/tetraacetylethyldiamin) er ikke kritisk og kan varierer inden for brede grænser. Den er dog imidlertid en funktion af mængderne af tetraacetylethyldiamin og af natriumcarboxymethylcellulose, og den skal således fastlægges, således af vægt-forholdet mellem den og tetraacetylethyldiamin varierer fra 1/10 til 1/1, fortrinsvis mellem 1/4 til 2/3.

I det efterfølgende er anført som eksempel foretrukne sammensætninger for granulat ifølge opfindelsen: (procentandelene er udtrykt i vægt-% af tørstofindholdet).

- 60 - 75 vægt-% tetraacetylethyldiamin
- 20 - 40 vægt-% natriumtriphosphat
- 2 - 4 vægt-% natriumcarboxymethylcellulose.

Med hensyn til fremgangsmåden til fremstilling af blegende granulater ifølge opfindelsen har man fundet, at det var gunstigt at gennemføre indhylningen samtidig med en agglomerering, som direkte førte til granulater, der egnede sig til tilsætning til detergent-blandinger.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen består deri, at man først gennemfører en blanding i pulverform af tetraacetylethylendiamin og af natriumpolyphosphat, som er bragt den ønskede kornstørrelse, og i det egnede forhold, at man udtager den således opnåede blanding på en hvilken som helst måde, som tillader dannelsen af et bevægeligt leje, over hvilket man så forstøver en opløsning af cellulosederivatet på natriumformen.

I det efterfølgende skal beskrives fremgangsmåden til fremstilling af granulat ifølge opfindelsen, idet man har valgt natriumtriphosphat og natriumcarboxymethylcellulose som indhylningsmiddel; men denne fremgangsmåde kan let af fagmanden tillempes til anvendelsen af et andet polyphosphat eller et andet cellulosederivat.

Ifølge en foretrukken udførelsesform for opfindelsen, som tillader kontinuert opnåelse under industrielle forhold af blegende granulat, går man frem på følgende måde:

Man begynder med at fremstille en homogen, pulverformig blanding af tetraacetylethylendiamin og natriumtriphosphat. Til opnåelse heraf afvejes først de to ovenfor nævnte bestanddele med den ønskede kornstørrelse, hvorpå de indføres i en blandemaskine. Man anvender en blandemaskine, som kan være et hvilken som helst apparatur, der tillader opnåelse af en tørblanding uden ødelæggelse af kornstørrelsen. Til denne behandling egner sig roterende tromle-blandere eller Y-formede, roterende blandere, eller blandere af typen kube-blandere.

Man hælder derpå den således opnåede blanding over i et granuleringsapparat, som kan være en roterende tromlegranulator med en betydelig ladning i bevægelse.

5 En illustration af denne type apparatur, som fortrinsvis anvendes, er en dragérmaskine med cylindrisk legeme udrustet med tilførsels- og udtømningsanordninger for pulveret samt ligeledes forsynet med en anordning til forstøvning af væske under tryk. Dragérmaskinen har et legeme, hvis hældning i forhold til rotationsaksen for-
10 trinsvis er på $43 - 45^\circ$ i forhold til den horisontale linie.

I dragérmaskinen anbringes en charge bestående af tetraacetylethylendiamin og natriumtriphosphat på $30 - 100 \text{ kg}$ pr m^3 dragérmaskine, fortrinsvis fra $40 - 80 \text{ kg}$ pr. m^3
15 dragérmaskine.

Den pulverformede blanding holdes i bevægelse takket være dragérmaskinens rotation:

Dragérmaskinens rotationshastighed er så stor, at tangentialhastigheden for dragérmaskinens legeme er fra
20 $0,5 - 3 \text{ m/s}$, fortrinsvis fra $1 - 2 \text{ m/s}$.

Derpå gennemfører man fremstillingen af den natriumcarboxymethylcelluloseopløsning, som skal forstøves. Ved fremstillingen af denne opløsning søger man at anvende den mindst mulige mængde vand for at undgå eller nedbringe tørrings-behandlingen. Den mængde vand, der skal anvendes, er en funktion af den ønskede koncentration af
25 natriumcarboxymethylcellulose, som ikke bør være for høj, eftersom man så ville opnå en for høj viskositet, som ville forhindre enhver forstøvning. Denne koncentration
30 bør defineres således, at man opnår en opløsning til forstøvning med slutviskositet på mindre end 200 cp : viskositeten på 200 cp svarer til en måling udført ved 50°C på

et forskydningstype viskosimeter og under anvendelse af en 5 procentlig opløsning: den hastighed, der vælges til målingen, befinder sig mellem 25 s^{-1} og 200 s^{-1} .

Man anvender fortrinsvis en natriumcarboxymethylcellulose med en viskositet på mellem 100 og 150 cp.

- 5 Man anvender i almindelighed en natriumcarboxymethylcellulose af den såkaldte detergent-kvalitet; man fremstiller opløsninger indeholdende fra 2 - 10%, fortrinsvis 3 - 8 vægt-% natriumcarboxymethylcellulose.

- 10 Opløsningen af natriumcarboxymethylcellulose, der skal forstøves, fremstilles og holdes ved en temperatur, der fortrinsvis er mellem 30 og 80 °C ved hjælp af en passende opvarmningsanordning.

- 15 Man gennemfører forstøvning af natriumcarboxymethylcellulosen over den pulverformede blanding ved hjælp af en pulveriseringsdyse under et tryk på 2 - 10 bar, fortrinsvis på 4 - 5 bar.

Varigheden af forstøvningen er en funktion af den mængde natriumcarboxymethylcellulose, som man ønsker at indføre i granulatet.

- 20 Det færdige granulat udtages af dragérkedlens legeme ved hjælp af en udtømningsanordning, såsom en kniv eller en anden type. Man opnår et fugtigt pulver med et vandindhold på 20 - 40%, fortrinsvis på 25 - 35%.

- 25 Der arbejdes fortrinsvis kontinuert. For at gøre dette tilfører man råvarerne kontinuert til dragérkedlen, således at man opnår en gennemsnitlig opholdstid for granulatet i dragérkedlen på 10 - 60 minutter, og man udtager de opnåede granulater efterhånden ved hjælp af en passende udtagningsanordning.

Det således opnåede granulat undergår derpå en simpel sigtning, og alene ved denne behandling opnås den for anvendelsen ønskede kornstørrelse.

5 Man ønsker i almindelighed for at undgå udskillelse af granulatet under oplagring af vaskemidlerne en sådan kornstørrelsesfordeling, at granulaternes diameter strækker sig fra 0,4 - 2,0 mm, fortrinsvis fra 0,6 - 1,2 mm.

10 De fine partikler bliver ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen i dragérkedlen. De grove granulatpartikler, som udgør sigteresten formales derimod på hvilket som helst egnede apparatur og tilbageføres til dragérkedlen.

15 Man kan til belysning nævne, at sigtningen kan gennemføres ved en enkelt passage over et roterende eller skråtstillet sold med en passende maskevidde.

20 Fremgangsmåden til indhylning og granulatfremstilling ifølge opfindelsen tillader, at man opnår en hvilken som helst forud defineret kornstørrelsesfordeling gennem valget af de pulverformede materialers kornstørrelse og betjeningen af sigtningsprocessen efter granulatfremstillingen.

25 Efter denne kornstørrelses-udvælgelse tørres granulatet i en strøm af varm luft i almindelighed på 30 - 60 °C.

30 Tørring kan gennemføres på hvilken som helst måde. Man kan f.eks. anvende en tørringstunnel, hvorigennem man bevæger granulatet anbragt på et rullebånd i modstrøm med den varme luft. Man kan ligeledes tørre granulatet i en ovn med f.eks. drejende bund.

Tørringsapparatet vælges således, at granulatet ikke nedbrydes under tørringsforløbet.

5 Det blegende granulat ifølge opfindelsen har en regelmæssig kornstørrelsesfordeling, gode mekaniske egenskaber, og det kan let inkorporeres i detergenter og blegemidler.

10 Indførelsen af blegende granulat ifølge opfindelsen i detergent-blandinger og i blegnings-blandinger foregår i almindelighed ved simpel tørblanding som en eftertilsætning til den tørre detergent-blanding efter forstøvningen.

15 Granulatet ifølge opfindelsen kan udover at anvendes ved detergenter og blegemidler sættes direkte til en vaskeflotte, som indeholder en detergent-blanding og en blegemiddel-blanding indeholdende en perforbindelse, når det drejer sig om industriel anvendelse.

20 De detergent-blandinger, hvori det blegende granulat kan inkorporeres, indeholder udover perforbindelsen, der tjener som blegemiddel, mindst ét overfladeaktivt middel af typen anionisk, ikke-ionisk, kationisk eller amfotært, samt mindst én såkaldt "builder".

25 Som eksempler på blegende perforbindelser, der egner sig til anvendelsen, skal især nævnes natriumperborat, tetrahydrat, som er den mest hyppigt anvendte forbindelse, såvel som andre, klassiske perforbindelser, såsom natriumperboratmonohydrat, natriumperkarbonat, natriumpersilikat og natriumperphosphaterne.

30 Med hensyn til valget af overfladeaktivt middel henvises bl.a. til samleværket "Encyclopedia of Chemical Technology - Kirk OTHMER - volume 19" til forskellige væsker i serien: Surfactant Sciences Series, Marcel

DEKKER Inc - Vol. 1: Nonionic Surfactants af Martin J. SCHICK; Vol. 4: Cationic Surfactants af Erik JUNGGERMANN; Vol. 7: Anionic Surfactants af Warner M. LINFIELD.

5 Som eksempler på anioniske overfladeaktive midler, der lader sig anvende, kan nævnes:

- alkalimetalsæber, såsom natriumsæber eller kaliumsæber af mættede eller umættede fedtsyrer indeholdende 8 - 24 carbonatomer, fortrinsvis 14 - 20 carbonatomer, eller aminocarboxylsyrederivater, såsom natrium-N-laurylsarconisat, natrium-N-acylsarconisat.

10 - alkaliske sulfonater såsom alkylsulfonater, arylsulfonater eller alkylarylsulfonater, især alkylbenzensulfonater med formlen $R_1-C_6H_4-SO_3M_1$, hvori gruppen R_1 er ligekædet eller forgrenet alkylgruppe indeholdende 8 - 13 carbonatomer, såsom f.eks. nonylgruppen, dodecylgruppen, tridecylgruppen, og hvori M_1 betyder et natrium- eller kaliumatom, en ammoniumgruppe, diethanolamin eller triethanolamin; alkylnaphtalensulfonater såsom natriumnonylnaphtalensulfonat. Man kan anvende andre sulfonater, såsom N-acyl, N-alkyltaurater med formlen $R_2-CO-N(R'_2)-CH_2-CH_2-SO_3Na$, hvori R_2 betyder en alkylgruppe indeholdende 11 - 18 carbonatomer, og hvori R'_2 er en methylgruppe eller ethylgruppe: som f.eks. natrium-N-oleyl, N-methyltaurat eller natrium-N-palmityl, N-methyltaurat.

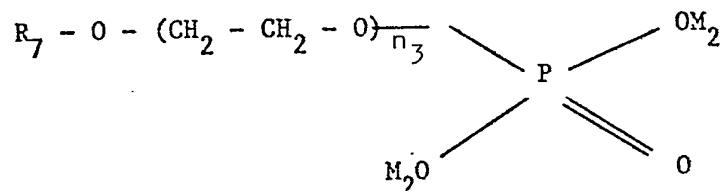
20 - β -sulfoethylestere af fedtsyre f.eks. af laurinsyre, myristinsyre eller stearinsyre: olefinsulfonater indeholdende 12 - 24 carbonatomer, som er opnået ved sulfonering ved hjælp af svovltrioxid af α -olefiner såsom 1-dodecen, 1-tetradecen, 1-hexadecen, 1-octadecen, 1-eicosen eller 1-tetracosen.

- sulfater og sulfaterede produkter: blandt alkylsul-
fater svarende til formlen $R_3OSO_3M_1$, kan nævnes så-
danne, hvori gruppen R_3 er en laurylgruppe, cetylgruppe
eller myristylgruppe, og hvori M_1 har den tidligere an-
førte betydning: sulfaterede naturligt forekomne olie-
og fedtstoffer; dinatriumsaltet af sulfateret oliesyre;
polyoxyethylerede og sulfaterede fedtsyrer med formlen
 $R_4-(O-CH_2-CH_2)_{n_1}OSO_3M_1$, hvori gruppen R_4 er
en alkylgruppe indeholdende 6 - 16 carbonatomer, så-
som f.eks. myristylgruppen, eller en lineær eller for-
grenet alkylgruppe, såsom f.eks. en hexylgruppe, octyl-
gruppe, decylgruppe eller dodecylgruppe, og hvori n_1 angiv-
er antallet af mol ethylenoxid, som kan variere fra
1 - 4, samt hvori M_1 har den tidligere anførte betyd-
ning; polyoxyethylerede og sulfaterede alkylphenoler
med formlen $R_5-C_6H_4-(O-CH_2-CH_2)_{n_2}OSO_3M_1$,
hvor gruppen R_5 er en ligekædet eller forgrenet al-
kylgruppe indeholdende 8 - 13 carbonatomer, såsom
f.eks. en octylgruppe, nonylgruppe eller dodecylgruppe,
hvor n_2 er antallet af mol ethylenoxid, som kan vari-
ere fra 1 - 6, samt hvori M_1 har den tidligere anførte
betydning.

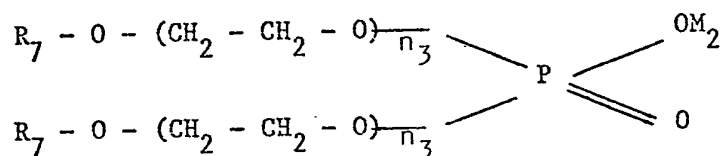
- primære og sekundære estere af orthophosphorsyre
eller en af dennes salte, som for alkylphosphaterne
kan være repræsenteret ved formlen $(R_2O)-PO-(OM_2)_2$ og
for dialkylphosphaterne med formlen $(R_6O)_2-PO-(OM_2)$,
hvor gruppen R_6 er en lineær eller forgrenet alkyl-
gruppe indeholdende 6 - 12 carbonatomer, og hvori M_2
betyder et hydrogenatom, natriumatom eller kaliumatom.
Som eksempler på gruppen R_6 kan nævnes n-hexyl, n-octyl,
n-ethylhexyl, dimethylhexyl, n-decyl, dimethyloctyl,
trimethylheptyl og trimethylnonyl.

- mono- eller diestere af orthophosphorsyre eller en af
dennes salte, der er polyoxyethyleret, og som kan
gengives for polyoxyethylerede alkylphosphaters vedkom-

mende med formlen



og for polyoxyethylinerede dialkylphosphaters vedkom-
mende med formlen



5 hvori gruppen R_7 betyder en lineær eller forgrenet
alkylgruppe indeholdende 6 - 12 carbonatomer, en phe-
nylgruppe, en alkylphenylgruppe med en alkylkæde in-
deholdende 8 - 12 carbonatomer, hvori n_3 er antallet
af mol ethylenoxid, som kan variere fra 2- 8, samt
hvor M_2 har den tidligere anførte betydning. Som
10 eksempler på gruppen R_7 kan nævnes hexylgruppen, octyl-
gruppen, decylgruppen, dodecylgruppen og nonylphenyl-
gruppen.

Man kan som ikke-ioniske overfladeaktive midler i almindelighed anvende sådanne forbindelser, som opnås ved kondensation af alkylloxid med en organisk forbindelse, som kan være alifatisk eller alkylaromatisk. Egnede ikke-ioniske overfladeaktive midler er:

- polyoxyethylerede alkylphenoler, f.eks. kondensationsprodukter mellem ethylenoxid i en mængde på 5 - 25 mol pr. mol alkylphenol, idet alkylgruppen kan være lige-kædet eller forgrenet og indeholde 6 - 12 carbonatomer. Man kan især nævne nonylphenol kondenseret med ca. 10 - 30 mol ethylenoxid pr. mol phenol, dinonylphenol kondenseret med 15 mol ethylenoxid pr. mol phenol og dode-

cylphenol kondenseret med 12 mol ethylenoxid pr. mol phenol.

5 - polyoxyethylerede alifatiske alkoholer resulterende fra kondensationen med ethylenoxid i en mængde på 5-30 mol ethylenoxid og ligekædede eller forgrenede fedtal- koholer indeholdende 8 - 22 carbonatomer: f.eks. kon- densationsprodukter af ca. 15 mol ethylenoxid med 1 mol tridecanol eller kokosoliealkohol: myristylalko- hol kondenseret med 10 mol ethylenoxid.

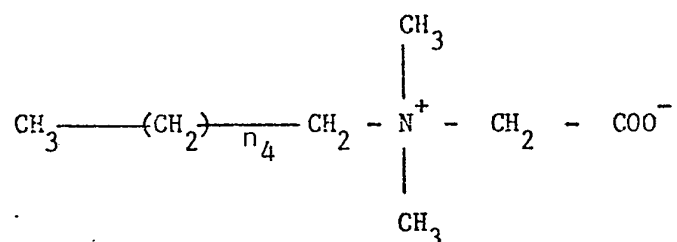
10 - carboxylsyreamider, såsom f.eks. diethanolamider af fede syrer, som eventuelt er polyoxyethylerede, såsom laurinsyre eller kokosfedtsyre,

15 - polyoxyethylerede og polyoxypropylerede alkoholer: en belysning af denne type overfladeaktive midler er de velkendte produkter, der sælges under handelsnavnet "PLURONICS" ®. Disse opnås ud fra propylenglycoler der i sig selv er uopløselige i vand, eller ud fra lavere alifatiske alkoholer indeholdende 1 - 8, fortrinsvis 3 - 6 carbonatomer, som man kondenserer med propylen- 20 oxid, og som ligeledes er uopløselig i vand. Disse i vand uopløselige propylenoxidderivater gøres opløseli- ge ved omsætning med ethylenoxid.

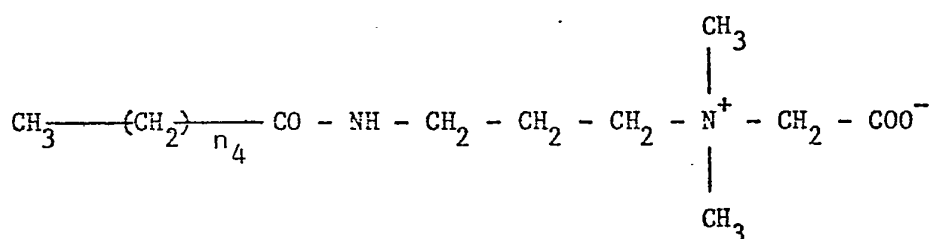
Man kan som kationiske midler anvende diaminer, såsom diaminerne af typen $R_8-NH-C_2H_4-NH_2$, hvori R_8 er en al- 25 kylgruppe indeholdende 12 - 22 carbonatomer, f.eks. N-2-aminoethylstearylamin og N-2-aminoethylmyristyl- amin; amid-aminer såsom sådanne af typen $R_9-CO-NH-C_2H_4-NH_2$, hvori R_9 er en alkylgruppe indeholdende 9 - 20 carbonatomer, f.eks. N-2-aminoethylstearylamid og N- 30 2-aminoethylmyristylamid: kvaternære ammoniumforbin- delser især sådanne, hvori en af de til nitrogenatomet bundne grupper er en alkylgruppe indeholdende 1 - 3 car- bonatomer, herunder indbefattet sådanne alkylgrupper med

1 - 3 carbonatomer, som er bærere af inerte substituenter, f.eks. halogen, acetat, methylsulfat etc.. Som repræsentative eksempler på overfladeaktive midler af den kvaternære ammoniumtype skal nævnes: ethyldimethylstearylammoniumchlorid, benzyldimethylstearylammoniumchlorid, benzyldiethylstearylammoniumchlorid, trimethylstearylammoniumchlorid, trimethylcetylammoniumbromid, dimethylethyldilaurylammoniumchlorid, dimethylpropylmyristylammoniumchlorid såvel som de tilsvarende methylsulfater og acetater.

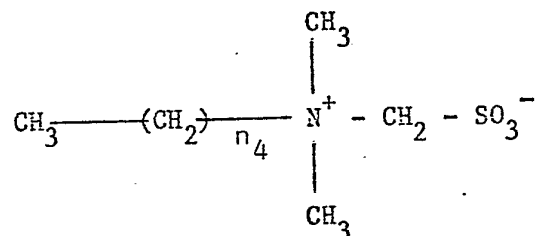
Endelig kan man anvende amfotære overfladeaktive midler, såsom alkyldimethylbetainerne med formlen:



alkylamidopropyldimethylbetainerne med formlen:



alkyltrimethylsulfobetainerne med formlen:



idet i disse formler n_4 befinder sig mellem 9 og 16.

De ovenfor omtalte forskellige anioniske, ikke-ioniske, kationiske og amfotære overfladeaktive midler kan an-

vendes alene eller i blanding.

Blandt de ovenfor omtalte overfladeaktive midler egner sig især godt natriumalkylbenzensulfonaterne, natriumstearat, fedtalkoholsulfaterne, polyoxyethylerede fedt-
5 alkoholsulfater og polyoxyethylerede fedtalkoholer, polyoxyethylerede og polyoxypropylerede fedtalkoholer, og de anvendes fortrinsvis i detergent-blandingerne.

Detergent-blandingerne kan derudover indeholde såkaldte "buildere", hvoraf en funktion er sekvestrering af
10 calciumioner og magnesiumioner, som foreligger i vandet.

Som eksempler på alkaliske additiv-salte, som kan anvendes til dette formål, kan nævnes carbonater, silikater, phosphater og polyphosphater. Man kan især nævne
15 natriumtriphosphat, natriumpyrophosphat og kaliumpyrophosphat samt natriumorthophosphat.

Som såkaldte "buildere" egner sig ligeledes naturlige silicater af aluminiumoxid eller indeholdende blandt andet aluminiumoxid, såsom bentonit eller vermiculit;
20 syntetiske zeolither af typen A.

Man kan ligeledes anvende organiske, alkaliske additiv-salte, såsom:

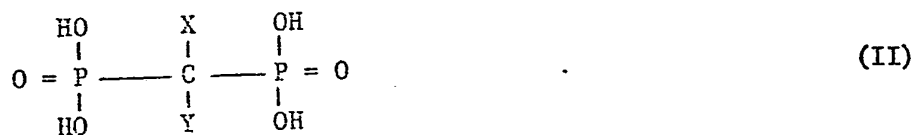
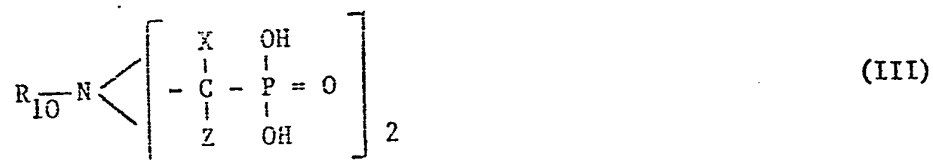
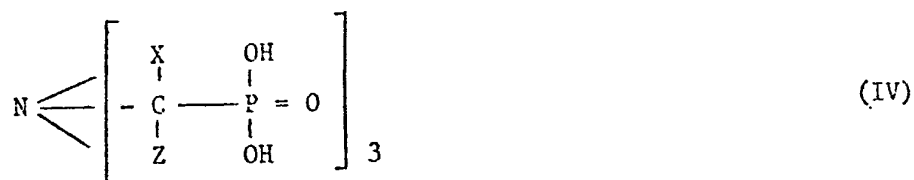
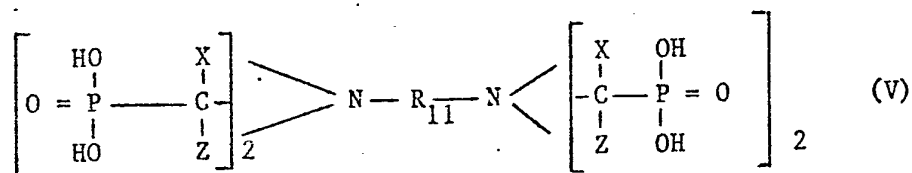
- aminopolycarboxylsyre, der fortrinsvis anvendes i form af alkalimetalsalte, i almindelighed i form af
25 natriumsalte. Som eksempler kan nævnes nitrilotrieddikesyre, ethyldiamintetraeddikesyre, N-hydroxyethylethyldiamintrieddikesyre. Ligeledes egner sig diethylen-
30 triaminpentaeddikesyre og de højere homologe af ovennævnte aminopolycarboxylsyre. Blandt de ovenfor nævnte forbindelser foretrækker man at anvende ethyldiamintetraeddikesyre (E.D.T.A.) og diethylen-

triaminpentaeddikesyre (D.T.P.A).

- hydroxycarboxylsyre, eventuelt på saltform, såsom citronsyre, vinsyre, gluconsyre, sukkersyre,

- natriumoxydiacetat.

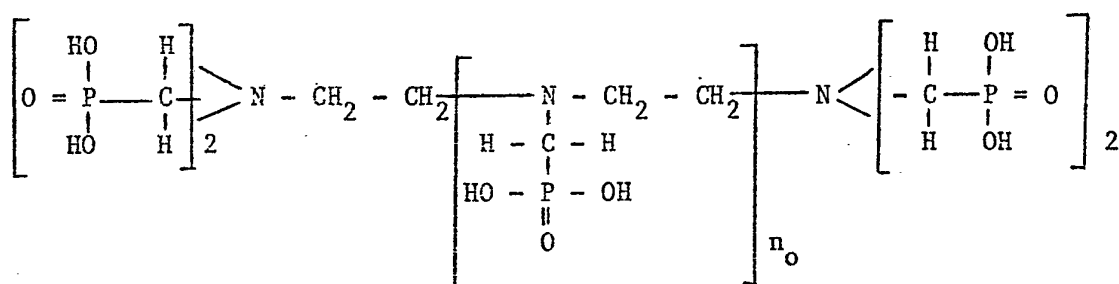
5 - fosfoniumsyre, der fortrinsvis anvendes på alkali-metalform, i almindelighed i form af salte af natrium eller af kalium. Man kan anvende diphosfoniumsyre og polyfosfoniumsyre, der svarer til følgende formler (I til V):



hvor R_{10} betegner en alkylgruppe, og R_{11} betegner en alkylengruppe indeholdende fra 1 - 8, fortrinsvis 1 - 4

carbonatomer; X og Z betegner et hydrogenatom eller en alkylgruppe indeholdende 1 - 4 carbonatomer og Y betegner en af følgende grupper: - OH, - NH₂ eller NXR₁₀.

5 Man kan ligeledes anvende en phosphoniumsyre svarende til følgende formel (VI):



hvor n_0 betegner et tal fra 1 - 4.

Andre eksempler på passende phosphoniumsyre er omtalt i fransk patentskrift nr. 2 437 442.

10 Man vælger fortrinsvis følgende phosphoniumsyrer: amino-tri-(methylenphosponium)-syre (A.T.M.P.), ethylendiamin-tetra(methylenphosponium)-syre (E.D.T.M.P), diethylentriamin-penta-(methylenphosponium)-syre (D.T.P.M.P.).

15 De ovenfor beskrevne såkaldte "buildere" kan anvendes alene; men de anvendes fortrinsvis i blandinger. Man vælger fortrinsvis natriumdisilicat, natriumcarbonat, natriumorthophosphat, natriumpyrophosphat, natriumtriphosphat og natriumsaltet af nitrilotrieddikesyre.

20 Detergent-blandingerne indeholder i almindelighed foruden de overfladeaktive stoffer og de såkaldte "builder" et vist antal klassiske additiver i varierende mængde. Eksempler på sådanne bestanddele er (f.eks.) midler, som tillader kontrol med skumningen, såsom

polysiloxanerne; uorganiske salte såsom natriumsulfat; blegemidler, såsom hydrogenperoxid og hydrater deraf, peroxider og persalte alene eller i blanding med prækursorer til blegning, samt andre midler til mod-

5 virkning af genaflejring såsom carboxymethylcellulose, carboxymethylhydroxyethylcellulose, polyvinylalkohol, maleinsyre-vinylether-kopomolymerisater, acrylsyre alene eller copolymeriseret med vinyl-monomere samt vandopløselige sulfonerede polyestere, vandopløselige polyester-

10 polyurethaner; fluoresceringsmidler, såsom stilbener, furaner, thiophener, såvel som små mængder af parfume, farvestoffer og enzymer.

De blegende granulater indføres i detergent-blandingerne i en sådan mængde, at indholdet deraf bliver ca.

15 1 - 10 vægt-% tetraacetylethylendiamin, fortrinsvis 2 - 4%.

Perforbindelsen tilsættes detergent-blandingerne i en mængde på 5 - 35 vægt-%, fortrinsvis 10 - 20%.

Vægtforholdet mellem tetraacetylethylendiaminen og perforbindelsen kan strække sig fra $2/3$ - $1/35$, fortrinsvis fra $1/2$ - $1/20$.

20

Detergent-blandingerne indeholder mindst 5 - 50 vægt-% af et overfladeaktivt middel som kan være anionisk, ikke-ionisk, kationisk, amfetært eller blandinger deraf, samt 10 - 60 vægt-% af en såkaldt "builder". Man

25 anbringer fortrinsvis i detergent-blandingerne 5 - 25 vægt-% af et anionisk eller ikke-ionisk overfladeaktivt middel eller blandinger deraf samt 10 - 40 vægt-% af en såkaldt "builder".

I det efterfølgende er til belysning anført eksempler på detergent-blandinger, hvori man kan indføre blegende granulater ifølge opfindelsen.

30

De anførte procentandele er udtrykt i vægt-%.

Detergent-sammensætning (1)

	- lineær alkylbenzensulfonat	
	(alkylgruppen indeholdende ca. 12 carbonatomer)	6,2
5	- naturlig talgsæbe	4,4
	- fedtalkohol indeholdende 18 carbonatomer	
	og bærende 11 ethylenoxidgentagelsesgrupper	3,2
	- natriumtriphosphat	41,3
	- natriumsulfat	12,7
10	- natriumperborat	23,2
	- carboxymethylcellulose	0,5
	- fugtighed	8,5

Detergent-sammensætning (2)

	- fedtalkohol indeholdende 14 carbonatomer	
15	og knyttet til 7 gentagelsesgrupper af ethylen-	
	oxid	11
	- natriumorthophosphat	4
	- natriumpyrophosphat	10
	- natriumtriphosphat	26
20	- natriumdisilicat	8
	- natriumsulfat	13
	- natriumperborat	20
	- carboxymethylcellulose	0,5
	- skumregulerende middel (polymethylsiloxan)	0,5
25	- fugtighed	7

Detergent-sammensætning (3)

	- lineær alkylbenzensulfonat (alkyldele	
	indeholdende ca. 12 carbonatomer)	11
	- kokusfedtsyresæbe	10
30	- natriumtriphosphat	35
	- natriumdisilicat	5

- natriumsulfat	5
- natriumperborat	20
- enzym	1
- fugtighed	13

5 Detergent-sammensætning (4)

	- lineært alkylbenzensulfonat (alkylgruppen indeholdende ca. 12 carbonatomer)	13,5
	- natriumstearat	1,3
	- fedtalkohol indeholdende 18 carbonatomer	
10	og forsynet med 11 gentagelsesgrupper af ethylenoxid	3,7
	- natriumorthophosphat	0,9
	- natriumpyrophosphat	5,8
	- natriumtriphosphat	26,5
15	- natriumdisilicat	4,5
	- natriumcarbonat	0,6
	- natriumsulfat	8
	- natriumperborat	25
	- fugtighed	10,2

20 Detergent-sammensætning (5)

	- lineær alkylbenzensulfonat (alkylgruppen indeholdende ca. 12 carbonatomer)	9,2
	- natriumstearat	6,7
	- fedtalkohol indeholdende 18 carbonatomer	
25	og tilknyttet 11 gentagelsesgrupper af ethylenoxid	4,8
	- natriumorthophosphat	1,1
	- natriumpyrophosphat	3,4
	natriumtriphosphat	30,2
30	- natriumdisilicat	6,6
	- natriumcarbonat	1,2
	- natriumsulfat	14,2
	- natriumperborat	11,4

- fugtighed

11,2

5 Granulaterne ifølge opfindelsen udviser en fremragende holdbarhed under oplagring i detergent-sammensætninger: tetraacetylethylendiaminen er effektivt beskyttet overfor andre bestanddele i detergent-sammensætningen, som ville kunne risikere at nedbryde dem.

10 Detergent-sammensætninger indeholdende blegende granulat ifølge opfindelsen egner sig til vask af genstande af alle slags baseret på naturlige, syntetiske eller kunstige fibre og især til vask af tekstilmaterialer baseret på naturlige fibre, såsom bomuld, eventuelt i blanding med andre fibre især med polyester.

15 Koncentrationen af blegende granulat i vaskeflotten udtrykt som vægten af tetraacetylethylendiaminen er så stor, at man har mellem 0,05 og 1,00 g pr. liter vandigt bad. Den øvre grænse frembyder selvfølgelig ikke nogen kritisk karakter; men man foretrækker at vælge en koncentration, der befinder sig mellem 0,1 og 0,3 g/l eftersom de højere koncentrationer ikke tilfører nogle fordele med hensyn til effektiviteten af

20 de omhandlede produkter.

25 Temperaturen af det vandige miljø, som man anvender under vaskningen, er ikke kritisk i den forstand, at det blegende granulat ifølge opfindelsen opfører sig effektivt ved temperaturer fra ca. 20 - 100 °C, fortrinsvis fra 30 - 60 °C.

30 Det skal bemærkes, at på foretrukken måde gennemfører man vaskningen ved lav temperatur på grund af tilstedeværelsen af tetraacetylethylendiaminen så meget mere som opløsningshastigheden for granulaterne af indhyllet tetraacetylethylendiamin ifølge opfindelsen er større end opløsningshastigheden for tetraacetylethylen-

diamin alene, hvilket tillader, at man hurtigt opnår ioner af pereddikesyre og derpå aktivt oxygen, hvilket tillader opnåelsen af en blegeeffekt.

5 Den foreliggende opfindelse belyses gennem eksempler på fremstillingen af granulat ifølge opfindelsen.

Dette granulat underkastes de i det følgende beskrevne afprøvninger, som påviser granulatets fysiske egenskaber og dets effektivitet under blegning, når det indføres i en detergent-sammensætning.

10 Eksempler

1) Fremstilling af granulat ifølge opfindelsen med følgende vægtmæssige sammensætninger:

procentandelene er anført i vægten af tørstof.

15	- tetraacetylethylendiamin	74,5%
	- vandfrit natriumtriphosphat	23 %
	- natriumcarboxymethylcellulose	2,5%

20 I de efterfølgende eksempler fremstiller man granulater med den ovenfor anførte vægtmæssige sammensætning; idet man dog anvender tetraacetylethylendiamin og natriumtriphosphat med forskellig kornstørrelse: idet dog stedse natriumtriphosphatets kornstørrelse er betydelig finere end kornstørrelsen for tetraacetylethylendiaminen.

25 Granulaterne fremstilles ved den i det følgende beskrevne fremgangsmåde:

Eksempel 1

Man fremstiller først pulverblandingen af tetraacetyl-

ethylendiamin og natriumtriphosphat:

- den anvendte tetraacetylethylendiamin har en middelpartikeldiameter på 0,130 mm, og den indeholder ikke nogen partikel med en diameter større end 0,300 mm;

- 5 - natriumtriphosphatet har en middelpartikeldiameter, der er bragt til 0,06 mm ved formalingen.

10 Man gennemfører en tørblanding af 7,5 kg tetraacetylethylendiamin og 2,5 kg natriumtriphosphat i en roterende, Y-formet blander: behandlingen varer 5 minutter.

Man tilføjer 10 kg af denne blanding i tør tilstand til en dragérkedel på 1 m diameter, og hvis legeme er af rustfrit stål, som bevæges ved en roterende bevægelse på 25 omdrejninger i minuttet.

- 15 Derudover fremstiller man 5 liter natriumcarboxymethylcellulose opløsning ("BLANOSE BWS[®]") indeholdende 5 vægt-%, som bringes til en temperatur på 50 °C: viskositeten af den anvendte natriumcarboxymethylcellulose er 120 cp, når den måles ved 50 °C i en opløsning med
20 5% styrke og i et forskydnings-viskosimeter ("RHEOMAT 15"), idet den anvendte hastighedsgradient er 43 s^{-1} .

Man gennemfører forstøvningen af denne opløsning over den tørre blanding, der befinder sig i bevægelse i dragérkedlen.

- 25 Natriumcarboxymethylcelluloseopløsningen forstøves ved hjælp af en forstøvningsdyse under et tryk på 4 bar udover den pulverformede blanding af tetraacetylethylendiamin og natriumtriphosphat i løbet af ca. 30 minutter.

Fra dragérkedlen udtages granulater, der har den tidligere anførte sammensætning, som ser tørre ud, og som er forholdsvis faste.

5 Man lader de opnåede granulater passere hen over sigter, hvis maskeåbning er på 0,63 mm og på 2,00 mm.

Man opnår følgende kornstørrelsesfordeling:

- fraktion mindre end 0,63 mm	13,6%
- fraktion på mellem 0,63 og 2,00 mm	70,9%
- fraktion større end 2,00 mm	15,5%

10 Eksempel 2

I dette eksempel fremstiller man granulater, der har den samme vægtmæssige sammensætning, som tidligere anført, ud fra tetraacetylethylendiamin og natriumtriphosphat med følgende karakteristika:

15 - tetraacetylethylendiaminen foreligger i form af et formalet pulver, hvis middelpartikeldiameter er lig med 0,050 mm, som ikke indeholder nogen partikel med en diameter større end 0,300 mm, og hvor mindst 5% af partiklerne har en diameter mindre end 0,010 mm.

20 - natriumtriphosphatet er ligeledes formalet, indtil man opnår partikler med en middeldiameter på 0,030 mm, og som ikke indeholder nogen partikeldiameter større end 0,060 mm.

25 De øvrige betingelser er identiske med de i forbindelse med eksempel 1 anførte.

Man opnår granulater med følgende kornstørrelsesfordeling:

- fraktion mindre end 0,63 mm	8,2%
- fraktion på mellem 0,63 og 2,00 mm	75 %
- fraktion større end 2,00 mm	16,3%

Eksempel 3

- 5 Man gentager den i eksempel 1 beskrevne fremgangsmåde til fremstilling af granulater på nær den forskel, at man anvender tetraacetylethylendiamin med en middelpartikeldiameter på 0,180 mm, og som ikke indeholder nogen partikler med en diameter større end 0,300 mm.
- 10 Man opnår granulater med følgende kornstørrelsesfordeling:
- | | |
|--------------------------------------|-------|
| - fraktion mindre end 0,63 mm | 15,5% |
| - fraktion på mellem 0,63 og 2,00 mm | 73,5% |
| - fraktion større end 2,00 mm | 11 % |
- 15 2) Fysisk-kemiske egenskaber af granulater ifølge opfindelsen

- De granulater, som er fremstillet igennem eksemplerne 1 - 3, underkastes en serie afprøvninger og målinger for at påvise deres fysisk-kemiske egenskaber. I de forskellige forsøg tager man i arbejde den kornstørrelsesfraktion, der befinder sig mellem 0,63 og 2,00 mm.
- 20

a) Tilsyneladende rumvægt

- Vægten af 1 cm³ granulat bestemmes ved vejning af 100 cm³ granulater, der er sammenrystet og som er ikke-sammenrystet.
- 25

Man opnår følgende resultater:

	Granulat eksempel 1	Granulat eksempel 2	Granulat eksempel 3
Sammenrystet granulat	0,59 g/cm ³	0,62 g/cm ³	0,68 g/cm ³
Ikke-sammenrys- tet granulat	0,54 g/cm ³	0,58 g/cm ³	0,63 g/cm ³

b) Granulaternes soliditetsegenskaber

Man underkaster granulaterne en mekanisk behandling, hvor-
på man bedømmer deres soliditetsegenskaber gennem be-
stemmelse af procentandelen af dannede fine partikler
ved sigtning gennem en sigte, hvis maskeåbning er lig
med 2/3 af diameteren af den mindste granulat-partikel.

Den mekaniske behandling består i, at man anbringer
200 g granulat i en glasflaske på 2 liter og lader
denne undergå en rotation på 40 omdrejninger i minut-
tet igennem 1 time.

Man måler procentandelen af "fine partikler" ved pas-
sering over en sigte efter normsystemet AFNOR, og
hvori maskevidden er på 0,4 mm.

De opnåede procentandele af " fine partikler" viser,
at de pågældende granulater er solide, eftersom kun
en meget lille andel nedbrydes.

	Granulat eksempel 1	Granulat eksempel 2	Granulat eksempel 3
% "fine partikler"	0,5	0,4	0,5

c) Kinetik vedrørende frigivelsen af tetraacetyl-
ethylendiamin

Denne afprøvning tillader en bedømmelse af dannelses-
hastigheden for pereddikesyre samt en verifikation
5 af fraværende uopløselige bestanddele efter den sam-
lede "perhydrolyse og hydrolyse" for tetraacetylethylen-
diamin.

Man neutraliserer pereddikesyren og eddikesyren, som
er dannet ved perhydrolyse og hydrolyse af tetraacetyl-
10 ethylendiamin, der er frigivet på en sådan måde, at
man holder pH konstant ved 10.

Man gennemfører som en sammenligning et forsøg, hvori
tetraacetylethylen-diamin ikke er indhyllet: den anvend-
te tetraacetylethylen-diamin har en middelpartikeldia-
15 meter på 0,130 mm, 0,050 mm og 0,180 mm dvs. den samme
kornstørrelse, som den, der indgår i de granulater,
som afprøves.

Man bestemmer derpå tiderne for halv gennemført reak-
tion ($t_{1/2}$) svarende til dannelsen af halvdelen af
20 mængderne af pereddikesyre og eddikesyre i forhold til
den tilførte mængde tetraacetylethylen-diamin.

I praksis fremstiller man en opløsning indeholdende 1,58
g/l natriumperborat, tetrahydrat, som fører til en pH-
værdi på 10.

25 Man tilsætter ved en temperatur, der holdes konstant
(25 °C og 50 °C) omtrent nøjagtig 0,5 g/l tetraacetyl-
ethylendiamin i sammenligningsforsøget eller den til-
svarende mængde granulater, når man afprøver produk-
terne ifølge opfindelsen.

30 Derpå tilsættes 0,5 N natriumhydroxidopløs-

ning således, at man opretholder pH-værdien på 10.

På denne måde analyserer man for de dannede mængder pæredikesyre og eddikesyre.

5 Man bestemmer følgende tider for halvvejs gennemført reaktion: (tiderne for halvvejs gennemført reaktion er udtrykt i minutter):

	Eksempel 1	
	t 1/2 ved 25 °C	t 1/2 ved 50 °C
10 Granulat af TAED indhyllet	1,8	0,75
TAED uden indhylning	3	0,75

	Eksempel 2	
	t 1/2 ved 25 °C	t 1/2 ved 50 °C
15 Granulat af TAED indhyllet	1,75	0,5
TAED uden indhylning	2,75	0,7

	Eksempel 3	
	t 1/2 ved 25 °C	t 1/2 ved 50 °C
20 Granulat af TAED indhyllet	2,3	1
TAED uden indhylning	3,3	0,9

* TAED: tetraacetylethylendiamin

Man bemærker en klar forbedring ved lav temperatur af

dannelseshastigheden for syrene, som viser en hurtig frigivelse af tetraacetylethylendiamin-krystallerne.

Derudover konstaterer man, at der ikke er nogen uopløselige bestanddele efter fuldstændig hydrolyse og perhydrolyse.

d) Holdbarhed ved oplagring

Eftersom hovedformålet med indhyllningen er en beskyttelse af tetraacetylethylendiaminen under oplagringsforløbet mod indvirkning af andre bestanddele i detergent-sammensætningen, som risikerer at fremkalde nedbrydning deraf, undersøges holdbarheden under oplagring af tetraacetylethylendiamin med forskellige kornstørrelser og indhyllet i form af granulat ifølge opfindelsen. Til sammenligning er gennemført et forsøg med ikke-indhyllet tetraacetylethylendiamin med samme kornstørrelse, som den der er indført i de granulater, der skal afprøves.

Granulaterne ifølge opfindelsen eller det ikke-indhyllede tetraacetylethylendiamin blandes med en detergent-sammensætning, som har følgende formulering:

	- natriumdodecylbenzensulfonat ("ERGANOL AT3 [®] ")	25	%
	- natrium stearat	3	%
25	- fedtalkohol indeholdende 18 carbon- atomer og forsynet med 12 gentagelsesgrupper ethylenoxid ("CEMULSOL DB 6-18 [®] ")	3	%
	- fedtalkohol indeholdende 18 carbonatomer og forsynet med 50 gentagelsesgrupper ethylenoxid ("CEMULSOL DB 25-17 [®] ")	2	%
30	- natriumtriphosphat	27,5	%
	- natriumpyrophosphat (neutralt, vandfrit)	0,5	%

	- natriumorthophosphat (vandfrit)	0,5 %
	- natriumdisilicat	8,6 %
	- natriumcarboxymethylcellulose ("BLANOSE B.W.S."®)	1,5 %
5	- distyrylbiphenylderivat (optisk blånelsemiddel "TINOPAL"®)	0,4 %
	- alkalisk protease (enzym "ESPERASE"® NOVO)	0,3 %
	- natriumperborat, tetrahydrat	15 %
10	- granulat ifølge opfindelsen i en mængde udtrykt som tetraacetylethylendiamin eller tetraacetylethylendiamin uden indhylning	3 %
	- natriumsulfat	op til 100 %

15 Afprøvningen gennemføres på 10 prøver af hver 1 g af den ovenfor definerede detergent-sammensætning indeholdende enten indhyllede granulater af tetraacetylethylendiamin eller tetraacetylethylendiamin uden indhylning, som anbringes i et pulverglas, der i sig selv anbringes i åben tilstand i en pakke af vaskemiddel således, at man genskaber de sædvanlige betingelser for oplagring af vaskemidler. Oplagringen

20 gennemføres ved 40 °C i en atmosfære indeholdende 80% relativ fugtighed.

25 Efter forløbet af henholdsvis 8, 18 og 43 dages oplagring udtages prøverne, og man bestemmer deri indholdet af tetraacetylethylendiamin i nærvær af alle detergent-sammensætningens bestanddele og fastlægger ligeledes aktivitets-tabet for tetraacetylethylendiamin.

30 Metodens princip består deri, at man måler den mængde pereddikesyrer, som dannes ved perhydrolyse af den resterende tetraacetylethylendiamin i basisk miljø. Den dannede pereddikesyre oxyderes, når den bringes i nærvær af kaliumiodid, og det frigjorte iod kan bestemmes ved titrering med en opløsning af natriumthiosulfat.

I det følgende er anført en oversigt over forsøgsresultaterne:

5 Man begynder med at rive pulverglassenes indhold i bunden af en morter, hvorpå man fortsætter med opløsningen gennem tilsætning af 15 cm^3 methylformamid under kraftig omrøring af den således opnåede blanding igennem 20 minutter.

10 Til den således opnåede suspension sætter man 80 cm^3 af en opløsning indeholdende $0,15 \text{ g/l}$ hexakalium-ethylendiamintetra(methylenphosphonat), som markedsføres under betegnelsen "Dequest 2044".

Man lader blandingen henstå under omrøring nøjagtig 5 minutter.

15 Derpå omhælder man hurtigt og kvantitativt blandingen til et bægerglas indeholdende 100 g knust is og 10 cm^3 iseddikesyre.

Man tilsætter derpå ca. 1 g kaliumiodid, hvorpå man titrerer det frigjorte iod med en opløsning $0,1 \text{ N}$ natriumthiosulfat i nærvær af stivelsesopløsning.

20 De opnåede resultater er som følger: aktivitets-tabet er udtrykt som en procentandel af den oprindelige aktivitet:

		Aktivitets-tab (i %)			
		0 dage	8 dage	18 dage	43 dage
Eksempel 1	Granulat af TAED indhyllet	0	- 2,6	- 7,4	- 13
	TAED uden ind- hylning	0	- 35	- 50	- 64
Eksempel 2	Granulat af TAED indhyllet	0	- 3,2	- 8,5	- 15,2
	TAED uden ind- hylning	0	- 40	- 56	- 71,5
Eksempel 3	Granulat af TAED indhyllet	0	- 2	- 6,5	- 12,5
	TAED uden ind- hylning	0	- 23	- 38	- 52,1

* TAED: tetraacetylethylendiamin

Det fremgår af en analyse af denne tabel, at granulatet ifølge opfindelsen udviser en særdeles god holdbarhed ved oplagring, og at det i granulatet indeholdte tetraacetylethylendiamin således er effektivt beskyttet over for de øvrige bestanddele i detergent-sammensætningen.

3) Afprøvning af vaskeevnen

Ved denne afprøvning ønsker man at følge opførslen af granulat ifølge opfindelsen under vaskningsforløbet for at se, at der ikke er tale om interferens på skadelig måde med blegningen.

Man anvender standard-tilsmudsede tekstilstykker, som har tilsmudsninger med farve, og som således er modtagelige for blegning: tilsmudsning "vin" eller tilsmudsning "te" anbragt på prøvestykker af bomuld med dimensionerne = 10 x 12 cm (tekstilmaterialet stammer fra laboratoriet i St. Gall).

Man udfører en måling af reflektionen fra de tilsmudsede tekstilstykker før vask på et apparatur af mærket "GARDNER" (GARDNER INSTRUMENTS).

De tilsmudsede prøvestykker af bomuld vaskes i et apparatur betegnet som "LINI-TEST" (ORIGINAL HANAU), som simulerer et vaskeforløb ved 60 °C igennem 20 minutter.

I hver beholder anbringer man 4 prøvestykker af bomuld og 300 cm³ af en opløsning af 8 g/l af den detergent-sammensætning, som er defineret for oplagringsholdbarhedsforsøg.

Prøvestykkerne tørres efter vaskningen i fri luft, hvorpå man påny måler med reflektionsmåleapparatet "GARDNER".

Blegningens effektivitet er givet gennem variationen af reflektionen før og efter vaskningen.

Man opnår følgende resultater:

		Blegningseffektivitet	
		Tilsmudsning "vin"	Tilsmudsning "te"
Eksempel 1	Granulat af TAED indhyllet	24,0	14,0
	TAED uden ind- hylning	23,8	13,6
Eksempel 2	Granulat af Taed indhyllet	23,8	14,5
	TAED uden ind- hylning	24,1	14,0
Eksempel 3	Granulat af TAED indhyllet	23,8	13,9
	TAED uden ind- hylning	22,4	13,0

* TAED: tetraacetylethylendiamin

Det bemærkes herfra, at indhylningsmidlet og kornstørrelsen for den tetraacetylethylendiamin, der anvendes i de blegende granulater ifølge opfindelsen, ikke medfører nogen målelig sænkning af blegnings-effektiviteten i forhold til et aktiveringsmiddel, der ikke er indhylllet; man bemærker iøvrigt, at man stedse opnår særdeles gode blegnings-resultater, uafhængig af kornstørrelsen for tetraacetylethylendiaminen, når denne er valgt inden for det område, som er defineret ifølge opfindelsen.

Som konklusion kan anføres, at en fordel ved den foreliggende opfindelse er, at man disponerer over en smidig fremgangsmåde til fremstilling af granulater med højt indhold af tetraacetylethylendiamin, større end 55 vægt-%, som tillader, at man omdanner til granulat og indhyller en hvilken som helst type tetraacetylethylendiamin med en kornstørrelse på mellem 0,02 og 0,25 mm, hvilket stadig fører til granulater med en god oplagringsbestandighed samt en god blege-effektivitet.

EKSEMPEL 4

SAMMENLIGNINGSEKSEMPEL

Sammenligning mellem granulater fremstillet ifølge dansk patentansøgning nr. 2908/80 og granulater ifølge den foreliggende opfindelse.

Den eksisterende forskel mellem de ovenfor omtalte granulater stammer hovedsageligt fra arten af de anvendte indhylnings-systemer, i særlig grad fra kvaliteten af de opnåede granulater af TAED:

- ved dansk patentansøgning nr. 2908/80 anvender man som indhylningssystem en blanding af to uorganiske produkter (natrium TPP + kalium TPP)
- 5 - ved den foreliggende opfindelse anvendes som indhylnings-system en blanding af et uorganisk produkt (natrium TPP) og et organisk produkt (CMC).

For at påvise indflydelsen af disse indhylningssystemer på de fysisk kemiske forhold i relation til anvendelsen inden for detergent-området, fremstillede man og undersøgte
10 granulater indeholdende TAED under følgende forhold:

1. Fremstilling af granulater af TAED

Granulaterne blev fremstillet på følgende måde:

Man fremstiller først en pulverformig blanding af tetraacetylethylendiamin og af natriumtriphosphat:

- 15 - den anvendte tetraacetylethylendiamin har en middelpartikeldiameter på 0,130 mm, og den indeholder ingen partikler større end 0,250 mm.
- det anvendte natriumtriphosphat har en middelpartikeldiameter, som er reguleret til 0,06 mm ved formaling.

20 Man fremstiller en blanding i tør tilstand af ikke-overtrukket TAED og natrium-TPP i en Y-formet drejelig blandedmaskine i 15 minutter. Denne tørblanding overføres til en dragermaskine med diameteren 1m, som drejer sig med 25 omdrejninger pr. minut.

25 Derudover fremstiller man en bindemiddelopløsning af CMC (af typen Blanose BWS ifølge opfindelsen) eller en bindemiddelopløsning af kalium TPP (ifølge DK ans. nr.

2908/80), som opvarmes til 50°C.

Man påsprøjter opløsningen på den tørre blanding i bevægelse i dragermaskinen, og der granuleres igennem ca. 30 minutter.

De anvendte blandinger er anført i nedenstående tabel:

Betingelser	Forsøg nr.	Tørblanding	Bindemiddelopløsning	Vægt-% CMC i granulat
iflg. opfindelsen	1	10 kg $\left\{ \begin{array}{l} 7,5 \text{ kg TAED} \\ 2,5 \text{ kg TPP-Na} \end{array} \right.$	5 liter 5 vægt-% CMC	2,4
iflg. DK ans. nr. 2908/80	2	9 kg $\left\{ \begin{array}{l} 7,5 \text{ kg TAED} \\ 1,38 \text{ kg TPP-Na} \end{array} \right.$	2,86 liter 48 vægt-% TPPK	0
Betingelser ifølge opfindelsen. Variationer i CMC-indhold	3	som nr. 1	5 liter 1% CMC	0,5
	4	som nr. 1	5 liter 2% CMC	1
	5	som nr. 1	5 liter 6% CMC	2,9
	6	som nr. 1	5 liter 8% CMC	3,8
	7	som nr. 1	5 liter 10% CMC	4,8

2. Undersøgelse af de opnåede granulater

2.1. Analyse ved skanderende mikroskopering

5 I sammenligning med de granulater, som indeholder CMC, mere præcist granulatene ifølge forsøg nr. 1, indeholder granulatene, som er fremstillet ifølge dansk patentansøgning nr. 2908/80, dvs. forsøg nr. 2, meget finere partikler af næsten nøgent TAED, og de har en kun lidt jævn pseudo-kugleformet udseende.

2.2. Granulatets soliditet

10 Man lader granulatene undergå en mekanisk behandling, hvorpå man bedømmer deres soliditet ved at bestemme procentandelen af dannede fine partikler ved sigtning igennem en sigte, hvis maskevidde er lig med $2/3$ af diameteren af det mindste granulat.

15 Håndteringen består i at placere 200 g af granulatet i en glasflaske på 2 liter og lade det undergå en rotation på 40 omdrejninger pr. minut i en time.

20 Man måler procentindholdet af fine partikler ved passage gennem en normal-sigte efter systemet AFNOR, hvis maskevidde er på 0,4 mm.

Granulat forsøg	Soliditet udtrykt som % fine partikler Ø 0,4 mm
Nr. 1	<u>0,5</u>
Nr. 2	<u>6,3</u>
Nr. 3	3,2
Nr. 4	2,1
Nr. 5	0,3
Nr. 6	0,3
Nr. 7	0,2

Det bemærkes, at granulatets soliditet stiger med indholdet af CMC. Man bemærker ligeledes, at granulatet ifølge opfindelsen (forsøg nr. 1) er betydeligt mere fast end granulatet ifølge dansk patentansøgning nr. 2908/80 (forsøg nr. 2),
 5 hvilket skyldes tilstedeværelsen i tilstrækkelig stor mængde af CMC, som er et bedre bindemiddel end natrium TPP og kalium TPP.

Man vil huske, at soliditeten er en vigtig parameter med hensyn til granulaternes forhold under mekaniske håndteringer (tørring, transport, inkorporering i et vaskepulver).
 10

2.3. Lagerholdbarhed

Idet hovedformålet med indhyllningen er at beskytte tetraacetylethylendiamin under oplagring mod indvirkning af de andre bestanddele i detergentpræparatet, som kunne fremkalde en nedbrydning deraf, har man gennemført oplagringsforsøg i et klassisk vaskepulver under de nedenfor anførte betingelser.
 15

De tidligere opnåede granulater blandes med et detergentpræparat med følgende sammensætning:

20	- natriumdodecylbenzensulfonat (ERGANOL AT3) [®]	25%
	- natriumstearat	3%
	- fedtalkohol indeholdende 18 carbonatomer og indeholdende 12 ethylenoxid-grupper (CEMULSOL DB 6-18) [®]	3%
25	- fedtalkohol indeholdende 18 carbonatomer og 50 ethylenoxidgrupper (CEMULSOL DB 25-17) [®]	2%
	- natriumtriphosphat	27,5%
	- neutralt og vandfrit natriumpyrophosphat	0,5%
	- vandfrit natriumorthophosphat	0,5%
30	- natriumdisilicat	8,6%
	- natriumcarboxymethylcellulose (BLANOSE BWS) [®]	1,5%
	- distyrylbiphenylderivat (optisk blånelse TINOPAL) [®]	0,4%

- alkalisk protease (enzymet NOVO ESPERASE)[®] 0,3%
- natriumperborat med 4 molekyler vand 15%
- de opnåede granulater i en mængde udtrykt ved indholdet af tetracetylethylendiamin 3%
- 5 - natriumsulfat op til 100%

Afprøvningen gennemføres på 10 prøver på 1 g af den ovenfor definerede detergentblanding indeholdende indhyllede granulater af tetraacetylethylendiamin, som anbringes i et pulverglas, som igen anbringes i åbentilstand i en pakke af vaskemidlet, således at man genskaber de under oplagring af vaskemidler sædvanlige betingelser. Oplagringen gennemføres ved 40°C i et atmosfære indeholdende 80% relativ fugtighed (betingelser anvendt i den foreliggende opfindelse) samt ved 37°C og ved 70% relativ fugtighed (betingelser ifølge dansk patentansøgning nr. 2908/80).

Man udtager prøverne efter opholdsvarighed på 8, 18 og 43 dage og man analyserer for indholdet af tetraacetylethylendiamin i nærvær af alle komponenterne i detergentpræparatet, hvorved man fastlægger tabet af aktivitet af tetraacetylethylendiamin. Analysemetoden består i at måle den ved perhydrolyse af restindholdet af tetraacetylethylendiamin dannede pereddikesyre i basisk medium. Når den dannede pereddikesyre bringes i nærvær af kaliumiodid, vil den oxydere dette, og det frigivne iod kan bestemmes ved titrering med natriumthiosulfat.

Forsøgsforskriften er som følger:

Man begynder ved at rive indholdet af pulverglassene i bunden af en morter, hvorpå man opløser ved tilsætning af 15 cm³ dimethylformamid under kraftig omrøring af den opnåede blanding i 20 minutter.

Til den således opnåede suspension sætter man 80 cm³ af en

opløsning indeholdende 0,15 g/l ethylendiamintetra (methylenphosphonat)-hexakalium, som markedsføres under mærket DEQUEST 2044.

Man holder blandingen under omrøring i nøjagtig 5 minutter.

- 5 Derpå overfører man hurtigt og kvantitativt blandingen til et bægerglas indeholdende 100 g knust is og 10 cm³ iseddikesyre.

- 10 Derpå tilsættes ca. 1 g kaliumiodid, og man bestemmer den frigjorte iod med en 0,1 N natriumthiosulphat-opløsning i nærvær af stivelsesreagens.

- 15 De således opnåede resultater er vist på kurvene i følgende figur: tab af aktivitet (udtrykt som procent af den oprindelige aktivitet) viser klart de uheldige konsekvenser af en dårlig fasthed og/eller den dårlige beskyttelse af granulat udelukkende med TPP i forhold til granulat ifølge opfindelsen af TPP - CMC. Disse konsekvenser vil for anvendelsen af granulat udelukkende med TPP have følgende virkninger:

- 20 - forringelse af vaskeegenskaberne, mere præcist forringelse af blegningsegenskaberne som en funktion af oplagringen, især i varmt klima,
- 25 - de ved nedbrydningen af TAED dannede forbindelser ville kunne reagere med andre bestanddele i vaskemidlet (persalte, enzymer, duftstoffer etc.), hvorved de vil bringe disse en ubehagelig duft.

2.6. Konklusion

Granuleringsfremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse adskiller sig fra fremgangsmåden i dansk patentan-

søgning nr. 2908/80 gennem anvendelse af et effektivt organisk bindemiddel, mere nøjagtigt:

- 5 - I dansk patentansøgning nr. 2908/80 indhylles TAED ved en blanding af to uorganiske forbindelser (natrium TPP + kalium TPP).
- Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen indhylles TAED ved en blanding af et uorganisk produkt (natrium TPP) og et organisk produkt (CMC).

10 De anførte eksempler underbygger fordelene ved indhylnings-
systemet ifølge opfindelsen i forhold til det andet beskrev-
ne system. Det er påvist, at anvendelsen af en tilstrække-
lig stor mængde CMC gør det muligt at opnå granulater af
TAED med en bedre stabilitet under opbevaring end ved
15 indhylning alene med TPP, og som følge deraf at opnå bedre
blegningsegenskaber under hele oplæringsperioden i et
vaskemiddelpulver. Den forbedring i stabiliteten, som er
bibragt systemet ifølge opfindelsen (natrium TPP + CMC)
i forhold til et system udelukkende med TPP ifølge dansk
20 patentansøgning nr. 2908/80 skyldes hovedsageligt til-
stedeværelsen af CMC, som bibringer granulaterne en bedre
fasthed og/eller en bedre beskyttelse end TPP.

P a t e n t k r a v :

1. Blegende granulat, k e n d e t e g n e t ved,
at det i det mindste består af:

- tetraacetylethylendiamin, samt
- 5 - et indhylningsmiddel indeholdende mindst et alkali-
metal-polyphosphat og et alkalimetal-cellulosederivat.

2. Granulat ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
ved, at det består af:

- 55 - 90 vægt-% tetraacetylethylendiamin, og
- 10 - 10 - 45 vægt-% indhylningsmiddel.

3. Granulat ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g -
n e t ved, at indhylningsmidlet indeholder natrium-
triphosphat og natriumcarboxymethylcellulose.

- 15 4. Granulat ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t
ved, at indhylningsmidlet indeholder natriumtriphos-
phat i en sådan mængde, at vægtforholdet til den ind-
gående mængde tetraacetylethylendiamin varierer mellem
1/10 og 1/1, fortrinsvis mellem 1/4 og 2/3, samt na-
triumcarboxymethylcellulose i en sådan mængde, at vægt-
20 forholdet til den indgående mængde tetraacetylethylen-
diamin varierer mellem 1/100 og 1/10, fortrinsvis mel-
lem 1/30 og 1/15.

5. Granulat ifølge ethvert af kravene 1 - 4, k e n -
d e t e g n e t ved, at det indeholder:

- 25 - 60 - 75 vægt-% tetraacetylethylendiamin,
- 20 - 40 vægt-% natriumtriphosphat, og
- 2 - 4 vægt-% natriumcarboxymethylcellulose.

6. Granulat ifølge ethvert af kravene 1 - 5, k e n -
d e t e g n e t ved, at det indgående tetraacetyl-
ethylendiamin har en kornstørrelse på 0,02 - 0,25 mm,
fortrinsvis 0,05 - 0,15 mm.
- 5 7. Granulat ifølge ethvert af kravene 1 - 6, k e n -
d e t e g n e t ved, at det indgående natriumtriphos-
phat har en kornstørrelse på 0,02 - 0,08 mm.
- 10 8. Granulat ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t
ved, at det indgående natriumtriphosphat har et ind-
hold af metalioner af metaller såsom jern, kobber og
nikkel, som ikke overstiger 200 ppm, og som fortrins-
vis er på 20 - 100 ppm.
- 15 9. Granulat ifølge ethvert af kravene 1 - 8, k e n -
d e t e g n e t ved, at granulatpartiklerne har en
diameter på 0,4 - 2,0 mm, fortrinsvis 0,6 - 1,2 mm.
- 20 10. Fremgangsmåde til fremstilling af blegende granu-
later ifølge ethvert af kravene 1 - 9, k e n d e -
t e g n e t ved, at man blander pulverformet tetra-
acetylethylendiamin og et pulverformet alkalimetal-
polyphosphat, og ved, at man over et bevæget leje af
denne blanding forstøver en opløsning af et alkalimetal-
cellulosederivat.
- 25 11. Fremgangsmåde ifølge krav 10, k e n d e t e g -
n e t ved, at man blander pulverformet tetraacetyl-
ethylendiamin og pulverformet natriumtriphosphat, at
man hælder den således opnåede blanding i en cylindrisk
dragérkedel, at man derpå over den ved dragérkedlens
rotation bevægede blanding forstøver en opløsning af
natriumcarboxymethylcellulose, og at man derpå udtøm-
30 mer det således opnåede granulat.
12. Fremgangsmåde ifølge krav 10 eller 11, k e n -

d e t e g n e t ved, at fyldningen i dragérkedlen af tetraacetylethylendiamin og natriumtriphosphat er 30 - 100 kg pr. m³ dragérkedelrumfang, fortrinsvis 40 - 80 kg.

- 5 13. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 10 - 12, k e n d e t e g n e t ved, at dragérkedlens rotationshastighed er så stor, at dragérkedellegemets tangentialhastighed er 0,5 - 3 m/s, fortrinsvis 1 - 2 m/s.
- 10 14. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 10 - 13, k e n d e t e g n e t ved, at man fremstiller en natriumcarboxymethylcelluloseopløsning med en viskositet mindre end 200 cp, fortrinsvis mellem 100 og 150 cp, at man holder den ved en temperatur på fortrinsvis 30 - 15 80 °C, og at man derpå forstøver denne opløsning under et tryk på 2 - 10 bar, fortrinsvis på 4 - 5 bar, over en i bevægelse værende pulverblanding af tetraacetylethylendiamin og natriumtriphosphat.
- 20 15. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 10 - 14, k e n d e t e g n e t ved, at granulatets middelopholdstid i dragérkedlen er 10 - 60 minutter.
- 25 16. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 10 - 15, k e n d e t e g n e t ved, at granulatet sigtes og tørres.
- 30 17. Detergent- og blegemiddelblandinger indeholdende mindst ét overfladeaktivt middel, en perforbindelse, en såkaldt "builder" samt eventuelt andre klassiske additiver, k e n d e t e g n e t ved, at de endvidere indeholder blegende granulater ifølge ethvert af 30 kravene 1 - 9.
18. Blandingen ifølge krav 17, k e n d e t e g n e t

ved, at de indeholder:

- 5 - 50 vægt-% anionisk, nonionisk, kationisk eller amfotert overfladeaktivt middel eller blandinger deraf,
- 5 - 10 - 60 vægt-% "builder",
- 5 - 35 vægt-% perforbindelse,
- 1 - 10 vægt-% tetraacetylethyldiamin i form af blegende granulat.

10 19. Blandinger ifølge krav 17 - 18, k e n d e -
t e g n e t ved, at de indeholder:

- 5 - 25 vægt-% af et anionisk eller nonionisk overfladeaktivt middel eller blandinger af sådanne,
- 10 - 40 vægt-% "builder",
- 10 - 20 vægt-% perforbindelse,
- 15 - 2 - 4 vægt-% tetraacetylethyldiamin i form af blegende granulat.

20. Blandinger ifølge ethvert af kravene 13 - 19, k e n d e t e g n e t ved, at den indgående perforbindelse er natriumperborat.