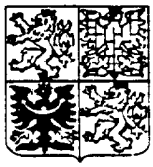
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

281 939

(19)

ČESKÁ REPUBLIKA



ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **633-93**

(22) Přihlášeno: **18. 10. 91**

(30) Právo přednosti:
26. 10. 90 US 90/604721

(40) Zveřejněno: **13. 07. 94**
(Věstník č. 7/94)

(47) Uděleno: **07. 02. 97**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **16. 04. 97**
(Věstník č. 4/97)

(86) PCT číslo: **PCT/US91/07768**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 92/07932**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.[6]:
C 11 D 17/06
C 11 D 3/12
C 11 D 3/37
C 11 D 1/12
C 11 D 1/83

(73) Majitel patentu:
The Procter and Gamble, Cincinnati, OH, US;

(72) Původce vynálezu:
Beerse Lisa Ann, Maineville, OH, US;
Pancheri Eugene Joseph, Montgomery, OH, US;
Nassano David Robert, Cold Springs, KY, US;
Sagel John Albert, Cincinnati, OH, US;

(74) Zástupce:
Švorčík Otakar JUDr. advokát, Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název vynálezu:
Způsob výroby detergenčních builderových aglomerátů

(57) Anotace:
Způsob výroby detergenčních builderových aglomerátů míšením krystalického aluminosilikátového nebo vrstveného silikátového detergenčního builderu s vybraným pojivem v intenzivním mísiči za vytvoření volně tekoucích aglomerátů. Pojivem je pasta aniontového povrchově aktivního činidla nebo ve vodě rozpustný polymer obsahující hmotnostně alespoň 50 % ethylenoxidu a popřípadě menší množství ethoxylovaného neiontového povrchově aktivního činidla. Aglomeráty jsou v podstatě prosté amorfních silikátů alkalického kovu, pokud je obsažena volná voda.

CZ 281 939 B6

Způsob výroby detergenčních builderových aglomerátů

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu aglomerace krystalických aluminosilikátových a/nebo vrstvených silikátových detergenčních builderů mísením takových materiálů s vybranými pojivy v intenzivním mísiči, například v Eirichově mísiči. Při způsobu se získají volně tekoucí aglomeráty, které vykazují dobrou dispergovatelnost ve vodě. Aglomeráty jsou užitečné jakožto přísady do čisticích prostředků, zvláště do granulovaných pracích prostředků.

Dosavadní stav techniky

Přidávání aluminosilikátových builderů s jinými složkami, běžně používanými do čisticích prostředků, poskytuje četné přednosti před rozprašovacím sušením směsí obsahujících aluminosilikáty. Především se dá dosáhnout větší hustoty produktu a nižšího zatížení při sušení vyjmutím aluminosilikátů z drtiče a jejich přimícháním. Aluminosilikáty mohou také vzájemně působit s uhličitany a amorfní silikáty, zpravidla obsažené, vedou ke zhoršení výměny vápenatého iontu a případně ke zhoršení rozpustnosti granulí.

Aglomeráty nebo částice, obsahující aluminosilikátové buildery, jsou ze stavu techniky známy. Například americký patentový spis číslo 4 528276 (Cambell a kol., uděleno 9. července 1985) popisuje aglomeráty, vytvořené mísením hydratovaných křemičitanů alkalického kovu se zeolity za dodávání tepla a vlhkosti.

Americký patentový spis číslo 4 096081 (Phenicie a kol., uděleno 20. června 1978) popisuje čisticí prostředky, obsahující částicové směsi aluminosilikátu, soli a aglomeračního činidla včetně polymerů, obsahujících ethylenoxidové jednotky. Částice se s výhodou připravují rozprašovacím sušením nebo rozprašovacím chlazením. Aglomerační činidlo je obsaženo ve hmotnostním množství přibližně 0,3 až přibližně 3 díly na částicový prostředek.

Americký patentový spis číslo 4 414130 (Cheng, uděleno 8. listopadu 1983) popisuje zeolitové (s výhodou amorfní) aglomeráty, připravené za použití ve vodě rozpustného pojiva. Příklad 8 popisuje aglomerát, připravený mísením 50 dílů amorfního zeolitu a 50 dílů lineární alkylbenzensulfonátové suspenze (60 % účinné látky). Připomíná se, že v případě použití krystalického Zeolitu A místo amorfního zeolitu, se produkt "stává pastovitým a není dostatečně tekoucí".

Evropská přihláška vynálezu číslo 340013, zveřejněná 2. listopadu 1989, popisuje granulované čisticí prostředky obsahující hmotnostně 17 až 35 % povrchově aktivního činidla, jehož alespoň část je aniontová a 28 až 45 % (vztaženo na bezvodou bázi) zeolitu. Prostředek se připravuje granulací a zhuštěním ve vysokorychlostním mísiči/granulátoru v přítomnosti pojiva, s výhodou vody. V příkladu 11 až 12 se popisuje prášek, připravený suchým mísením lineárního alkylbenzensulfonátu, neiontového povrchově aktivního zeolitu a jiných složek, který se zahušťuje/granuluje po přidání 1 % vody jakožto pojiva.

Evropská přihláška vynálezu číslo 364881, zveřejněná 25. dubna 1990, popisuje v příkladu 7 "volně tekoucí granulát", připravený granulací 12 % neiontového povrchově aktivního činidla, 20 % suspenze (31 % účinné látky) methylesteru α-sulfomastné kyseliny jakožto povrchově aktivního činidla a 68 % zeolitu.

Evropská přihláška vynálezu číslo 22024, zveřejněná 7. ledna 1981, popisuje aglomeráty obsahující zeolit, lineární alkylbenzensulfonát a polyethylenglykol. Jediný příklad dokládá

sušení suspenze těchto složek, jež vede k produkci částic, nikoliv agregátu.

Americký patentový spis číslo 4 664839 (Rieck, uděleno 12. května 1987) popisuje krystalické vrstvené silikátové buildery a čisticí prostředky, které je obsahují.

Přes již známé skutečnosti o aluminosilikátových aglomerátech stále však pokračuje úsilí vyvinout způsob výroby volně tekoucích aglomerátů obsahujících aluminosilikátové a/nebo vrstvené silikátové buildery s dobrou dispersibilitou ve vodě.

Podle amerického patentového spisu 4 828721 se v detergentních prostředcích používá silikátových materiálů, specificky hlinek, jako jsou bentonity, spolu s aniontovými syntetickými povrchově aktivními činidly. Při výrobě takových detergentů se prášek aglomeruje do detergentního prostředku ve vodném prostředí obsahujícím povrchově aktivní činidla. Nikde se však neuvádí použití zvláštních silikátů jako podle vynálezu ani se neprobírají problémy s jejich začleňováním do detergentního prostředku. Japonská zveřejněná přihláška vynálezu číslo 6106969 popisuje pulveriaci detergentního prostředku sušeného rozprašováním, obsahujícího alespoň jedno povrchově aktivní činidlo a alespoň jeden builder v pulverizátoru a následnou výrobu granulovaného produktu granulováním pulverizovaného prášku za přítomnosti modifikátoru povrchu.

Přes již dosažené výsledky ve výrobě detergenčních builderových aglomerátů, stále pokračuje úsilí vyvinout způsob výroby volně tekoucích aglomerátů, obsahujících aluminosilikátové a/nebo vrstveně silikátově buildery s dobrou dispersibilitou ve vodě.

Podstata vynálezu

Způsob výroby detergenčních builderových aglomerátů, obsahujících hmotnostně

(a) 50 až 75 dílů krystalického detergenčního builderu voleného ze souboru zahrnujícího

(i) aluminosilikátový ionexový materiál obecného vzorce

$$Na[(AlO_2)z.(SiO_2)_y].xH_2O$$

kde znamená

z a y alespoň 6 a molární poměr z:y je 1,0 až 0,5 a

x 10 až 264

o průměru částic 0,1 až 10 mikrometrů, o ionexové kapacitě pro vápenatý iont alespoň 200 mg uhličitanu vápenatého eq/g a rychlosti výměny vápenatého iontu alespoň 0,129598 g Ca^{--}/3,78531/min/g/3,78531 l,

(ii) vrstvený silikátový materiál obecného vzorce

$$NaMSi_xO_{2x}+1.yH_2O$$

kde znamená

M atom sodíku nebo vodíku,

x číslo 1,9 až 4 a

y číslo 0 až 20

o průměru částic 0,1 až 10 mikrometrů,

(iii) jejich směs a

(b) 20 až 35 dílů pojiva obsahujícího

(1) pastu aniontového syntetického povrchově aktivního činidla o viskozitě alespoň 1500 mPa.s nebo jeho směs s ethoxylovaným neiontovým povrchově aktivním činidlem, přičemž hmotnostní poměr pasty aniontového povrchově aktivního činidla k ethoxylovanému neiontovému povrchově aktivnímu činidlu je alespoň 3 : 1 nebo

(2) ve vodě rozpustný polymer obsahující alespoň hmotnostně 50 % ethylenoxidu a mající viskozitu 325 až 20 000 mPa.s nebo jejich směsi s ethoxylovaným neiontovým povrchově aktivním činidlem za hmotnostního poměru polymeru k ethoxylovanému neiontovému povrchově aktivnímu činidlu alespoň 1 : 1,

přičemž hmotnostní poměr krystalického detergentního builderu k pojidlu je 1,75 : 1 až 3,5 : 1 a směs je prostá amorfního silikátu krystalického kovu, pokud obsahuje volnou vodu, spočívá podle vynálezu v tom, že se směs mísí za dodávání 1 x 10^4 až 2 x 10^5 J/kg energie do směsi za rychlosti 1 x 10^2 až 3 x 10^2 J/ kg.s za vytvoření volně tekoucího aglomerátu o střední velikosti částic 200 až 800 mikrometrů.

S výhodou se do směsi v intenzivním mísení zavádí 2,5 x 1011 až 1,3 x 10^5 J/kg energie za rychlosti 1,4 x 10^2 až 2,2 x 10^2 J/kg.s. přičemž hmotnostní poměr krystalického detergenčního bilderu k pojivu je 1,75 : 1 až 3,5 : 1 a směs je v podstatě prostá amorfního silikátu alkalického kovu, jestliže obsahuje volnou vodu, v energeticky intenzivním mísiči dodávajícím 1 x 10^4 až 2 x 10^5 J/kg energie do směsi za rychlosti 100 až 300 J/kg.s za vytvoření volně tekoucího aglomerátu o střední velikosti částic 200 až 800 mikrometrů.

Vynález se tedy týká způsobu aglomerace detergenčních builderů mísením takových materiálů s vybranými pojivy v intenzivním mísiči. Získané aglomeráty jsou volně tekoucí a mají dobrou dispergovatelnost. Aglomeráty se mohou také připravovat ve vysokém výtěžku (to je s žádanou velikostí částic a s žádaným rozdělením velikosti částic).

Krystalický detergenční builder

Aglomeráty podle vynálezu se připravují mísením hmotnostně přibližně 50 až přibližně 75 dílů, s výhodou přibližně 60 až přibližně 75 dílů a především přibližně 65 až přibližně 75 dílů krystalického detergenčního builderového materiálu, voleného ze souboru zahrnujícího aluminosilikátový ionexový materiál, vrstvený silikátový materiál a jejich směsi, se vhodným pojivem.

Krystalický aluminosilikátový ionexový materiál, použitelný podle vynálezu, má obecný vzorec

$$Na_z[(AlO_2)_z.(SiO_2)_y].xH_2O$$

kde znamená z a y alespoň přibližně 6, molární poměr z : y je přibližně 1,0 až 0,5 a x přibližně 10 až přibližně 264.

Aluminosilikátové ionexové builderové materiály podle vynálezu jsou v hydratované formě a obsahují hmotnostně přibližně 10 až přibližně 28 % vody. Vysoce výhodné krystalické aluminosilikátové ionexové materiály obsahují přibližně hmotnostně 18 až 22 % vody ve své krystalické matrici. Krystalické aluminosilikátové ionexové materiály jsou dále charakterizovány průměrem částic přibližně 0,1 až přibližně 10 mikrometrů. Výhodné ionexové materiály mají průměr částic přibližně 0,2 až přibližně 4 mikrometry. Výrazem "průměr částic" se míní střední hodnota průměru částic daného ionexového materiálu, stanovená běžnými analytickými způsoby, například mikroskopickým stanovením za použití řádkovacího elektronového mikroskopu. Krystalické aluminosilikátové ionexové materiály podle vynálezu jsou zpravidla charakterizovány svojí vápníkovou ionexovou kapacitou, která je alespoň přibližně 200 mg ekvivalentů uhličitanu vápenatého na gram aluminosilikátu, vypočteno na bezvodý stav a která je zpravidla přibližně 300 mg ekvivalentů/g až přibližně 352 mg ekvivalentů/g. Aluminosilikátové ionexové materiály jsou dále charakterizovány svojí vápníkovou výměnnou rychlostí, která je alespoň 52,7 mg Ca^{--} /l/min/g/l aluminosilikátu (vztaženo na bezvodý stav) a obecně je přibližně 52,7 až přibližně 158,1 mg Ca^{--} /l/min/g/l, vztaženo na tvrdost vody, vyjádřenou obsahem vápenatých iontů. Optimální aluminosilikát pro účely builderu má rychlost výměny vápenatých iontů alespoň 105,4 mg Ca^{--}/l/min/g/l.

Aluminosilikátové ionexové výměnné materiály, vhodné podle vynálezu, jsou obchodně dostupné. Aluminosilikáty mohou být přírodně se vyskytující nebo syntetické materiály. Způsob výroby aluminosilikátových ionexových materiálů je popsán v americkém patentovém spise číslo 3 985669 (Krummel a kol., uděleno 12. října 1976). Výhodné syntetické krystalické aluminosilikátové ionexové materiály podle vynálezu jsou dostupné pod obchodním označením Zeolit A, Zeolit B a Zeolit X. Podle obzvláště výhodného provedení se používá krystalického aluminosilikátového materiálu obecného vzorce

$$Na_{12}[(AlO_2)_{12}.(SiO_2)_{12}].xH_2O$$

kde znamená x přibližně 20 až přibližně 30 a především přibližně 27

Krystalické vrstvené křemičitany sodné podle vynálezu mají obecný vzorec

$$NaMSi_xO_{2x+1}.yH_2O$$

kde znamená M atom sodíku nebo vodíku, x 1,9 až 4 a y 0 až 20. Tyto materiály jsou popsány v americkém patentovém spise číslo 4 664839 (Rieck, uděleno 12. května 1987). S výhodou znamená M atom sodíku. Výhodně znamená x 2, 3 nebo 4. Obzvláště výhodnými jsou sloučeniny obecného vzorce

$$NaMSi_2O_5.yH_2O$$

Krystalické aluminosilikáty mají s výhodou střední velikost částic přibližně 0,1 až přibližně 10 mikrometrů. Jakožto příklady vrstvených silikátů se uvádějí Na-SKS-6 a Na-SKS-7, což jsou obchodní produkty společnosti Hoechst.

Pojiva

Aglomeráty podle vynálezu se připravují mísením shora uvedeného krystalického builderu s přibližně hmotnostně 20 až přibližně 35 díly, s výhodou s přibližně 25 až přibližně 32 díly a především 25 až 32 díly zvoleného pojivového materiálu. Pojivo musí být při mísení v kapalném stavu pro vytvoření aglomerátů. Pokud je v pevném stavu při teplotě okolí, musí se zahřát na teplotu tavení, aby mohlo dojít k aglomeraci.

Jakožto vhodné pojivo se uvádí jakákoliv aniontová syntetická povrchově aktivní pasta o viskozitě alespoň přibližně 1500 MPa.s a s výhodou přibližně 1500 až přibližně 17 000 MPa.s. Viskozita se vždy měří Brookfieldovým viskozimetrem RV za následujících podmínek:

teplota:

21,1 °C pro materiály nepevné nebo negelovité při teplotě místnosti, 60 až 71,1 °C pro materiály pevné nebo gelovité při teplotě místnosti,

číslo vřetene:

vřeteno # 1	pro viskozitu	menší než	100	MPa.s
vřeteno # 2	pro viskozitu	100 až	700	MPa.s
vřeteno # 3	pro viskozitu	800 až	3000	MPa.s
vřeteno # 4	pro viskozitu	3000 až	7000	MPa.s
vřeteno # 5	pro viskozitu	7000 až	10 000	MPa.s
vřeteno # 6	pro viskozitu	větší než	10 000	MPa.s

otáčky vřetene, 20/min.

Aniontová povrchově aktivní činidla se používají ve formě past nebo koncentrovaných směsí s vodou. Aniontové pasty obsahují hmotnostně přibližně 0 až přibližně 90 % vody, s výhodou přibližně 2 až přibližně 75 % vody a především přibližně 4 až přibližně 60 % vody.

Jakkoliv není záměrem omezovat vynález na nějakou teorii, má se zato, že taková vysoce viskozní pojiva se dispergují mnohem rovnoměrněji na povrchu krystalických pojiv v intenzivním mísiči. Krystalická pojiva absorbují vodu v pastě aniontového povrchově aktivního činidla za vzniku voskovitého pojiva, které snadno v mixeru vytváří větší částice žádaného tvaru. Voskovitý pojivový systém není považován za dostatečně pevný k udržení větší velikosti částic, než je shora uvedeno. Tak se předchází nadměrné aglomeraci a získají se homogenní částice mající úzké rozdělení velikosti.

Jakožto užitečná aniontová povrchově aktivní činidla se uvádějí ve vodě rozpustné soli, s výhodou soli alkalického kovu, amoniové soli a alkyloamoniové soli organických reakčních produktů, obsahujících síru, majících ve své molekulové struktuře alkylový podíl, obsahující přibližně 10 až přibližně 20 atomů uhlíku a skupinu sulfonové kyseliny nebo esteru sírové kyseliny. (Výraz "alkyl" zahrnuje také alkylový podíl acylových skupin.) Jakožto příklady takové skupiny syntetických povrchově aktivních činidel se uvádějí sodné a draselné alkylsulfáty, zvláště alkylsulfáty, získané sulfatací vyšších alkoholů (s 8 až 18 atomy uhlíku), například připravované redukcí glyceridů loje nebo kokosového oleje, a sodné a draselné alkylbenzensulfonáty s přibližně 9 až 15 atomy uhlíku v alkylovém podílu, s přímým nebo s rozvětveným řetězcem, které jsou popsány v americkém patentovém spise číslo 2 220099 a 2 477383. Obzvláště výhodnými jsou alkylbenzensulfonáty s lineárním řetězcem se středním počtem atomů uhlíku v alkylovém podílu přibližně 11 až 13, označované zkráceně jakožto C_{11-13} LAS.

Jakožto jiná povrchově aktivní aniontová činidla se uvádějí alkylglycerylethersulfonáty sodné, zvláště ethery vyšších alkoholů, odvozených od mastných kyselin loje a kokosového oleje; monoglyceridsulfonáty a sulfáty sodné mastných kyselin kokosového oleje; sodné nebo draselné soli alkylfenolethylenoxdiethersulfátů, obsahujících přibližně 1 až 10 ethylenoxidových jednotek na molekulu, přičemž alkylový podíl obsahuje přibližně 8 až přibližně 12 atomů uhlíku; a sodné

a draselné soli alkylethylenoxidethersulfátů, obsahující přibližně 1 až přibližně 10 ethylenoxidových podílů v molekule a přibližně 10 až přibližně 20 atomů uhlíku v alkylovém podílu.

Jakožto jiná užitečná aniontová povrchově aktivní činidla se uvádějí ve vodě rozpustné soli esterů α-sulfonovaných mastných kyselin obsahujících přibližně 6 až přibližně 20 atomů uhlíku v podílu mastné kyseliny a přibližně 1 až přibližně 10 atomů uhlíku v esterovém podílu; ve vodě rozpustné soli 2-acyloxyalkan-1-sulfonových kyselin obsahující přibližně 2 až přibližně 9 atomů uhlíku v acylovém podílu a přibližně 9 až přibližně 23 atomů uhlíku v alkanovém podílu; ve vodě rozpustné soli olefinsulfonátů a parafinsulfonátů obsahujících přibližně 12 až přibližně 20 atomů uhlíku; a β-alkyloxyalkansulfonáty obsahující přibližně 1 až přibližně 3 atomy uhlíku v alkylovém podílu a přibližně 8 až přibližně 20 atomů uhlíku v alkanovém podílu.

Jakožto jiná vhodná aniontová povrchově aktivní činidla podle vynálezu se uvádějí alkylethoxykarbonátová povrchově aktivní činidla obecného vzorce

$$RO(CH_2CH_2O)_xCH_2COO^-M^+$$

kde znamená R alkylovou skupinu s 8 až 18 atomy uhlíku, x číslo přibližně 1 až 15 a M kationt alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy. Alkylový řetězec s přibližně 8 až přibližně 18 atomy uhlíku se může odvodit například od mastných alkoholů a od olefinů. Alkylový řetězec má být s výhodou přímý a nasycený alkylový řetězec, může to však být také rozvětvený a/nebo nenasycený alkylový řetězec

Výhodná povrchově aktivní aniontová činidla jsou volena ze souboru obsahujícího lineární alkylbenzensulfonáty s 11 až 13 atomy uhlíku v alkylovém podílu, alkylsulfáty s 10 až 18 atomy uhlíku a alkylsulfáty s 10 až 18 atomy uhlíku ethoxylované středně přibližně 1 až přibližně 6 mol ethylenoxidu na mol alkylsulfátu a jejich směsi.

Aniontová povrchově aktivní pasta může také obsahovat menší množství ethyloxylovaného neiontového povrchově aktivního činidla. V takových případech je hmotnostní poměr aniontového povrchově aktivního činidla k ethoxylovanému neiontovému povrchově aktivnímu činidlu alespoň 3 : 1, s výhodou alespoň 4 : 1 a především alespoň 5 : 1. Taková neiontová povrchově aktivní činidla zahrnují sloučeniny připravené kondenzací ethylenoxidových skupin (hydrofilní povahy) s organickou hydrofobní sloučeninou, která může být alifatické nebo alkylaromatické povahy. Délka polyoxyethylenové skupiny, která je kondenzována s jakoukoliv určitou hydrofobní skupinou se může snadno nastavit k získání sloučeniny rozpustné ve vodě mající žádaný stupeň vyváženosti hydrofilních a hydrofobních prvků.

Jakožto vhodná neiontová povrchově aktivní činidla se uvádějí polyethylenoxidové kondenzáty alkylfenolů, například kondenzační produkty alkylfenolů s přibližně 6 až přibližně 15 atomy uhlíku v alkylovém podílu, s výhodou s přibližně 8 až přibližně 13 atomy uhlíku buď v přímém, nebo v rozvětveném řetězci s přibližně 3 až přibližně 20, s výhodou s přibližně 4 až přibližně 14 a především s přibližně 4 až přibližně 8 mol ethylenoxidu na mol alkylfenolu.

Výhodnými neiontovými povrchově aktivními činidly jsou ve vodě rozpustné a ve vodě dispergovatelné kondenzační produkty alifatických alkoholů nebo karboxylových kyselin s 8 až 22 atomy uhlíku s buď přímým, nebo s rozvětveným řetězcem s 3 až 20, s výhodou s přibližně 3 až přibližně 60 mol ethylenoxidu na mol alkoholu nebo kyseliny. Obzvláště výhodnými jsou kondenzační produkty alkoholů s přibližně 9 až přibližně 16 atomy uhlíku s přibližně 4 až přibližně 14 a především s přibližně 4 až přibližně 8 mol ethylenoxidu na mol alkoholu.

Pojidlem podle vynálezu může být také jakýkoliv ve vodě rozpustný polymer obsahující alespoň hmotnostně přibližně 50 % ethylenoxidu a mající viskozitu přibližně 325 až přibližně 20 000 MPa.s, s výhodou přibližně 375 až přibližně 17 000 MPa.s.

Takové polymery (nebo jejich směsi) mají mít obecně teplotu tání ne nižší než přibližně 35 °C. S výhodou má polymerní materiál teplotu tání ne nižší než přibližně 45 °C, především ne nižší než přibližně 50 °C a především ne nižší než 55 °C. Jelikož polymerními materiály, vhodnými podle vynálezu, jsou obecně směsi s širším oborem molekulové hmotnosti, mají materiály sklon k měknutí a začínají téci v oboru teplot přibližně 3 °C až přibližně 7 °C nad jejich teplotou tání. Směsi dvou nebo několika polymerních materiálů mohou vykazovat i širší obor teplot tání.

Výhodné polymery obsahují hmotnostně alespoň 70 % ethylenoxidu a především alespoň přibližně 80 % ethylenoxidu. Výhodné polymery mají hodnoty HLB (hydrofilně hydrofobní rovnováhy) alespoň přibližně 15 a především alespoň přibližně 17. Polyethylenglykol, o němž možno říci, že je v podstatě hmotnostně 100% ethylenoxidem, je obzvláště výhodný.

Výhodné polyethylenglykoly mají střední molekulovou hmotnost alespoň přibližně 1000, zvláště alespoň přibližně 2500 až přibližně 20 000 a především přibližně 3000 až přibližně 10 000.

Jinými vhodnými polymerními materiály podle vynálezu jsou kondenzační produkty alkoholů s 10 až 20 atomy uhlíku nebo alkylfenoly s 8 až 18 atomy uhlíku v alkylovém podílu s dostatečným množstvím ethylenoxidových jednotek, ne méně než s hmotnostně 50 %, vztaženo na hmotnost polymeru, které vedou k produktům s teplotou měknutí pod přibližně 35 °C.

Vhodnými podle vynálezu jsou blokové a heterické polymery na bázi adice ethylenoxidu a propylenoxidu k nízkomolekulární organické sloučenině obsahující jeden nebo několik aktivních atomů vodíku. Polymery na bázi adice ehtylenoxidu a propylenoxidu k propylenglykolu, ethylendiaminu a trimethylopropanu jsou obchodnímu produkty označení Pluronic^{R}, Pluronic^{R} F a Pluradot^{R} společnosti BASF Wyandotte Corporation, Wyandotte Michigan.

Polymerní pojiva, vhodná podle vynálezu, mohou obsahovat také neiontová povrchově aktivní činidla, shora popsaná, za podmínky, že hmotnostní poměr polymeru k ethoxylovanému neiotovému povrchově aktivnímu činidlu je alespoň 1 : 1. S výhodou je tento hmotnostní poměr alespoň 2 : 1, především alespoň 3 : 1. Takové směsi polymerního pojiva a neiontového povrchově aktivního činidla mohou také obsahovat vodu bez nepříznivého ovlivňování aglomerátů. Avšak polymerní pojiva bez ethoxylovaných neiontových povrchově aktivních činidel mají být v podstatě prostá vody, aby se předešlo nežádoucímu snížení viskozity.

Obzvláště výhodný pojivový systém pro účely podle vynálezu obsahuje směs polyethylenglykolu mající střední molekulovou hmotnost přibližně 3000 až přibližně 10 000 s ethoxylovaným neiontovým povrchově aktivním činidlem, které je kondenzačním produktem alkoholu s 9 až 16 atomy uhlíku s přibližně 4 až 8 mol ethylenoxidových jednotek na mol alkoholu. Takové směsi vykazují lepší čisticí působení než jiné pojivové systémy. Jakkoliv není záměrem vázat vynález na nějakou teorii, má se zato, že systémy polyethylenglykol/neiontové povrchově aktivní činidlo se odhánějí z krystalického pojivového materiálu rychleji než jiná pojiva. To umožňuje vyrábět builderové materiály rychleji působící v prací lázni, snižující rychleji vliv tvrdé vody a vedoucí k lepším charakteristikám čištění.

Kromě shora uvedeného se má volit množství krystalického detergenčního builderu k množství pojiva tak, aby byl hmotnostní poměr takového builderu k pojivu přibližně 1, 75 : 1 až přibližně 3, 5 : 1, s výhodou přibližně 1,9 : 1 až přibližně 3 : 1.

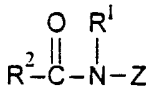
Kromě toho k minimalizaci vzájemného působeni mezi krystalickým pojivem a amorfním silikátem alkalického kovu, které mohou nepříznivě ovlivňovat rozpustnost produktu, mají být

aglomeráty podle vynálezu v podstatě prosty amorfních silikátů alkalických kovů běžně používaných v granulovaných detergentech (majících například molový poměr oxidu křemičitého k oxidu alkalického kovu přibližně 1,0 až přibližně 3,2), když obsahují volnou vodu. S výhodou aglomeráty obsahují méně než hmotnostně přibližně 1 % takových silikátů a především jsou takových silikátů zcela prosty, když obsahují volnou vodu.

Aglomeráty podle vynálezu mohou také obsahovat menší množství (například až do přibližně hmotnostně 30 %) jiných složek, které nesnižují charakteristiky a fyzikální vlastnosti. Například aglomeráty mohou obsahovat anorganické soli, které jsou uvedeny například ve shora zmíněném americkém patentovém spise číslo 4096081 (Phenicie a kol., zvláště sloupec 14, řádek 53 až sloupec 15, řádek 8). Zdá se, že takové soli snižují obsah žádaného pojiva pro výrobu dobrého aglomerátu podle vynálezu. Hydrotropní činidla, například toluen, xylen a kumensulfonáty se mohou rovněž použít s podobnými účinky.

Aglomeráty mohou také obsahovat jiná povrchově aktivní činidla nebo složky, včetně složek, které jsou citlivé k teplu nebo jinak odbouratelné materiály v míchané suspenzi, která se suší rozprašováním k vytvoření rovnováhy v hotovém čisticím prostředku. Například mohou aglomeráty obsahovat alkylpolysacharidová povrchově aktivní činidla, uvedená například v americkém patentovém spise číslo 4 536317 (Llenado a kol., uděleno 20. srpna 1985).

Aglomeráty mohou také obsahovat jakožto povrchově aktivní činidla polyhydroxyamid mastné kyseliny obecného vzorce I



(I)

kde znamená

R^1 atom vodíku, uhlovodíkovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, 2-hydroxyethylovou skupinu, 2-hydroxypropylovou skupinu nebo jejich směs, s výhodou alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, zvláště alkylovou skupinu s 1 až 2 atomy uhlíku a především alkylovou skupinu s 1 atomem uhlíku (tedy methylovou skupinu) a

R^2 uhlovodíkovou skupinu s 5 až 31 atomy uhlíku, s výhodou alkylovou nebo alkenylovou skupinu s přímým řetězcem se 7 až 19 atomy uhlíku, zvláště alkylovou nebo alkenylovou skupinu s přímým řetězcem s 9 až 17 atomy uhlíku a především alkylovou nebo alkenylovou skupinu s přímým řetězcem s 11 až 17 atomy uhlíku nebo jejich směs,

Z polyhydroxyuhlovodíkovou skupinu s lineárním uhlovodíkovým řetězcem s alespoň třemi hydroxylovými skupinami, vázanými na řetězec nebo její alkoxylovaný (s výhodou ethoxylovaný nebo propoxylovaný) derivát

Skupina Z je s výhodou odvozena od redukujícího cukru v redukční aminační reakci. S výhodou znamená Z glycitylovou skupinu. Jakožto vhodné redukční cukry se uvádějí glukóza, fruktóza, maltóza, laktóza, galaktóza, mannóza a xylóza. Jakožto výchozí látky se může použít vysoce dextrózního kukuřičného sirupu, vysoce fruktózového kukuřičného sirupu a vysoce maltózového kukuřičného sirupu jakožto jednotlivých shora uvedených cukrů. Kukuřičné sirupy se mohou získat jako směs cukerných složek symbolu Z. Uvedeným výčtem se však nevylučují jiné vhodné suroviny. Skupina symbolu Z je s výhodou volena ze souboru zahrnujícího skupinu vzorce

$-CH_2-(CHOH)_n-CH_2OH$, $-CH(CH_2OH)-(CHOH)_{n-1}CH_2OH$

$-CH_2-(CHOH)_2(CHOR')(CHOH)-CH_2OH$

kde znamená n celé číslo 3 až 5 a R' atom vodíku nebo cyklický nebo alifatický monosacharid a jeho alkoxylované deriváty. Nejvýhodnějšími jsou glycityly, kde znamená n 4, zvláště vzorce

$$-CH_2-(CHOH)_4-CH_2OH$$

V obecném vzorci I může znamenat R^1 například skupinu N-methylovou, N-ethylovou, N-propylovou, N-isopropylovou, N-butylovou, N-2-hydroxyethylovou nebo N-2-hydroxypropylovou. R^2-CO-N< může znamenat například kokamid, stearamid, oleamid, lauramid, myristamid, kaprikamid, palmitamid, amid kyseliny loje.

Symbol Z může znamenat například skupinu 1-deoxyglucitylovou, 2-deoxyfruktitylovou, 1-deoxymaltitylovou, 2-deoxylaktitylovou, 1-deoxygalaktitylovou, 1-deoxymanitylovou nebo 1-deoxymaltotriotitylovou.

Tyto polyhydroxyamidy mastných kyselin se připravují o sobě známým způsobem. Obecně se připravují reakcí alkylaminu s redukujícím cukrem redukční aminační reakcí za vzniku odpovídajícího N-alkylpolyhydroxyaminu a pak se tento N-alkylpolyhydroxyamin nechává reagovat s esterem mastné kyseliny nebo s triglyceridem v kondenzačně amidačním stupni za vzniku N-alkyl, N-polyhydroxyxyalkylamidu mastné kyseliny. Způsoby přípravy směsí, obsahujících polyhydroxyamidy mastné kyseliny jsou popsány například v britské přihlášce vynálezu číslo 809060 (Thomas Nedley & Co., Ltd), zveřejněné 18. února 1959, v americkém patentovém spise číslo 2 965576 (E. R. Wilson, uděleno 20. prosince 1960), v americkém patentovém spise číslo 2 703798 (Anthony M. Schwartz, uděleno 8. března 1955) a v americkém patentovém spise číslo 1 985424 (Piggott, uděleno 25. prosince 1934).

Podle výhodného způsobu přípravy N-alkyl nebo N-hydroxyalkyl N-deoxyglycitylamidů mastné kyseliny, kde je glycitylová složka odvozená od glukózy a N-alkylovou nebo N-hydroxyalkylovou skupinou je skupina N-methylová, N-ethylová, N-propylová, N-butylová, N-hydroxyethylová nebo N-hydroxypropylová, se produkt připravuje reakcí N-alkylglukaminu nebo N-hydroxyalkylglukaminu s esterem mastné kyseliny, voleným ze souboru zahrnujícího methylestery mastné kyseliny, ethylestery mastné kyseliny a triglyceridy mastné kyseliny, v přítomnosti katalyzátoru voleného ze souboru zahrnujícího trilithiumfosfát, trinatriumfosfát, trikaliumfosfát, tetranatriumpyrofosfát, pentakaliumtripolyfosfát, hydroxid lithný, hydroxid sodný, hydroxid draselný, hydroxid vápenatý, uhličitan vápenatý, uhličitan sodný, uhličitan draselný, dinatriumtartrát, dikaliumtartrát, natriumkaliumtartrát, trinatriumcitrát, trikaliumcitrát, zásaditý natriumsilikát, zásaditý kaliumsilikát zásaditý natriumaluminiumsilikát a zásaditý kaliumaluminiumsilikát a jejich směsi. Množství katalyzátoru s výhodou odpovídá přibližně 0,5 % molovým až přibližně 50 % molovým, s výhodou přibližně 2,0 % molovým až přibližně 10 % molovým, vztaženo na N-alkylglukamin nebo N-hydroxyalkylglukamin na molové bázi. Reakce se s výhodou provádí při teplotě přibližně 138 až 170 °C, zpravidla po dobu 20 až 90 minut. Pokud se použije triglyceridů v reakční směsi jakožto zdroje esteru tuku, může se reakce také s výhodou provádět za použití hmotnostně přibližně 1 až přibližně 10 % činidla pro přenos fáze, vztaženo na hmotnost reakční směsi jako celku, voleného ze souboru zahrnujícího jako povrchově aktivní činidla nasycené mastné alkoholpolyethoxyláty, alkylpolygluosidy, lineární glykamid a jejich směsi.

S výhodou se způsob provádí tak, že

a) předehřeje se ester mastné kyseliny na teplotu přibližně 138 až přibližně 170 °C,
b) přidá se N-alkylglukamin nebo N-hydroxyalkylglutamin do zahřátého esteru mastné kyseliny a mísí se až do vytvoření dvoufázové směsi kapalina/kapalina,
c) do reakční směsi se přimísí katalyzátor,
d) reakční směs se míchá po danou dobu.

Pokud se jakožto esteru mastné kyseliny používá triglyceridu, je také výhodné přidávat hmotnostně přibližně 2 až přibližně 20 % předem připraveného N-alkyl/N-hydroxyalkyl, N-. lineárního glukosylamidového produktu mastné kyseliny do reakční směsi, vztaženo na hmotnost reakčních složek, jakožto činidla přenosu fáze. Tak se reakce naočkovává a tak vzroste reakční rychlost. Podrobný popis tohoto postupu je v příkladu provedení vynálezu 1.

Polyhydroxyamid "mastné kyseliny" podle vynálezu poskytuje tu výhodu pracovníkům v oboru, že se může plně připravit z primárních přírodních odbouratelných surovin, tedy nikoliv z petrochemických surovin. Tyto suroviny jsou také málo toxické pro prostředí přírodních vodných toků.

Připomíná se, že vedle polyhydroxyamidů mastných kyselin obecného vzorce I se způsobem pro jejich přípravu také připravuje něco těkavých vedlejších produktů, jako jsou esteramidy a cyklické polyhydroxyamidy mastné kyseliny. Koncentrace těchto vedlejších produktů se mění v závislosti na volených reakčních složkách a na podmínkách reakce. S výhodou se polyhydroxyamid mastné kyseliny, vnášený do čisticího prostředku, připravuje v takové formě směsi obsahující polyhydroxyamid mastné kyseliny, aby obsahoval méně než hmotnostně přibližně 10 % a s výhodou méně než přibližně 4 % cyklického polyhydroxyamidu mastné kyseliny. Shora popsaný výhodný způsob přípravy má tu přednost, že poskytuje spíše nízké množství vedlejších produktů, včetně takového cyklického amidového vedlejšího produktu.

Intenzivní mísič

Aglomeráty podle vynálezu se připravují mísením shora uvedeného krystalického builderu a pojivových materiálů za specifikovaných podmínek v intenzivním mísiči zavádějícím přibližně 1×10^4 až přibližně 2×10^5 J/kg energie do směsi za rychlosti přibližně 100 až 300 J/kg.s za vytvoření volně tekoucího aglomerátu o střední velikosti částic přibližně 200 až přibližně 800 mikrometrů s výhodou přibližně 300 až přibližně 600 mikrometrů. Skutečná velikost aglomerátu se volí se zřetelem na velikost detergenčních částic, mísených s aglomeráty k minimalizaci segregace produktu. Zavedená energie a rychlost zavádění energie se může stanovit výpočty z odečtu sil, zaváděných do mixeru s produktem a bez produktu, z doby prodlevy produktu v mixeru a z hmoty produktu v mixeru.

Celková energie, zavedená do směsi krystalického builderu a pojiva, je s výhodou přibližně 2×10^4 až $1{,}5 \times 10^5$ J/kg, především $2{,}5 \times 10^4$ až $1{,}3 \times 10^5$ J/kg.

Rychlost zavádění energie do směsi je s výhodou přibližně 120 až 150 J/kg.s a především přibližně 140 až 220 J/kg.s.

Větší množství zavedené energie a/nebo větší rychlosti zaváděni vedou k superaglomeraci směsi a k vytvoření těstovité hmoty. Nižší množství zaváděné energie a/nebo nižší rychlosti zavádění energie vedou k jemným práškům a k lehkým nadýchaným aglomerátům, majícím špatné fyzikální vlastnosti a/nebo nežádoucí široké rozděleni velikosti částic.

Výhodným intenzivním mísičem pro účely vynálezu je mísič Eirich typ R, jakkoliv je možno použít také jiných mísičů, známých z praxe, jako jsou například mísič Littleford a Logdige KM. Avšak mísiče Schugi, O'Brien a hnětací mísič neumožňují zavedení dostatečného množství energie a jsou proto pro účely vynálezu nevhodné.

Složení čisticího prostředku

Aglomeráty podle vynálezu se mohou používat jakožto detergenční buildery nebo jakožto přísady. S výhodou se aglomeráty včleňují do plně formulovaných granulovaných pracích prostředků. V takových prostředcích jsou aglomeráty podle vynálezu obsaženy ve hmotnostním

množství přibližně 5 až přibližně 75 %, s výhodou ve hmotnostním množství přibližně 10 až přibližně 60 % a především ve hmotnostním množství přibližně 15 až přibližně 50 %, vztaženo na hmotnost granulovaného pracího prostředku jako celku. Na doplnění do 100 % může prací prostředek obsahovat jiná povrchově aktivní činidla, jiné buildery a složky, běžně používané v takových pracích prostředcích. Aglomeráty se obecně míchají s jinými detergenčními složkami, z nichž se některé suší rozprašováním, jako je popsáno v americkém patentovém spise číslo 4 963226 (Chamberlain, uděleno 16. října 1990). Materiály, které jsou citlivé k teplu nebo se odbourávají jinými materiály v míchané suspenzi, se obecně přimíchávají do hotového granulovaného čisticího prostředku.

Aniontová, neiontová, obojetná, amfolytická a kationtová povrchově aktivní činidla jsou uvedena v americkém patentovém spise číslo 3 919678 (Laughlin a kol., uděleno 30. prosince 1975). Jakožto výhodná povrchově aktivní činidla se uvádějí aniontová a ethoxylovaná neiontová povrchově aktivní činidla shora uvedená v souvislosti s aglomeráty. Obzvláště výhodnými jsou aniontová povrchově aktivní činidla.

Granulované čisticí prostředky obecně obsahují hmotnostně přibližně 5 až přibližně 80 %, s výhodou přibližně 10 až přibližně 60 % a především přibližně 15 až přibližně 50 % detergenčního povrchově aktivního činidla.

Jakožto neomezující příklady vhodných ve vodě rozpustných anorganických detergenčních builderů se uvádějí: uhličitany, boráty, fosforečnany, hydrogenuhličitany a křemičitany alkalických kovů. Jakožto specifické příklady takových solí se uvádějí tetraboráty, hydrogenuhličitany, uhličitany, ortofosforečnany, pyrofosforečnany, tripolyfosforečnany a metafosforečnany sodné a draselné.

Jakožto příklady vhodných organických alkalických detergenčních builderů se uvádějí: (1) ve vodě rozpustné karboxyláty a aminopolyacetáty, například nitrilotriacetáty, glycináty, ethylendiamintetraacetáty, N-(2-hydroxyethyl)nitrilodiacetáty a diethylentriaminpentaacetáty; (2) ve vodě rozpustné soli fytové kyseliny, například fytát sodný a draselný; (3) ve vodě rozpustné polyfosfonáty, například včetně sodných, draselných a lithných solí kyseliny ethan-1-hydroxy-1,1-difosfonové, sodných, draselných a lithných solí kyseliny ethylendifosfonové; (4) ve vodě rozpustné polykarboxyláty, například soli kyseliny mléčné, jantarové, malonové, maleinové, citronové, oxydijantarové, karboxymethoxyjantarové, 2-oxa-1,1,3-propantrikarboxylové, 1,1,2,2-ethantetrakarboxylové, mellitové a pyromellitové; (5) ve vodě rozpustné polyacetaly, popsané například v americkém patentovém spise číslo 4 144266 a 4 246495; a (6) ve vodě rozpustné tartrátmonosukcináty a tartrátdisukcináty a jejich směsi, popsané v americkém patentovém spise číslo 4 663071 (Bosch a kol., uděleno 5. května 1987).

Jakožto jiný typ detergenčního builderového materiálu, užitečného podle vynálezu pro konečný granulovaný čisticí prostředek se uvádějí ve vodě rozpustné materiály, schopné vytvářet ve vodě nerozpustný reakční produkt s kationty, způsobujícími tvrdost vody, s výhodou v kombinaci s krystalizačními očkovacími prostředky, které jsou schopné podporovat růst reakčního produktu. Takové "očkovací builderové" sloučeniny jsou plně popsány v britském patentovém spise číslo 1 424406.

Aluminosilikátové detergenční buildery, jak krystalické, tak amorfní, které jsou popsány v americkém patentovém spise číslo 4 605509 (Corkill a kol., uděleno 12. srpna 1986), se také mohou včleňovat do granulovaných čisticích prostředků podle vynálezu.

Detergenční buildery tvoří zpravidla hmotnostně přibližně 10 až přibližně 90 %, s výhodou přibližně 15 až přibližně 75 % a především přibližně 20 až přibližně 60 %, vztaženo na hmotnost čisticího prostředku, získaného rozprašovacím sušením.

Granulovaný čisticí prostředek může také obsahovat případné složky, jako jsou například zvláčňovací přísada, enzymy (například preteázy a amylázy) bělicí přísady a jejich aktivátory, činidla, podporující uvolňování špíny, činidla subspendující špínu, opticky zjasňující přísady, činidla stabilizující enzymy, činidla stabilizující barvu, činidla podporující pěnění nebo snižující pěnění, protikorozní přísadu, barviva, plnidla, germicidy, činidla upravující hodnotu pH, zdroje alkality nebuilderového charakteru.

Následující příklady praktického provedení vynález objasňují, nijak jej však neomezují, Procenta a díly jsou míněny hmotnostně, pokud není jinak uvedeno.

Příklady provedení vynálezu

V následujících příkladech se míní Zeolitem A hydratovaný krystalický Zeolit A obsahující hmotnostně přibližně 20 % vody a mající střední velikost částic 1 až 10 mikrometrů. Výraz LAS označuje lineární alkylbenzensulfonát sodný s 12,3 atomy uhlíku v alkylovém podílu. Výraz AS označuje alkylsulfát sodný se 14 až 15 atomy uhlíku v alkylovém podílu. Výraz AE_3S označuje alkylpolyethoxylát(3)sulfát sodný s alkylem odvozeným od kokosového oleje, a $CnAE_{6,5}T$ označuje alkohol kokosového oleje kondenzovaný s přibližně 6.5 mol ethylenoxidu na mol alkoholu s odehnaným neethoxylovaným a monoethoxylovaným alkoholem.

Příklad 1 a 2

	1	1	2
	Díly hmotnostní		
	Před sušením	Po sušení	Před sušením
Zeolit A	72,00	81,52	72,00
LAS	13,44	15, 22	12, 10
síran sodný	0,56	0, 64	0, 50
volná voda	14,00	2, 62	12,60
$CnAE_{6,5}T$	0,00	0,00	2, 80
celkem	100,00	100,00	100,00

Aglomeráty o složení podle příkladu 1 se připravují mísením Zeolitu A s pastou aniontového povrchově aktivního činidla. obsahující hmotnostně 48 % povrchově aktivního činidla LAS 2 %, síranu sodného a 50 % vody a mající viskozitu 5070 mPa s v intenzivním mísiči Eirich RO8 kontinuálním způsobem. Nejprve se do Eirichovy jednotky naváží přibližně 34,1 kg práškového Zeolitu A, mísič se zapne a načerpá se přibližně 13, 2 kg pasty povrchově aktivního činidla. Po době přibližně 30 sekund dojde k aglomeraci. Po promíšení směsi se začne se zaváděním zeolitu po zavedení pasty povrchově aktivního činidla. Rychlost zavádění a vyprazdňování se upraví tak, aby doba prodlevy v mísiči byla přibližně 4 minuty. Produkt, vyjmutý z mixeru se pak suší ve vrstvě ve vznosu při teplotě 116 až 132 °C. Sušením se odstraní většina volné vody a dojde ke změnám shora uvedeným. Veškerá energie, zavedená do produktu v mísiči při kontinulním provozu je přibližně 1,3 x 10^5 J/kg při rychlosti přibližně 218 J/kg.s.

Aglomeráty o složení podle příkladu 2 se připravují mísením Zeolitu A a pasty aniontového povrchově aktivního činidla podle příkladu 1 s neiontovým povrchově aktivním činidlem $CnAE_{6,5}T$ po dávkách za použití intenzivního mísiče Eirich RVO2. Dávky se připravují navážením 2,27 kg práškovitého Zeolitu A do mísy mísiče. Do mísiče se nálevkou přímo do rotorové oblasti v průběhu minuty zavede 1,0 kg přesměsi pojivového systému, obsahujícího pastu aniontového povrchově aktivního činidla a neiontového povrchově aktivního činidla. Celková doba prodlevy dávky je zpravidla 3 minuty, avšak doba prodlevy do 10 minut poskytuje

přijatelné aglomeráty. Rotorové listy se otáčejí za otáček 3200/min proti směru hodinových ručiček, přičemž pánev mísiče se otáčí ve směru hodinových ručiček za počtu otáček 58/min (měřeno tachometrem). Celková energie, zavedená v mísiči do produktu je přibližně 3,9 x 10^4J/kg při rychlosti přibližně 218 J/kg.s. Podle příkladu 1 a 2 se získají volně tekoucí aglomeráty o střední velikosti částic 450 až 500 mikrometrů.

Příklad 3 až 6

Podle následujících příkladů se připravují základní granule rozprašovacím sušením vodné směsi uvedených složek. Aglomeráty se připravují míšením uvedených složek v intensivním mísiči až do získání rovnoměrného aglomerátu způsobem podle příkladu 1. Získané volně tekoucí aglomeráty o střední velikosti částic přibližně 450 až přibližně 500 μm se pak mísí se základními granulemi v mísicím bubnu spolu se složkami, uvedenými jakožto "příměs".

	Hmotnostní díly			
Základní granule	**3**	**4**	**5**	**6**
70 % LAS/30 % AS	17,98	17,98	15,31	19,65
Zeolit A	13,37	13,37	0,00	21,74
natriumpolyakrylát (molekulová hmotnost 4500)	3,78	3,78	3,78	3,78
silikát sodný (poměr 1,6)	2,00	2,00	2,00	2,00
zjasňovadlo	0,30	0,30	0,30	0,30
PEG 8000	1,74	1,74	1,74	1,74
uhličitan sodný	20,40	20,40	15,94	22,85
síran sodný	10,40	10,40	10,40	10,40
vlhkost	5,44	5,44	5,44	5,44
protipěnicí přísada	0,10	0,10	0,10	0,10
základní granule celkem	75,51	75,51	55,01	89,00
Aglomeráty				
Zeolit A	13,37	13,37	26,74	5,00
LAS	2,67	2,68	5,36	1,00
síran sodný	0,11	0,11	0,22	0,38
voda	3,35	2,68	5,36	0,63
$CnAE_{6,5}T$	0,00	0,66	2,32	0,00
Příměs				
kyselina citronová	3,00	3,00	3,00	3,00
enzym	1,09	1,09	1,09	1,09
$CnAE_{6,5}T$	0,50	0,50	0,50	0,50
parfem	0,40	0,40	0,40	0,40
celkem	100,00	100,00	100,00	100,00

Příklad 7 až 10

Podle těchto příkladů se připravují základní granule rozprašovacím sušením vodné směsi uvedených složek. Aglomeráty se připravují míšením uvedených složek v intenzivním mísiči až do získání rovnoměrného aglomerátu způsobem podle příkladu 1 s tou výjimkou, že viskozita pojiva podle příkladu 8 je přibližně 400 mPa.s a viskozita pojiva podle příkladu 9 je poněkud vyšší. Získané volně tekoucí aglomeráty o střední velikosti částic přibližně 450 až 500 mikrometrů se pak mísí se základními granulemi v mísicím bubnu spolu se složkami, uvedenými jakožto "příměs".

	Hmotnostní díly			
Základní granule	**7**	**8**	**9**	**10**
LAS	17,98	-	8,99	12,59
$AE_{3S}S$	-	17,98	8,99	-
AS	-	-	-	5,39
Zeolit A	8,37	13,37	13,37	13,37
natriumpolyakrylát (molekulová hmotnost 4500)	3,78	3,78	3,78	3,78
natriumoxydisukcinát	5,00	-	-	-
silikát sodný (poměr 1,6)	2,00	2,00	2,00	2,00
zjasňovadlo	0,30	0,30	0,30	0,30
PEG 8000	1,74	1,74	1,74	1,74
uhličitan sodný	20,40	19,40	20,40	20,40
síran sodný	10,40	10,40	10,40	10,40
vlhkost	5,44	5,44	5,44	5,44
protipěnicí přísada	0,10	0,10	0,10	0,10
základní granule celkem	75,51	74,51	75,51	75,51
Aglomeráty				
Zeolit A	-	13,37	26,74	12,70
Na-SKS-6 vrstvený silikát	13,37			
LAS	2,67	-	-	2,54
PEG 8000	-	3,56	2,50	
síran sodný	0,11	-	-	0,10
voda	3,35	-	1,13	3,13
$CnAE_{6,5}T$	0,00	3,56	2,50	0,00
Příměs				
kyselina citronová	3,00	3,00	3,00	3,00
enzym	1,09	1,09	1,09	1,09
$CnAE_{6,5}T$	0,50	0,50	0,50	0,50
polymer podporující uvolňování špíny	-	-	-	1,00
parfem	0,40	0,40	0,40	0,40
celkem	100,00	100,00	100,00	100,00

Průmyslová využitelnost

Způsob výroby detergenčních builderových aglomerátů míšením krystalického aluminosilikátového nebo vrstveného silikátového detergenčního builderu s vybraným pojivem v intenzivním mísiči za vytvoření volně tekoucích aglomerátů. Pojivem je pasta aniontového povrchově aktivního činidla nebo ve vodě rozpustný polymer obsahující hmotnostně alespoň 50 % ethylenoxidu a popřípadě menší množství ethoxylovaného neiontového povrchově aktivního činidla. Aglomeráty jsou v podstatě prosté amorfních silikátů alkalického kovu, pokud je obsažena volná voda.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby detergenčních builderových aglomerátů, obsahujících hmotnostně

(a) 50 až 75 dílů krystalického detergenčního builderu voleného ze souboru zahrnujícího

(i) aluminosilikátový ionexový materiál obecného vzorce

$$Na[(AlO_2)z.(SiO_2)_y].xH_2O$$

kde znamená

z a y alespoň 6 a molární poměr z:y je 1,0 až 0,5 a

x 10 až 264

o průměru částic 0,1 až 10 mikrometrů, o ionexové kapacitě pro vápenatý iont alespoň 200 mg uhličitanu vápenatého eq/g a rychlosti výměny vápenatého iontu alespoň 0,129598 g Ca^{++}/3,78531/min/g/3,78531 l.

(ii) vrstvený silikátový materiál obecného vzorce

$$NaMSi_xO_{2x+1}.yH_2O$$

kde znamená

M atom sodíku nebo vodíku,

x číslo 1,9 až 4 a

y číslo 0 až 20

o průměru částic 0,1 až 10 mikrometrů,

(iii) jejich směs a

(b) 20 až 35 dílů pojiva obsahujícího

(1) pastu aniontového syntetického povrchově aktivního činidla o viskozitě alespoň 1500 mPa.s nebo jeho směs s ethoxylovaným neiontovým povrchově aktivním činidlem, přičemž hmotnostní poměr pasty aniontového povrchově aktivního činidla k ethoxylovanému neiontovému povrchově aktivnímu činidlu je alespoň 3 : 1 nebo

(2) ve vodě rozpustný polymer obsahující alespoň hmotnostně 50 % ethylenoxidu a mající viskozitu 325 až 20 000 mPa.s nebo jejich směsi s ethoxylovaným neiontovým povrchově aktivním činidlem za hmotnostního poměru polymeru k ethoxylovanému neiontovému povrchově aktivnímu činidlu alespoň 1 : 1,

přičemž hmotnostní poměr krystalického detergentního builderu k pojidlu je 1,75 : 1 až 3,5 : 1 a směs je prostá amorfního silikátu krystalického kovu, pokud obsahuje volnou vodu, **vyznačující se tím**, že se směs mísí za dodávání 1 x 10^4 až 2 x 10^5 J/kg energie do směsi za rychlosti 1 x 10^2 až 3 x 10^2 J/kg.s za vytvoření volně tekoucího aglomerátu o střední velikosti částic 200 až 800 mikrometrů.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se do směsi v intenzivním mísení zavádí 2,5 x 10^4 až 1,3 x 10^5 J/kg energie za rychlosti 1,4 x 10^2 až 2,2 x 10^2 J/kg.s.

Konec dokumentu