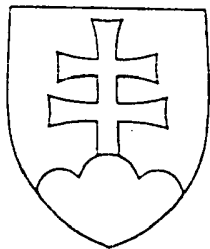


SLOVENSKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA
VYNÁLEZU

(21) 479-93

(13) A3

5(51) C 11 D 17/06, 3/39

(22) 13.05.93

(32) 14.11.90

(31) 613, 190

(33) US

(40) 12.01.94

(71) THE PROCTER AND GAMBLE COMPANY, Cincinnati, Ohio,
US;

(72) PAINTER Jeffrey Donald, Cincinnati, Ohio, US;
MARSHALL Janet Layne, Wyoming, Ohio, US;
ST. LAURENT James Charles Theophile Roger Burckett,
Cincinnati, Ohio, US;

(54) Prípravky pre automatické umývačky riadu neobsahu-
júce fosfáty, s kyslíkatými bieliacimi systémami
a spôsob ich prípravy.

(57) Prípravky pre automatické umývačky riadu majú gra-
nulárnu formu, neobsahujú fosfor, obsahujú bežný
builderový systém, ktorý je tvorený organickou bu-
ilderovou soľou (ako je citrát), dispergant (ako
je polyakrylát), kyslíkatý bieliaci systém, ktorý
obsahuje chelant (ako je etyléndiamíndisukcinát)
a bieliacu aktívnu látku (ako je perboritan alebo
peruhličitán), ktorá môže obsahovať enzýmy a/alebo
za sucha miešané hydratované silikáty. Spôsob
prípravy je založený na tom, že chelant a disper-
gant sa spolu spracujú. Táto zmes sa vedie jedným
alebo viacerými stupňami bežného sušiacieho zaria-
denia, kde sa zároveň do zmesi primieša bieliaca
aktívna zložka.

Prípravky pre automatické umývačky riadu, neobsahujúce fosfáty, s kyslíkatými bieliacimi zmesami a spôsob ich prípravy

Oblasť techniky

Predložený vynález sa týka oblasti granulovaných prípravkov pre automatické umývačky riadu. Špecifickejšie sa vynález týka výroby nefosfátových foriem /t.j. v podstate neobsahujúcich anorganické fosfátové soli/ takýchto prípravkov, v ktorých je prítomný kyslíkatý bieliaci systém /ako je chelant a perboritová soľ/ spolu s organickým disperzantom /ako je polyakrylát/.

Doterajší stav techniky

Obor je nasýtený popismi nefosfátových granulárnych čistiacich prípravkov, často obsahujúcich soľterne zložky. Pre ich prípravu sú popísané mnohé postupy. Predsa len pri praktickom formulovaní je často problém, ako zabudovať obchodne dostupné zložky do prípravkových vetric s použitím bežných výrobných zariadení. Nanešťastie, zariadenie dostupné pre formuláciu pravdepodobne je označené ako poskytujúce vynikajúce výsledky vtedy, ak je väčšina zložiek prípravkov pre automatické umývačky riadu anorganického pôvodu /napr. sírnaté, uhličitanové, kremičitanové, hydroxidové a fosforečnanové soli/.

V moderných prípravkoch pre automatické umývačky riadu je hlavná anorganická zložka, fosforečnanové soli, často nahradená soľami citrátovými. Citrátové soli sú bežne dostupné v granulovanej forme a môžu byť jednoducho k prípravkom pridané za sucha. Avšak čistiacie príslady ako sú organické disperganty, ktoré sú veľmi vhodné v nefosfátových prípravkoch, spôsobujú ťažkosti pri manipulácii s nimi; ich najbež-

nejšia komerčná forma je viskóznym voľným roztok. Samozrejme následkom prídania citrátov a/alebo organických dispergantov a odstránenia fosfátov alebo podobných anorganických solí je, že sa stáva menej ťažkým vyrobiť diskrétno, voľne tečúce častice zo spojených zložiek bežnými aglomeráčnymi postupmi.

Navyše by bolo žiaduce poskytnutie prípravkov pre automatické umývačky riadu, ktoré by obsahovali kyslíkatý bieliaci systém namiesto bieliadla na báze chlóru. Je známe, napríklad, že chlórové bieliadlá majú určité nevýhody ako je sklon k stnávovaniu strieborných vecí. Nanešťastie môže byť veľmi ťažké vyrobiť účinné celomarované nefosfátové prípravky pre automatické umývačky riadu, s vhodnými obsahmi kyslíkatých bieliacich systémov v komerčnom rozsahu. Problémy spočívajú v tom, že kyslíkaté bieliadlá často zabierajú väčší priestor prípravku ako chlórové bieliadlá, zväčšujú sa vyššie popísané výrobné problémy, keďže bieliace aktívne soli, ako je perboritan sodný, sú príliš reaktívne pre použitie v spôsobe miešania za mokra/sušenia. Sú tu tiež problémy so stabilitou bieliadla a kompatibilitou bieliadla s ďalšími zložkami prípravku.

V súlade s vyššie uvedeným, je objektom predloženého vynálezu poskytnutie nového a lepšieho spôsobu výroby nefosfátovaných prípravkov pre automatické umývačky riadu, obsahujúcich kyslíkatý vieliaci systém /nepr. chelant plus perboritanové soli/ a organický dispergant. Ďalším objektom je poskytnutie takýchto prípravkov pre umývačky riadu vo forme stabilných, voľne tečúcich granul. Tieto a ďalšie objekty sú zabezpečené tak, ako je zrejme z nasledujúceho popisu.

US patenty 4284524, 13. augusta 1981, Gilbert a 4714562, 22. decembra 1987, Roselle a Weatherby, sa týkajú prípravkov pre automatické umývačky riadu.

Podstatná vynálezu

Predložený vynález sa týka spôsobu výroby nefosfátového, granulárneho prípravku pre automatické umývanie riadu, ktorý je v podstate bez obsahu anorganických fosfátových zložiek, zahŕňajúceho:

- a/ vytvorenie kvapalného premixu, obsahujúceho vodnú zmes chelantu a organického dispergantu, kde uvedený chelant a organický dispergant sú v hmotnostnom pomere od asi 3:1 do asi 1:300, výhodne od asi 1:1 do asi 1:50, najvýhodnejšie od asi 1:4 do asi 1:25, suchého základu a uvedený kvapalnú premix obsahuje od asi 10 % do asi 70 % vody /výhodne asi 50 % až asi 65 %/ a asi 30 % alebo viacej /výhodne asi 35 % až asi 50 %/ súčtu uvedeného chelantu a uvedeného organického dispergantu,
- b/ v jednom alebo viacerých stupňoch miešania/sušenia, sa uvedie do vzájomného kontaktu kvapalnú premix zo stupňa a/ s pevnou formou vo vode rozpustných solí, neobsahujúcich fosfor v hmotnostnom pomere uvedeného kvapalného premixu k pevnej forme vo vode rozpustných solí, neobsahujúcich fosfor od asi 1:30 do asi 1:4, výhodne od asi 1:10 do asi 1:4 za vzniku časticového aglomerátu a uvedený časticový aglomerát sa suší na obsah vlhkosti asi 5 % alebo menej a
- c/ jeden alebo viac stupňov miešania časticového aglomerátu zo stupňa b/ s pevnou formou časticovej zmesi, obsahujúcou bieliace aktívne soli /predovšetkým vybrané zo skupiny, zahŕňajúcej perboritanové soli, peruhlišitenové soli a ich zmesi/, uvedené bieliace aktívne soli tvoria 1 % alebo viac, vzťahnuté na hmotnosť suchého základu, celkového zloženia.

Výhodný postup je ten, v ktorom uvedený chelant v stupni a/ je vybraný zo skupiny, zahŕňajúcej etyléndiaminové soli diskucinátu, soli kyseliny dietyléntriamín-pentaoctovej a

ich zmesi, a organický dispergant v stupni a/ je vybraný zo skupiny, zahŕňajúcej polyakrylátové soli /m. hmotn. 1000 - 10000, akrylát-ko-maleátové soli /m. hmotn. 10000 - 100000/, a ich zmesi.

Uvedeným postupom sa všeobecne získajú vysokohustotná, napriek tomu ľahko vo vode rozpustná, prípravky s typickými hustotami asi 0,9 g na centimeter kubický alebo vyššími, výhodnejšie 0,9 g na centimeter kubický alebo vyššími. Vhodné postupy zahŕňajú ako súčasť miešania/sušenia tak aj následujúce miešanie nasledovné sušenie v stupni b/. Aby sa dosiahli vysoké hustoty je v stupni b/ výhodné následujúce aglomerácia a potom sušenie vykonávané na fluidizovanom lôžku.

Vo výhodnom postupe je chelant v stupni e/ vybraný zo skupiny, zahŕňajúcej styroláminídiokrcinátové soli, soli kyseliny dietyláminpentaoctovej, 1,2-oxoetándiylbis(asparátovej) soli a ich zmesi a organický dispergant v stupni a/ je vybraný z organických polykarboxylátových dispergantov, predovšetkým je vybraný zo skupiny, zahŕňajúcej polyakrylátové soli /m. hmotn. 1000 - 10000/, akrylát-ko-maleátové soli /m. hmotn. 10000 - 100000/ a ich zmesi.

Chelant môže byť v pevnej forme /t.j. 100% koncentrácia/ alebo nemusí byť pevný, napr. v koncentrácii pod 100 % ale nad 40 %, výhodne vyššej, napr. asi 80 %. V každom prípade sa chelant rozpúšťa vo vodnom organickom disperzante v stupni a/ za tvorby veľmi vhodnej medziproduktovej kompozície, ktorá môže, ak to je potrebné, byť vyrobená z chemikálii chelant/dispergant tak, aby bolo umožnené ich oddelenie od finálneho výrobku.

Ak je chemický dispergant v stupni a/ vo vodnej forme, je koncentrácia výhodne asi 35 % až asi 50 % pri kombinovaného chelantu a dispergantu /t.j. produktu zo stupňa a// je

často v rozmedzí od asi 6, výhodne 7, do asi 8,5 pre najlepšie výsledky.

Výhodný spôsob je ten, kde v stupni b/ je uvedenou vo vode rozpustnou soľou, neobsahujúcou fosfor, ktorá je v pevnej forme, zmes dihydrátu citrátu sodného, uhličitanu sodného a síranu sodného a sušenie sa vykonáva na asi 6 % alebo menej, výhodne asi 3 % alebo menej, voľnej vlhkosti.

Pri bežnom uskutočnení spôsob využíva chelant, ktorý je vo forme pasty alebo je pevný, ktorým je produkt acetónového spracovania vodného roztoku uvedeného chelantu s nasledujúcou dekantáciou acetónovej vrstvy.

Vo vysoko výhodnom spôsobe sú hmotnostné percentá suchých báz chelantu, organického dispergantu, pevnej formy vo vode rozpustnej nefosforečnej soli a súčet prísad zo stupňa c/, zahrnujúcich bieliace aktívne soli, nasledujúce: chelant: od asi 0,05 % do asi 5 %, výhodne od asi 0,15 % do asi 1,0 %; organický dispergant od asi 0,5 % do asi 12 %; pevná forma vo vode rozpustných soli, neobsahujúcich fosfor: od asi 30 % do asi 95 %, výhodne od asi 35 % do asi 80 % s súčet prísad zo stupňa c/: od asi 5 % do asi 55 %, výhodne od asi 15 % do asi 40 %. Veľmi výhodne naposledy uvedené prísady zahrnujú /spolu s bieliacimi aktívnymi soľami/ tečúce, vo vode rozpustné, hydratované kremičitany sodné v pevnej forme, najmä májce pomer $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ od asi 2:1 do asi 7,4:1.

Všetky percentá, pomery a podiely sú hmotnostné pokiaľ nie je uvedené inak.

Granulárne prípravky pre automatické umývačky riadu poskytnuté podľa predloženého vynálezu zahrnujú zložky inak v obore známe. To platí ako pre základné zložky, menovite chelanty, bieliace aktívne soli, organické disperganty a pevné,

vo vode rozpustná soli, neobsahujúce fosfor a pre prípadné prísady ako sú silikáty, povrchovo aktívne látky, parfémy, farbivá, aktivátory bielenia, perkyseľiny a podobne. Vynález poskytuje vynikajúci spôsob kombinácie takýchto zložiek, s alebo bez popripade prítomných prísad, vo voľne tečúcich granulárnych prípravkoch pre automatické umývačky riadu s použitím bežných výrobných zariadení pre detergenty.

Spôsob Aj keď obor zahŕňa spôsoby, ktoré sa týkajú suchého miešania alebo postrekového sušenia zložiek, nie sú to postupy typu, ktorý by pre vynález bol zaujímavý, pretože všeobecne poskytujú produkty s nízkou hustotou alebo vysokým sklonom oddeľovača sa v balení. Pre účely preloženého vynálezu, môžu byť bežné prípravky pre automatické umývačky riadu typicky vyrobené spôsobom, ktorý zahŕňa dve podstatné stupne: miešania/sušenia vlhkých-a-suchých zložiek za vzniku častíc, majúcich granulometriu všeobecne vhodnú pre zamýšľané použitie; a zmiešanie tečúcich, relatívne suchých zložiek, majúcich kompatibilnú granulometriu, s produktom z prvého stupňa. Toto^{ne} posledné uvedené štádium miešania je samozrejme nevyhnutné, pretože bieliace aktívne soli ako je perboritan sodný, nie sú tolerantné k spracovaniu za vlhka.

Pri porovnaní so známymi spôsobmi na výrobu granulárnych detergentov pre automatické umývačky riadu s kyslíkatými bieliacimi prostriedkami, výhodné uskutočnenia vynálezu, v hlavných rysoch, zahŕňajú: a/ za prítomnosti vody tvorbu kvapalného premixu, obsahujúceho v podstate organický dispergant a chelant /ten tvorí osobitne dôležitú zložku kvalifikovaného bieliaceho systému, ako je tu definovaný; každá zložka je bližšie popísaná v ďalšom popise/, b/ jeden alebo viac stupňov miešania/sušenia, kde je kvapalný premix uvedený do kontaktu s pevnou formou vo vode rozpustných solí, neobsahujúcich fosfor /veľmi výhodne, spôsobom bežnej aglomerácie a sušenia s fluidným lôžkom, vykonávaných na bežných zariadeniach, pos-

tupne/, a c/ prídavok bieliecich aktívnych solí. Popríkladu môžu byť vykonané ďalšie postreky alebo prídavky iných zložiek ako sú parfémny a podobne. Osobitne výhodné a žiaduce prísady, ktoré môžu byť pripojené, sú ilustrované /i/ zapracovaním parfému v stupni a/ premixu; ii/ zapracovaním kvapalnej formy povrchovo aktívnej látky v stupni b/ a iii/ zapracovaním hydratovaných silikátov v stupni c/. Ďalšie prípady prítomné prísady môžu tiež byť, všeobecne, pridané v stupňoch a/, b/ alebo c/.

V jednom z výhodných uskutočnení je chelant suchý a keď môže byť považované za výhodné pridať chelant v jeho suchom stave na konci procesu, môže byť jednako len zmiešaný s organickým dispergantom v stupni a/ uvedeného postupu.

V mnohých prípadoch sú chelanty komerčne dostupné vo forme vodných roztokov, napr. ako soľné soli. Ak sú takéto roztoky relatívne zriedené, je podľa iného výhodného uskutočnenia vynálezu praktické znížiť obsah vody chelantu, t.j. zakonzentrovat ho, pred stupňom a/ miešania s organickým dispergantom. Jedným spôsobom tohto spracovania je odparenie. Iný vhodný spôsob dosiahnutia oddelenia vody od chelantu pred vykonaním stupňov a/, b/ a c/ je zmiešanie zriedeného vodného chelantu s acetónom. Získa sa dvojfázová zmes, obsahujúca olej alebo pevnú látku, obsahujúcu chelant /pre použitie v stupni a// a supernatant voda/acetón /nie je v tomto postupe ďalej použiteľný/. Supernatant sa oddelí od chelantového oleja alebo pevných látok, ktoré sa potom popriprave ďalej odparia kvôli odstráneniu akýchkoľvek stôp acetónu. Chelant sa potom zmieša s organickým dispergantom v stupni a/.

Treťou možnosťou zníženia obsahu vody chelantu je oxidácia chelantového roztoku; avšak toto má veľmi veľa nevýhod. Bez akýchkoľvek obmedzení teórií sa predpokladá, že kyslá forma chelantu má často veľmi nízku rozpustnosť vo vode a tak

sa ďalej dobre v nasledujúcich výrobných stupňoch nedisperguje.

Jednou dôležitou výhodou tohto postupu je to, že sa nepiera o kaustické silikáty ako kvapalnú spojivú v stupni b/. Bolo zistené, že, takéto anorganické kvapalné spojivá vedú k menej rozpustnému produktu, ktorý je výrazne nevýhodný pre užívateľa prípravku. Navyše / a bez obmedzovania teórií / sa predpokladá, že premix chelant/dispergant, ktorý sa tu používa odstraňuje nevýhody postupu a vedie k prípravkom, ako sú medziproduktové kompozície, s ktorými sa ľahko zaobchádza; lepšiu charakteristikou aglomerácie/sušenia a vynikajúceho konečného produktu, predovšetkým z hľadiska vysoko účinného, stabilizovaného kyslíkatého bieliaceho systému. Prekvapivo, ak je v stupni a/ zapracovaný parfém, má konečný produkt vynikajúcu vôňu, ktorá sa zachová aj keď sú v stupni b/ vysoké teploty sušenia. Ďalšie prekvapivé výhody zahŕňajú schopnosť spracovávať a vyrábať úplne formulované detergenty pre automatické umývačky riadu s relatívne voči teplote citlivými organickými dispergantmi a chelantmi, zahŕňajúcimi určité chelatačné materiály, doposiaľ nepoužívané v detergentoch pre automatické umývačky riadu, bez výraznej straty ich aktivity.

Systém kyslíkatého bieliadla

Granulárne detergenty pre automatické umývačky riadu podľa predloženého výsledku zahŕňajú kyslíkatý bieliaci systém. Minimálne má takýto bieliaci systém dve zložky, menovite bieliacu aktívnu soľ a chelant. Dve zložky pôsobia účinnšie, najmä za prítomnosti dispergantov a nefosforových solí, popísaných ďalej podrobnejšie, na vynikajúce odstránenie potravín a znečistení nápojmi z riadu. Navyše k podstatným zložkám môže kyslíkatý bieliaci systém poprípade obsahovať bieliace aktívatory alebo perkyyseliny. Kyseliny, najmä tie, ktoré sú vysoko rozpustné vo vode.

V súlade s tu popísaným postupom sa podstatné zložky kyslíkatého bieliaceho systému zavádzajú do finálneho prípravku v oddelených stupňoch; najmä sa chelant inkorporuje v stupni a/, zatiaľčo bieliaca aktívna soľ sa pridáva v stupni c/. Popríklad pre chelant vyššie v stupni a/ predpísané koncentrácie môžu byť pridávané za sucha s optickými aktívnymi soľami v stupni c/; nedochádza tak však ani k efektívnejšiemu využitiu nákladov, ani nie sú známe akékoľvek zvláštne výhody. Skutočne, pravdepodobne tu sú naopak nevýhody pri tomto uskutočnení, najmä ak sa použije pevná forma chelantu ako hygroscopickej soľnej soli.

Detailnejšie sú zložky kyslíkatého bieliaceho systému nasledujúce:

Chelant

Chelant v hotových granulárnych detergentných prípravkoch pre automatické umývačky riadu môže byť použitý v koncentráciách v rozsahu od minimálneho množstva požadovaného pre účel stabilizácie bielidla /napr. tak málo ako 0,05 % až 0,1 %/ až do vyšších koncentrácií /napr. asi 0,5 % alebo vyšších/, čo sú veľmi vhodné koncentrácie nie len pre tento postup, ale tiež na dosiahnutie zvýšenej funkčnosti detergentu pre automatické umývačky riadu /napr. odstránenie zafarbenie spôsobeného potravou/nápojmi z riadu, odstránenie filmu oxidov prechodných kovov a podobne/. Typické koncentrácie sú od asi 0,05 % do asi 2 % alebo vyššie, výhodne od asi 0,15 % do asi 1 %, najvýhodnejšie od asi 0,15 % do asi 0,8 %, všetky percentá sú vzťahované na hmotnosť finálneho prípravku pre automatické umývačky riadu.

Chelanty vhodné pre použitie podľa vynálezu sú ilustrované sodnými a draselnými soľami kyseliny etyléndiamintetraoctovej /EDTA/ etyléndiamintetra(metylénfosfónovej) kyseliny, dietyléntriaminpentaoctovej kyseliny /DTPA/, hydroxyetyléndi-

aminotrioctovej kyseliny /HTTA/, trietyléntetraaminhexaoctovej kyseliny /TTTA/, hydroxyetylićindifosfonovej kyseliny /EHDP/, nitrilotrioctovej kyseliny /NTA/, N,N'-(1-oxo-1,2-etan-diyl)-bis(aspartovej kyseliny) /CEDBA/ a etyléndiamindijentérovej kyseliny /EDDS/.

Vysoko preferované chelanty sú nefosforové chelanty ako je EDDS a CEDBA. O týchto chelantoch sa predpokladá, že majú výhodné charakteristiky z hľadiska životného prostredia; napríklad EDDS má dve chirálne centrá a nie len syntetické a značené izoméry ale aj prirodzené izoméry ako je /S,S/ izomér môžu byť použité v súlade s týmto vynálezom. CEDBA navyše obsahuje neobvyklý amido "reťazec", ktorý ako sa predpokladá, by mal výrazne zvyšovať biodegradabilitu chelantu.

Z uvedených chelantov sú ale všetky CEDBA deriváty dobre v obore známe. CEDBA popisuje Glogowski a spol. v príloške č. 39268, podanej 17 augusta 1989, ktorá je tu citovaná pre úplnosť.

Publikácia všeobecne súvisiaca s predloženým vynálezom čo sa týka popisu obchodne dostupných chemikálií, zahrnujúcich, ale nieobmedzujúcich sa na chelanty, ich obchodné názvy a komerčné zdroje ich dodávok, je "Chem Cyclopedia 91, The Manual of Commercially Available Chemicals", publikácia American Chemical Society, 1990, ISBN 08410 - 1877-3, ktorá je tu citovaná kvôli úplnosti ako odkaz.

EDDS ešte nie je známy ako široko obchodne dostupný; tento chelant a jeho príprava sú popísané v dokumentoch, zahrnujúcich US patent 4704231, Hartzman a spol., vydanom 4. novembra 1987, zahrnutom tu ako odkaz a US patent 3077487, Ramsey a spol., vydanom 17. februára 1963, zahrnutom tu ako odkaz.

Aj keď, ako bolo uvedené, sú preferované sočné a drasel-
né, t. j. alkalických kovov soli chelantov, môžu chelanty vho-
dné pre predložený vynález, byť všeobecne v kyslej forme ale-
bo môžu byť čiastočne alebo úplne neutralizované, napr. ako
sočné soli. V úplne neutralizovaných solích alkalických ko-
vov ako je popísané v molekulovej hľadine, počet iónov alka-
lických kovov bude rovný počtu aniónových skupín v anióne che-
lantu. Tak EDTA úplne neutralizované je tetrasočné soli. Iné
chelanty ako je DTPA sú dostupné vo viac ako jednej forme,
napr. tetrasočné soli a pentasočné soli. Draselné soli sú tiež
vhodné a môžu vhodne modifikovať viskozitné charakteristiky
premixu.

Ďalej je zrejmé, že charakteristiky obojsmerných iónov v
niektorých chelantoch, napr. EDTA, ich robia tiež vhodnými
podľa tohto vynálezu. Sulfátové soli kyslej formy EDTA môžu
podobne byť vhodné pre poskytnutie chelantu.

Výhodné chelanty zahŕňajú DTPA, ENDP, EDTA a OEDTA, ve-
ľmi vhodné vo formách sočných solí.

Chelanty používané podľa vynálezu sa líšia od buildero-
vých solí, ich zoznam je tu ďalej uvedený, ako separátnych
zložiek predloženého prípravku. Napríklad chelanty sú výhrad-
ne organické a môžu sa viazať ku kovom cez ich N, P, O koor-
dinačné miesta alebo ich zmesi, zatiaľ čo builderové soli mô-
žu byť organické alebo anorganické a ak sú organické, viažu
sa všeobecne na kovy cez ich O koordináčné miesta. Navyše che-
lanty sa typicky viažu k prechodným kovom silnejšie ako k
vápniku a horčíku; takže sa dá povedať, že pomer ich konštant
vázby k prechodnému kovu k ich konštantám väzby vápnik/
horčík je veľmi vysoký. Naopak, builderové soli tu vykazujú
omnoho menšiu selektivitu pre väzbu prechodných kovov, vyššie
definovaný pomer je všeobecne nižší. Tieto pomery môžu byť
ľahko zistené porovnaním konštant pre ilustratívne chelanty

a builderové soli, z ktorých väčšiu možnosť nájsť v súhrnej práci "Critical Stability Constants" A. T. Martella. Je treba uviesť, že relatívne malé rozdiely v pomere môžu byť významné, pretože zahrnuté výrazy sú logaritmické. Navyše tu uvedené chelanty môžu, ako bolo uvedené, obsahovať atómy F alebo P, zatiaľčo builderové soli sú vybrané z nefosforových materiálov a najvýhodnejšie majú anióny, zahŕňajúce v podstate C, H a O, t. j. sú výhodne bez obsahu dusíka.

Navyše sú chelanty použité v prípravkoch podľa vynálezu ako časť bieliaceho systému. Skutočne a bez obzretovania teórií sa predpokladá, že je to ich schopnosť viazať kationy prechodných kovov, ktorá poskytuje dôležitú stabilizačnú funkciu a zvyšuje odstránenie zažarbenie kyslíkatými bieliacimi systémami, ktoré sú tu použité.

Organické dispergenty

Organické dispergenty sa podľa vynálezu používajú v koncentráciách aspoň asi 0,5 %, typicky od asi 1 % do asi 10 % alebo vyššej, najvýhodnejšie od asi 1 % do asi 4 %; všetky percentá sú na hmotnostnej báze finálneho prípravku pre autotatické umývačky riadu. Takéto organické dispergenty sú výhodne vo vode rozpustné polykarboxyláty sodné. "Polykarboxyláty" ako dispergenty tu všeobecne obsahujú správny polymérny počet karboxylátových skupín, napr. 6 alebo viacej, na rozdiel od karboxylátových builderov, súčasne nazývaných "polykarboxyláty" v obore aj keď v skutočnosti majú relatívne menší počet karboxylátových skupín, ako štyri, na molekulu/. Organické dispergenty sú známe pre ich schopnosť dispergovať alebo suspendovať vápnikovú a horčíkovú "tvrdosť", napr. uhličitanových solí. Inhibícia rastu kryštálov, napr. Ca/Mg uhličitanov, je ďalšia výhodná funkcia takýchto materiálov. Výhodne sú takýmito organickými dispergantmi polyakryláty alebo akryláty obsahujúce kopolyméry. "Polymeric Dispersing Agents,

SOKALAN", tlačenská publikácia BASF Anliengesellschaft, D-6700 Ludwigshofen, Nemecko, popisuje organické disperganty, ktoré sú použiteľné podľa vynálezu. Polyakrylát sodný, majúci menovitú molekulovú hmotnosť asi 4500, dostupný od Rohm and Haas pod názvom ACUSSOL 445N, alebo kopolyméry akrylát/maleát, dostupné pod názvom SOKALAN, od BASF Corp., sú výhodné disperganty podľa vynálezu. Tieto polyaniónové materiály sú, ako bolo uvedené, obvykle dostupné ako viskózne vodné roztoky, majúce často koncentrácie dispergantov asi 30 až 50 %. Organický dispergant je obvykle najbežnejšie úplne neutralizovaný; všeobecná požiadavka vzhľadom na neutralizáciu je, aby sušený chelant a organický dispergant /t.j. stupeň a/ premixu ako celok/ mali pH v rozmedzí od asi 5, výhodne asi 6, až asi do 10 alebo vyššie, najvýhodnejšie asi 7 až asi 8,5. Veľmi kyslé premixy môžu viesť k oddeľovaniu fáz. Alkalické premixy môžu obvykle dodávať určitú alkalinitu /NaOH/ prípravku, ale prebytok alkalinity môže viesť u konečného produktu k tomu, že je alkalický, ťažšie sa s ním zaobchádza alebo tvorí kolíše, čo je vyvolané hygroskopičnosťou.

Vyššie boli uvedené výhodné organické disperganty, ktoré sa tu dajú použiť a je treba vziať v úvahu, že sa dajú použiť aj iné oligoméry a polyméry všeobecne polykarobakrylátového typu, podľa požiadavok toho, kto pripravok formuluje. Vhodné polyméry sú všeobecne aspoň čiastočne neutralizované vo forme ich solí s alkalickými kovmi, soľami amónnymi alebo inými obvyklými kationovými soľami. Najpreferovanejšie sú soli alkalických kovov, najmä soli sodné. Aj keď sa molekulová hmotnosť takýchto dispergantov môže meniť v širokom rozmedzí, je výhodne od asi 1000 do asi 500000, výhodnejšie od asi 2000 do asi 250000 a najvýhodnejšie je od asi 3000 do asi 10000. Ďalej sú uvedené príklady takých materiálov, ktoré však možný rozsah nijako neobmedzujú.

Príklad iné vhodné polyméry zahrnujú tie, ktoré sú popísané v US patente 3308367, vydanom 7. marca 1967 Diehlovi,

ktorý je tu citovaný ako odkaz. Nenasýtené monomérne kyseliny, ktoré môžu byť polymerizované za vzniku vhodných polymérnych polykarboxylátov zahŕňujú kyselinu maleínovú /alebo maleinanhydrid/, kyselinu fumárovú, kyselinu itekónovú, kyselinu nezakónovú, kyselinu citrakovú a kyselinu metylénmalónovú. Prítomnosť monomérnych segmentov neobsahujúcich žiadne karboxylátové radikály ako je vinylmetyléter, styrén, etylén atď. je vhodná, výhodne keď takéto segmenty netvoria viac ako asi 40 % hmotnosti polyméru.

Ďalšie vhodné polyméry pre použitie podľa vynálezu sú kopolyméry akrylamidu a akrylátu, majiace molekulovú hmotnosť od asi 1000 do asi 100000, výhodne od asi 4000 do asi 20000 a obsah akrylamidu menší ako asi 50 %, výhodne menší ako asi 20 % hmotnosti polyméru. Najvýhodnejšie má polymér molekulovú hmotnosť od asi 4000 do asi 10000 a obsah akrylamidu od asi 1 % do asi 15 % hmotnosti polyméru.

Ďalšie použiteľné polyméry zahŕňujú kopolyméry akrylát/maleát alebo akrylát/fumarát s priemernou molekulovou hmotnosťou v kyslej forme od asi 2000 do asi 80000 a pomerom akrylátových a maleátových alebo fumarátových segmentov od asi 30:1 do asi 2:1. Ďalšie takéto vhodné kopolyméry na báze nenasýtených mono- a dikarboxylátových monomérov sú popísané v európskej patentovej prihláške č. 66315, publikovanej 15. decembra 1982, ktorá je tu zahrnutá ako odkaz. Ďalšie vhodné organické disperganty, ktoré sú použiteľné, sú ilustrované vo vede rozpustnými oxidovanými uhľohydrátmi, napr. oxidovanými škrobmi pripravenými metódami, ktoré sú v obore popísané.

Bieliace aktívne soli

Základné bieliace aktívne soli v tomto vynáleze sú výhodne vybrané z perboritanov sodných, peruhličitanov sodných

a ich zmesí. Môže byť tiež použitý persíran sodný. Je tiež použiteľný tetrahydrát perboritanu sodného, ale predovšetkým je preferovaný monohydrát perboritanu sodného. Tieto perboritanové soli sú súčasne nazývané ako "peroxyboráty". Bieliace aktívne soli budú typicky obsahovať od asi 4 % do asi 15 %, výhodne od asi 6 % do asi 12 %, najvýhodnejšie od asi 7 % do asi 11 % hmotnosti finálneho prípravku na umývanie riadu. Komerční dodávatelia vhodných bieliacich aktívnych solí zahŕňajú Interox Corp., Tegussa Corp. a du Pont. Rôzne modifikované fyzikálne formy bieliacich aktívnych solí, ako sú potiahnuté formy alebo modifikované granulárne formy, sú známe. Pri formulácii prípravku môže pracovník použiť také formy a bude všeobecne preferovať tie, ktoré sú najstabilnejšie pri skladovaní a ktoré majú najlepšiu rozpustnosť vo vode.

Prípadné bieliace látky

Prípadné bieliace látky alebo bieliace vedľajšie produkty, ktoré sú použiteľné podľa vynálezu, zahŕňajú aktívne materiály ako je tetracetyletyléndiamin alebo pentaacetylglukóza, ako aj perkyselinové materiály ako je horečnatá soľ monoperoxyftalovej kyseliny, dostupná od Aldrich Co., alebo ako "H-48" od Interox Corp.. Takéto prípadné bielidlá sa typicky používajú v koncentráciách od asi 0,1 % do asi 5 % hmotnosti finálneho prípravku na umývanie riadu. Prípadné bielidlá môžu byť vo forme aglomerátov alebo "perličiek", ktoré môžu zahŕňať kompatibilné vo vode rozpustné nebieliace substancie, ktoré zvyšujú celkovú rozpustnosť alebo stabilitu prípadnej bieliacej zložky.

Vo vode rozpustné soli, neobsahujúce fosfor

V stupni b/ tohto postupu, sa zmes zo stupňa a/ uvedie do kontaktu a zmieša sa so soľami rozpustnými vo vode, neob-

sahujúcimi fosfor. Takéto soli sú typicky materiály, ktoré sú mierne alkalické alebo, v každom prípade, nie sú vysoko alkalické, napr. nie sú to materiály ako je čistý hydroxid sodný alebo metakremičitan sodný, aj keď malé množstvo takýchto vysoko alkalických materiálov môže byť súčasne prítomné s inými soľami. Soli, ktoré sú vhodné pre vynález, zahŕňajú napríklad, síren sodný, citrát sodný, hydrogenuhlíčan sodný a uhlíčan sodný a ich zmesi. Dve osobitne výhodné, mierne alkalické zmesi zahŕňajú dihydrát citrátu sodného, uhlíčan sodný a síren sodný v hmotnostných pomeroch asi 1:1:3 a 1:1:10. Táto skutočnosť spolu s typom aglomerácie budú pe-
tvrdzovať, že fyzikálne modifikácie solí, napr. na dosiahnutie zvýšeného povrchu alebo požadovanejšieho tveru častíc, môžu byť vhodné na zlepšenie charakteristík aglomerácie.

Iné materiály vhodné ako vo vode rozpustné soli, neobsahujúce fosfor, pre predložený vynález, zahŕňajú rôzne ne-fosforové detergentné builderové soli. Organické builderové soli vhodné pre vynález, sú karboxylátové soli, zahŕňajúce citráty, itakonáty, 2,2'-oxodisukcináty, tetráty, sukcináty a podobne. Predovšetkým výhodné sú citráty sodné ako je dihydrát disodného citrátu. Výhodnými anorganickými builderovými soľami vhodnými pre vynález sú uhlíčanové builders. Osobitne výhodný uhlíčanový builder je bezvodý uhlíčan sodný, ktorý, aj keď pôsobí ako zrážací builder, je voľne použiteľný; napríklad, ^{ak} je prítomný v koncentráciách od asi 5 % do asi 30 % úplne formulovaného prípravku pre automatické umývanie riadu, vďaka z veľkej časti kooperatívnemu pôsobeniu vyššie popísaného organického disperzantu, ktorý zabraňuje usadzovaniu tvrdých filmov alebo šupín na riade. Silikátové builders sú vhodné pre použitie podľa vynálezu, ale sú výhodne prímiešané v stupni c/ a ako také nie sú všeobecne zahrnuté vo vode rozpustných soľach, neobsahujúcich fosfor, inkorporovaných v stupni b/. Osobitne výhodnými silikátmi sú pevné

formy hydratovaných vo vode rozpustných silikátov, majúcich molárne pomery $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ od asi 2:1 do asi 2,4:1. Tieto silikáty osobitne vhodné v predloženej vynáleze sú známe ako KRITESIL H20 a H24, dostupné od PQ Corp.. Silikáty môžu samozrejme byť použité ako protikorózne činidlá skôr ako buildery, v predloženej vynáleze. Takáto variácia v zamýšľanej funkcii preša len nemení predložený proces.

Predložené kompozície budú typicky obsahovať od asi 30 % do asi 95 %, výhodne od asi 35 % do asi 80 % solí, neobsahujúcich fosfor; percentá sú vzťahnuté na hmotnosť finálneho produktu na umývanie riadu. Vo všeobecnosti sú soli vybrané tak, že finálny prípravok na umývanie riadu bude obsahovať najmenej asi 2 %, výhodne od asi 10 % do asi 50 %, najvýhodnejšie od asi 15 % do asi 40 %, hmotnosti nefosforovej, vo vode rozpustnej detergentnej builderovej soli, ako je zmes citrát sodný/uhličitan sodný.

Povrchovo aktívna látka

Prípravky podľa vynálezu výhodne obsahujú od asi 0,1 % do asi 10 %, výhodnejšie od asi 0,5 % do asi 3 % /hmotnosti finálneho prípravku na umývanie riadu/ množstva peniacich alebo odpeňujúcich povrchovo aktívnych látok, majúcich výhodne dobrú stabilitu /napr. odolnosť voči bieliacim činidlám/ v produkte. Výhodné sú neiónové povrchovo aktívne látky, najmä tie, ktoré sú pevné pri 35 °C alebo nižšej teplote, výhodne tie, ktoré sú pevné pri 25 °C alebo nižšej teplote. Vo výhodných uskutočneniach má neiónové povrchovo aktívna látka nízky bod zákalu, ako bol zistený u neiónových povrchovo aktívnych látok odvodených od mastných alkoholov s priamym reťazcom, obsahujúcim od asi 16 do asi 20 atómov uhlíka, kondenzovaných v priemere s asi 6 až asi 12 molami etylénoxidu na mol alkoholu. Výhodne má takto odvodená etoxylovaná povrchovo-

vo aktívna neiónová látka úzku priemernú distribúciu etoxy-
látu. Etoxylovaná neiónová povrchovo aktívna látka môže po-
prípade obsahovať propylénoxid v množstve až asi 15 % hmot-
nosti povrchovo aktívnej látky. Určité povrchovo aktívne zluč-
činy na báze blokových polymérov, dostupné pod názvami ako
je PLURONIC, PLURAFAC a TETRONIC od fy DOW Wyandotte Corp.,
Wyandotte, Michigan, sú vhodné v kompozícii povrchovo aktív-
nych látok podľa vynálezu.

Povrchovo aktívne látky, ako neiónové tak aj aniónové,
odvedené od prírodných materiálov sú taktiež použiteľné, ak
sú ich sklony k peneniu dobre kontrolovateľné.

Aniónové povrchovo aktívne látky ako sú alkylbenzénsul-
fonáty, alkylsulfáty a podobne, sa obvykle nepoužívajú v prí-
pravkoch pre automatické umývanie riadu, vzhľadom k ich pe-
niacim vlastnostiam. Ak sa použijú takéto materiály, mal by
byť použitý účinný odpeňovač.

Výhodná trieda odpeňujúcich povrchovo aktívnych látok
ktoré sú vhodné /aj keď nie poústatné/ vo vynáleze, zahŕňa
alkylfosfáty /pozri US patenty 4714562 a 3314891/. Výhodné
nízkopeniace $C_{16}-C_{20}$ alkylfosfáty zahŕňajú monostearyl kys-
lé fosfáty /MSAP/, monooleyl kyslé fosfáty a ich soli, pre-
dovšetkým ich soli alkalických kovov. Alkylfosfáty sa typic-
ky používajú v kombinácii s neiónovými povrchovo aktívnymi
látkami, uvedenými vyššie.

Enzýmy

Výhodné sú amylázy, proteázy a lipázy, so zmesami amy-
láz a proteáz, alebo amylázy samé a sú použiteľné ako čistia-
ce prísady v prípravkoch podľa vynálezu. Vhodné proteolytic-
ké enzýmy pre použitie v predloženom vynáleze zhrnújú ESPE-
RASE, SAVINASE a ALCALASE, dostupné do Novo Industries, Ko-

saň, Dánsko. Vhodné amylázové a lipázové enzýmy zahrnujú TER-
AMYL a LIPOLASE, tiež dostupné do Novo Industries. Pozri
tiež US patent 4101457, Place a spol., vydaný 18. júla 1978,
týkajúci sa tiež enzýmov. Enzýmy typicky tvoria od asi 0,5 %
do asi 5 % hmotnosti finálnych prípravkov; percentá sú počí-
tané na množstvo pridaného komerčného enzýmového prípravku
a tým, že takéto prípravky typicky obsahujú bežné enzýmové
stabilizátory, takže aktivita všeobecne nie je 100%.

Prípadné aditíva

Kalciové chémi-^{cké} činidlá, zahrnujúce zinočnaté a hli-
nité soli, slumisilikáty, alumináty, vrstvené silikáty atď.
môžu byť prítomné v množstvách od asi 0,1 % do asi 5 %, vý-
hodne od asi 0,5 % do asi 2 %.

V malých množstvách môžu byť prítomné hydrotroopné mate-
riály ako je benzénsulfonát sodný, toluénsulfonát sodný, ku-
ménsulfonát sodný atď..

V malých množstvách môžu byť tiež pridané parfémny sta-
bilné voči bieliacim činidlám /stabilné ako vôňa/, kryštálo-
vé modifikátory, farbivá a podobne.

Balenie

Po zariadení finálnych zložiek do hotových prípravkov sa
úplne formulované detergenty pre automatické umývanie riadu
vhodne balia do kartónov. Všeobecne môže byť použité balenie
pre bežné granulárne detergenty pre automatické umývanie ria-
du; výhodné sú však uzatvárateľné kartóny a najvýhodnejšie sú
vrecia z plastov. Takéto balenie je všeobecne nepriepustné,
takže produkt nie je nutne vystavovaný vlhkosti.

Príklady realizácie vynálezu

Príklad 1

Parfémovaný premix chelantu a organického dispergantu /ilustruje stupeň a/ spôsobu a ilustruje vhodnú medziproduktovú kompozíciu, takto vytvorenú/: 45 kg roztoku pentasodnej soli DTPA /VERSENEX 80 chelatačné činidlo od Dow Chemical, 41 % pevných látok spolu/ sa zmieša s 225 kg roztoku polyakrylátu sodného /ACUSOL 445N od Rohm and Haas Company, 4500 mol.hmotn., 45 % pevných látok/ v miešacom tanku na miešanie kvapalín, získa sa 270 kg kompozície uvedenej v tabuľke 1.

Tabuľka 1

Zloženie zmesi organický dispergant/chelant /hmotn.%/

polyakrylát sodný /bezvodá báza/	37,50
pentasodná soľ DTPA /bezvodá báza/	6,83
voda	55,67
spolu	<u>100,00</u>

Príklad 2

Parfémovaný premix chelantu a organického dispergantu /ilustruje stupeň a/ spôsobu a ilustruje vhodnosť takto vytvorenej medziproduktovej kompozície/: 44,14 kg roztoku pentasodnej soli DTPA /VERSENEX 80 chelatačné činidlo od Dow Chemical, spolu 41 % pevných látok/ a 4,38 kg citrónového parfému sa zmieša s 229,5 kg roztoku polyakrylátu sodného /ACUSOL 445N od Rohm and Haas Company, 4500 mol.hmotn., 45 % pevných látok/ v miešacom tanku na miešanie kvapalín. Získa sa 278 kg zmesi so zložením uvedeným v tabuľke 2.

Tabuľka 2

Zloženie zmesi dispergant/chelant/parfém /hmotn.%/

polyakrylát sodný /bezvodá báza/	37,14
pentasočná soľ DTPA /bezvodá báza/	6,51
citronový parfém	1,58
voda	54,77
spolu	<hr/> 100,00

Príklad 3

Prípravok pre automatické umývanie riadu, majúci finálne zloženie uvedené v tabuľke 2 sa pripraví podľa ďalej uvedeného postupu:

Tabuľka 3

Zloženie konečného produktu /hmotn.%/

dihydrát citrátu sodného /bezvodá báza/	14,92
bezvodý uhličitan sodný /bezvodá báza/	14,82
síran sodný /bezvodá báza/	32,92
polyakrylát sodný /bezvodá báza/	2,94
pentasočná soľ /bezvodá báza/	6,51
neliónová povrchovo aktívna látka /NCPA/	2,57
parfém	0,12
BRITENIL 220, DQ Corp., podľa potreby	16,67
monohydrát perberitanu sodného /bez korekcie na hydrataciu/	9,84
TERMANYL 60P	1,50
ESPERACE 6.0T	1,00
voda	2,19
spolu	<hr/> 100,00

pH, 1% vodný roztok:

12,7

hustota:

0,9 g na centimeter
kubický

Stupeň a/: Výroba premixu: Postup z príkladu 2 sa opakuje bez modifikácie.

Stupeň b/: Vtlačenie kvapalného premixu s pevnou formou vo vode rozpustných solí, neobsahujúcich fosfor. -

Aglomeráty častíc sa pripravie kontinuálnou aglomeráciou v Schugi FV-160 mixéri, pracujúcom pri 3000 ot.min⁻¹ s miešacími lopatkami v pozitívnych 5° uhloch.

Solí, neobsahujúce fosfor, zahrnujúce časticový pevný dihydrát citrátu sodného, uhličitan sodný a síren sodný sa zavedú do Schugi mixéra jedným názypom.

Kvapalnú premix zo stupňa a/ je uvedený do kontaktu so solami, neobsahujúcimi fosfor, postrekom jednou tryskou s atomizáciou vonkajším vzduchom /Spraying Systems č. 60130 kvapalinový uzáver, č. 134255-43 vzduchový uzáver/ pri teplote asi 37,8 °C - 39 °C.

Tu je zahrnuté prípadne povrchovo aktívna látka /aneb etoxylovaného monohydroxylalkoholu a polyoxyetylén/polyoxypropylén-blokového polyméru, zahrnujúca 3,2 % monoolearyl kyselého fosfátu "MSA", na potlačenie peny/ v množstvách uvedených v tabuľke 1. Tisónový povrchovo aktívna látka sa nastrieka druhou tryskou s atomizáciou vonkajším vzduchom /Spraying Systems č. 60130 uzáver kvapaliny, č. 134255 uzáver vzduchu/ pri teplote asi 65,6 °C.

Vlhký aglomerát sa suší až obach jeho celkovej vlhkosti klesne na asi 3,1 % v sušiarňi s fluidným lôžkom, čo znamená, že asi 28,8 kg/h vody sa odstráni pri sušení a zostane menej než 0,2 % voľnej vlhkosti.

Detailnejšie, sušenie sa vykonáva v 10,4 štvor. stup. su-

Šiarni s fluidným lôžkom, rozdelená do troch oddelených zón sušenia. Každá zóna je od ďalšej oddelená fixovanou výškovou priehradou. Podmienky sú uvedené ďalej v tabuľke 5. Prietok vzduchu je upravený tak, aby poskytol zodpovedajúcu fluidizáciu.

Tabuľka 4

Materiál použitý v aglomerácii/sušení

	použitý materiál	voda v použ. materiále
dihydrát citrátu sodného	288 lb/h	31,4 lb/h
uhlíčitán sodný	225	--
síran sodný	500	--
suché zložky spolu	983	31,4
premix /zo stupňa a//	120	65,7
neiónový	39	--
kvapaliny spolu	159	65,7
vlhký aglomerát spolu	1142 lb/h	27,1
sušenie /odstránená voda/	64	64
suchý aglomerát	1078 lb/h	33,1

Tabuľka 5

Podmienky v sušiarňi s fluidným lôžkom

výška priehradky	5,5	5,5	5,5
teplota vzduchu na vstupe /°F/	223,0	159,0	24,0
priemerná teplota lôžka /°F/	198,0	163,0	108,0

Tento stupeň aglomerácie a sušenia vedie k žsaticovému aglomerátu s nasledujúcim zložením:

Tabuľka 6

Zloženie suchého aglomerátu

bezvodý citrát sodný	21,02	%
bezvodý uhličitan sodný	20,97	
bezvodý síran sodný	46,38	
bezvodý polyskrylát sodný	4,14	
pentasodná soľ DTPA bezvodá	0,72	
neiónová povrchovo aktívna látka/MCAP		
parfém	0,15	
voda	3,07	
spolu	<u>100,00</u>	

Stupeň c/

Úplne formulovaný detergentný produkt automatického užívania riadu sa pripraví podľa tabuľky 7 zmiešaním v štandardnom nízkenergetickom bubnovom mixéri. Získa sa konečný produkt, uvedený v tabuľke 3.

Tabuľka 7

Miešanie úplne formulovaného produktu

suchý aglomerát z tabuľky 6	70,99	%
monohydrát perboritanu sodného /od Degussa, AVC = 15,24 %	3,54	
hydratovaný silikát sodný /SiO ₂ :Na ₂ O je 2:1, BRITESIL H-20 od PQ Corp./	16,67	
TERMARYL 60T /od Novo/ enzým	1,50	
ESPERASE 6.0T enzým /od Novo/	1,00	
spolu	<u>100,00</u>	

Príklad 4

Zloženie z príkladu 2 je modifikované nahradením DTPA chelantu ekvivalentným množstvom EDDS chelantu.

Príklad 5

Zloženie z príkladu 3 je modifikované nahradením EDTA chelantu ekvivalentným množstvom DEDDA chelantu, tetrasodnej soli.

Príklad 6

Zloženie podľa príkladu 3 je modifikované odstránením meiónovej povrchovo aktívnej látky.

Nasledujúce príklady ďalej ilustrujú granulárne prípravky pre automatické umývanie riadu, pripravené uvedeným spôsobom a sú tu uvedené ako ilustrácia, a nie ako obmedzenie vynálezu. Pri použití sa takéto prípravky /typicky od asi 20 g do asi 150 g/ podľa odporúčenia výrobcu umiestia do dávko- vacích nádobiek štandardných automatických umývačiek riadu, ktoré potom pracujú podľa návodu výrobcu. Môžu byť použité väčšie alebo menšie množstvá prípravkov v závislosti na znečistení riadu a znečistení a type odstraňovaných nečistôt.

V príkladoch 7-11 sú použité nasledujúce zložky a množ- stvá:

citrát = dihydrát disodného citrátu, percentá na bezvodom základe

uhličitan = bezvodý uhličitan sodný

hydratovaný silikát = 2:1 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ sodný silikát ako BRIT- SIL H2O, PQ Corp., /podľa potreby/

metasilikát = pentahydrát metasilikátu sodného

zmes povrchovo aktívnych látok = meiónová povrchovo aktívna látka ako v príklade 3

alternatívna meiónová povrchovo aktívna látka = SYNPERONIC LF/RA43, PLURAFAC LF403 alebo ekvivalentná meiónová povrchovo aktívna látka /zdroj - BASF Corp./

Polyakrylátový dispergant = ako polyakrylát sodný priem. mol. hmotn. 4500, bezvodá báza

organický dispergant = akrylát sodný/ko-maleát, dostupný ako SOKALAN CP-5 od BASF Corp., bezvodá báza

DEQUEST 2060 = chelant: sodná soľ dietyléntriámin-penta-
(metylénfosfónovej kyseliny), Monsanto Corp.,
bezvodá báza,

DTPA = dietyléntriáminpentaacetát, sodná soľ, bezvodá báza

TERRAMYL 6ST = enzýmové perličky, dostupné od Novo

ESPERASE 6.ST = enzýmové perličky, dostupné od Novo

síran = síran sodný, bezvodá báza

parfém = podľa prípadu prítomný, zahŕňa citrónové a kvetinové
parfémy

TAED = tetra-acetyletyléndiámin

SAVINASE 6.ST = enzýmové perličky, dostupné od Novo

voľná vlhkosť sa stanoví umiestnením 5 g vzorky detergentu, ktorý je skúšaný, do Petriho misky, umiesti sa potom do konkečnej sušiarne pri 50 °C na 2 hodiny a stanoví sa stráta hmotnosti spôsobená odparením.

Príklady 7 - 11

Zložka	percentá v konečnom prípravku				
	7	8	9	10	11
citrát	15,00	15,00	21,07	21,07	15,00
uhličitan	15,00	15,00	--	15,00	--
hydratovaný silikát	18,52	18,52	20,56	18,52	20,56
metasilikát	--	--	4,00	--	4,00
masa povrch. akt. látok	2,58	2,58	--	--	--
alter. neión. pov. sk l.	--	--	1,50	1,50	1,50
polyakrylátový dispergant	4,00	4,00	--	--	--
organický dispergant	--	--	12,00	12,00	4,00
DEQUEST 2060	--	--	0,80	0,80	0,80
DTPA	0,70	0,70	--	--	--
monohydrát perboritanu sodného	9,84	9,84	7,10	7,10	7,10

TAPP	--	--	2,00	2,00	2,00
TERRAPYL 60T	1,50	--	2,50	2,50	1,50
ESPERASE 6.0T	1,00	--	--	--	1,00
síran	29,11	31,61	16,5	17,54	30,11
parfém	0,17	0,17	--	--	--
SAYINASE 6.0T	--	--	--	--	--
voda	----- do 100 % -----				

Príklady 12 - 13

Drožka	percentá v konečnom prípravku	
	12	13
citrát	5,00	10,00
uhličitán	15,00	23,78
hydratovaný silikát	16,52	37,04
metasilikát	--	--
zasa povrch. aktív. látok	3,0	5,0
alter. nelón. povrch. aktív. lát.	--	--
polyakrylátový dispergant	2,00	4,0
organický dispergant	--	--
DEQUEST 2060	--	--
DTPA	0,7	1,4
monohydrát perboritanu sodného	9,84	12,12
TAPP	--	--
TERRAPYL 60T	1,0	2,0
ESPERASE 6.0T	--	--
síran	42,58	--
parfém	0,17	0,17
SAYINASE 6.0T	1,0	2,0
voda	-- do 100 % --	

V uvedených príkladoch môže byť monohydrát perboritanu sodného nahradený ekvivalentným množstvom peruhličitany sodného na poskytnutie ekvivalentných prípravkov.

3. Spôsob podľa nároku 2, v y z n a č u j á c i s a t ý m, že pri spojeného chelantu a dispergantu je v rozmedzí od 7 do 8,5.
4. Spôsob podľa nároku 3, v y z n a č u j á c i s a t ý m, že v stupni b/ je uvedenou soľou, neobsahujúcou fosfor, zmes citrátu sodného, uhličitanu sodného a síranu sodného a sušenie sa vykonáva na vlhkosť 5 % alebo nižšiu /voľná vlhkosť/.
5. Spôsob podľa nároku 2, v y z n a č u j á c i s a t ý m, že chelant je koncentrovaný acetoanovým spracovaním vodného chelantu vo forme sodnej soli.
6. Spôsob podľa nároku 2, v y z n a č u j á c i s a t ý m, že v stupni a/ je hmotnostný pomer chelant:organický dispergant od 1:4 do 1:25.
7. Úplne formulovaný granulárny detergent pre automatické umývanie riadu, obsahujúci kyslíkatý bieliaci systém, v y z n a č u j á c i s a t ý m, že zahŕňa chelant a bieliace aktívne soli, popri tom s perkyseľinami alebo bieliacimi aktivátormi, kde chelant je vybraný z etyléndiamindisukcinátových solí a N,N'-(1-oxo-1,2-etanódiyl)-bis(aspartátových) solí a uvedené bieliace aktívne soli sú vybrané z perboritových solí a peruhličitanových solí.
8. Prípravok podľa nároku 7, pripravený
 - a/ tvorbou kvapalného premixu, obsahujúceho vodnú zmes chelantu a organického dispergantu, kde uvedený chelant a organický dispergant sú v hmotnostnom pomere 3:1 až 1:300, suchých báz a uvedený kvapalnú premix obsahuje od 30 % do 70 % vody a 30 % alebo viac súčtu chelantu a organického dispergantu,
 - b/ v jednom alebo viacerých stupňoch miešania/sušenia, sa u-

vedie do kontaktu kvapalný premix zo stupňa a/ s pevnou formou vo vode rozpustných solí, neobsahujúcich fosfor, pri hmotnostnom pomere kvapalného premixu k pevnej forme vo vode rozpustných solí, neobsahujúcich fosfor od 1:30 do 1:4, za vzniku časticového aglomerátu a sušením uvedeného aglomerátu na 3 % alebo menej voľnej vlhkosti a

- c/ jedným alebo viacerými stupňami zmiešania časticového aglomerátu zo stupňa b/ s pevnou formou časticovej prírody, obsahujúcej bieliace aktívne soli, pričom tieto soli tvoria 3 % alebo viac, hmotnosti suchej bázy, celého prípravku.