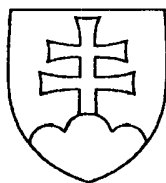


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(21) Číslo dokumentu:

1919-92

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl. 6:

C 11 D 3/08

(22) Dátum podania: 22.06.92
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 91 07710
(32) Dátum priority: 24.06.91
(33) Krajina priority: FR
(43) Dátum zverejnenia: 12.01.95
(86) Číslo PCT:

(71) Prihlasovateľ: Rhone-Poulenc Chimie, Courbevoie Cedex, FR;

(72) Pôvodca vynálezu: Boittiaux Patrick, Saint Mandé, FR;
Joubert Daniel, Vineuil Saint Firmin, FR;
Kiefer Jean-Claude, Les Précý-Precý/S/Oise, FR;
Le Roux Jérôme, Wilferdorf, AT;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Builderové činidlo do detergentných zmesí a spôsob jeho prípravy**

(57) Anotácia:
Builderové činidlo do detergentných zmesí je tvorené kremičitanom alkalického kovu obsahujúcim aspoň 30 % kremíkových atómov vo forme Q₂ a Q₃. Spôsob prípravy builderového činidla spočíva v adsorpcii a/alebo absorpcii, pri ktorej sa koncentrovaný vodný roztok kremičitanu alkalického kovu s molárnym pomerom SiO₂/M₂O rovným 1,6 až 3, 5 a s obsahom sušiny 10 až 60 % uvedie do styku s anorganickým nosičom, ktorý je inertný voči uvedenému kremičitanu. Nosič je prítomný v takom množstve, že množstvo zostatkovej vody viazanej uvedeným kremičitanom po adsorpcii a/alebo absorpcii zodpovedá hmotnostnému pomeru sušina kremičitanu/voda viazaná kremičitanom = 100/120 až 100/40.

č.j.	0 3 5 4 6 4
DOSTA	22. VI. 92
ÚŘAD PRO VYVÁNĚNÍ A OBJEVY	
PŘÍL.	

- 1 -

Builderové činidlo pro detergentní kompozice a způsob jeho přípravy

Oblast techniky

Vynález se týká builderového činidla tvořeného křemičitany alkalických kovů bohatými na typy, ve kterých mají křemíkové atomy formu Q_2 a Q_3 , a použitelného pro detergentní kompozice, zejména práškové detergentní kompozice, určené pro pračky a stroje na mytí nádobí.

Dosavadní stav techniky

Pod pojmem "builder" se rozumí libovolná účinná přísada, která zlepšuje výkon povrchově aktivních činidel v detergentních kompozicích.

Je nezbytné, aby builder měl na vodu použitou k praní nebo mytí tak zvaný "změkčovací" účinek. Musí proto odstraňovat vápník a hořčík, které jsou přítomné ve vodě ve formě rozpustných solí a ve špíně prádla v komplexní, více nebo méně rozpustné formě. Odstranění vápníku a hořčíku může být provedeno buď jejich převedením do komplexu, nebo iontovou výměnou anebo vysrážením. V případě vysrážení je třeba tento proces regulovat tak, aby se zabránilo vzniku sedimentů, tvořených vysráženými látkami, na prádla nebo na součástkách vnitřku praček nebo myček na nádobí.

Takto regulovaného srážení se dosáhne zejména použitím ve vodě rozpustných polymerů majících afinitu k vápníku a hořčíku.

Rovněž je třeba, aby builder podporoval emulgační účinek povrchově aktivních látek vůči mastné špíně a dispergační účinek vůči "pigmentové" špíně, která je zejména tvořena oxidy kovů, hlinkami, silikou, různými prachy, humusem, vápen-cem a sazemi.

Tohoto dispergačního účinku je obecně dosaženo díky

přítomnosti polyaniontů, které dodávají do mezifázových rozhraní vysokou hustotu negativních nábojů.

Rovněž je nezbytné, aby builder poskytoval iontovou sílu, příznivou pro funkci povrchově aktivních látek, zejména zvětšením velikosti micel.

Dále je třeba, aby builder dodával ionty OH^- pro zmýdelnění tuků a také pro zvětšení povrchových negativních nábojů na povrchu textilie a na partikulární špíně.

Křemičitany jsou již dlouho považovány za dobré detergentní přísady, i když jsou v současné době méně často používány v kompozicích pro pračky neobsahujících fosfáty.

Nejvíce používanými křemičitany jsou křemičitany mající molární poměr $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ v rozmezí od 1,6 do 2,4. Tyto křemičitany jsou na trhu dostupné buď ve formě koncentrovaných roztoků majících obsah sušiny 35 až 45 % hmotnosti nebo ve formě křemičitanového, případně slisovaného prášku.

Koncentrované komerční roztoky se nejčastěji připravují ze zcela amorfního křemičitanu, známého jako "skelný" křemičitan, který je rovněž znám pod označením "vodní sklo".

Tato vodní skla se rozpustí ve vodě v autoklávu pod tlakem při teplotě 140°C . Tímto způsobem se získají komerční roztoky mající obsah sušiny asi 45 % hmotnosti pro křemičitan s poměrem 2 a asi 35 % hmotnosti pro křemičitan s poměrem 3,5.

Tyto koncentrované křemičitanové roztoky jsou potom výrobcem detergentní formulace zavedeny do vodné suspenze (kaše) obsahující ostatní složky detergentu. Rezultující kaše se potom vysuší v rozprašovací sušárně. Křemičitan, který je takto společně rozprášen a společně vysušen s ostatními složkami potom neobsahuje více než 20 % přidružené vody, vztaženo na jeho sušinu, nebo obsahuje vody ještě méně.

Pokud jde o komerční křemičitanový prášek, je tento prášek získán vysušením v rozprašovací sušárně skelného křemičitanu; ve finálním produktu je třeba zachovat 20 až 22 %

hmotnosti vody, aby byla zajištěna dobrá rozpustnost tohoto produktu.

Nyní bylo zjištěno, že v případě, kdy je tento křemičitan rozpuštěn v prací lázni v množství 1 až 3 g/l, potom má tento práškový křemičitan, který obsahuje pouze 20 až 22 % hmotnosti doprovodné vody (vztaženo na horový produkt), pouze velmi slabé builderové vlastnosti.

Ve skutečnosti tento rozpuštěný křemičitanový prášek poskytuje monomerní křemík-obsahující látky obecného vzorce $\text{Si}(\text{OX})_4$, ve kterém X znamená atom vodíku nebo atom sodíku, které nevykazují builderový účinek. Takové monomerní křemík-obsahující látky jsou schopné se vzájemně sdružovat a vytvářet tak polyanionty pouze v případě, kdy koncentrace křemičitanu je rovna alespoň 50 až 500 g/l, a i potom je tento proces velmi pomalý.

Takové koncentrace křemičitanu a taková pomalá polymerační kinetika uvedených monomerních látek není slučitelná s podmínkami a dobou praní v pračce.

To, co bylo zjištěno pro prášek obsahující 20 až 22 % chemicky vázané vody (vztaženo na hotový produkt), platí samozřejmě také pro formulace obsahující křemičitan s 20 % doprovodné vody (vztaženo na sušinu křemičitanu) a připravené zavedením koncentrovaného roztoku křemičitanu do suspenze a společným vysušením.

Nyní bylo nově zjištěno, že jestliže je křemičitan alkalického kovu bohatý na typy křemičitanů, ve kterých mají křemíkové atomy formu Q_2 a Q_3 , potom polyaniontové látky, vytvořené zředěním na koncentraci 1 až 3 g/l v detergentním médiu, mají dostatečnou životnost, aby mohly sehrát úlohu detergentního builderu.

Výraz "křemíkové atomy mají formu Q_2 a Q_3 " odráží stupeň vzájemné asociace křemíkových atomů; forma " Q_2 " znamená formu, ve které se každý křemíkový atom zúčastní na dvou vazbách $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$, přičemž zbývající dvě vazby jsou kon-

covými vazbami $-Si-O-X$, kde X znamená atom alkalického kovu nebo atom vodíku, zatímco forma " Q_3 " znamená, že se každý křemíkový atom zúčastní třech vazeb $-Si-O-Si-$, přičemž zbývající vazba je koncovou vazbou $-Si-O-X$, ve které X má výše uvedený význam.

Podstata builderového činidla podle vynálezu pro detergentní kompozice spočívá v tom, že je tvořeno křemičitanem alkalického kovu, zejména křemičitanem sodným nebo draselným, obsahujícím alespoň 30 % a výhodně alespoň 50 % křemíkových atomů ve formě Q_2 a Q_3 .

Uvedený křemičitan může mít molární poměr SiO_2/M_2O asi 1,6 až 3,5, výhodně asi 1,8 až 2,6.

Uvedené builderové činidlo může mít libovolnou formu a může nebo nemusí mít strukturu (prášek, granule a podobně).

První provedení vynálezu zahrnuje builderové činidlo tvořené vodným roztokem obsahujícím asi 10 až 60 %, výhodně asi 35 až 50 %, hmotnostních sušiny křemičitanu alkalického kovu, zejména křemičitanu sodného nebo draselného, majícího molární poměr SiO_2/M_2O rovný asi 1,6 až 3,5, výhodně asi 1,8 až 2,6.

Koncentrovaný roztok křemičitanu alkalického kovu, použitý jako builderové činidlo, se výhodně získá rozpuštěním ve vodě "vodních skel" v autoklávu pod tlakem při teplotě $140^\circ C$ a případným následným zředěním; tento koncentrovaný roztok může být získán i jinými známými postupy, například přímým působením koncentrovaného roztoku hydroxidu sodného na písek.

Nukleární magnetickorezonanční spektroskopickou analýzou bylo zjištěno, že:

- roztok se 45% sušinou skelného křemičitanu majícího molární poměr SiO_2/Na_2O rovný 2 obsahuje 34 % formy Q_3 , 51 % formy Q_2 , 12 % formy Q_1 a 3 % formy Q_0 a

- roztok s 35% sušinou skelného křemičitanu majícího molární poměr SiO_2/Na_2O rovný 3,5 obsahuje 46 % formy Q_3 ,

27 % formy Q_2 , 16 % formy Q_4 , 9 % formy Q_1 a 2 % formy Q_0 .

Uvedený roztok může být takto dodatečně přidán (mode post addition) k detergentu jeho rozprášením na detergentní prášek na "dně věže" v případě rozprašovacího zařízení nebo rozprášením na směs složek detergentní formulace v případě suché směsi, přičemž intenzita tohoto naněšení rozprášením nepřesahuje adsorpční kapacitu prášku. Takto získaná prášková směs může být potom případně mírně vysušena tak, aby hmotnostní poměr suchý křemičitan/zbylá voda vázaná s křemičitanem ležel v rozmezí od 100/120 do 100/40, výhodně v rozmezí od 100/90 do 100/50.

Křemičitanový roztok může být použit v takovém množství, aby hmotnostní poměr suchý křemičitan/detergentní prášek ležel v rozmezí od 1/100 do 30/100, výhodně v rozmezí od asi 10/100 do asi 20/100.

Další neomezující provedení vynálezu zahrnuje vodný roztok obsahující asi 10 až 60 % hmotnosti, výhodně asi 35 až 50 % hmotnosti sušiny křemičitanu alkalického kovu, zejména křemičitanu sodného nebo křemičitanu draselného, majícího molární poměr SiO_2/M_2O rovný asi 1,6 až 3,5, výhodně asi 1,8 až 2,6, absorbovaný v partikulárním (ve formě části) nosiči, který je inertní vůči křemičitanu a/nebo adsorbovaný na takovém nosiči, přičemž hmotnostní poměr sušina křemičitanu/zbylá voda vázaná s křemičitanem leží v rozmezí od 100/120 do 100/40, výhodně v rozmezí od 100/90 do 100/50.

Výraz "inertní" znamená chemicky inertní.

Pod pojmem "voda vázaná s křemičitanem" se rozumí voda v roztoku neseném na nosiči, která se nesloučila s anorganickým nosičem, zejména ve formě krystalického hydrátu.

Jakožto příklady anorganických nosičů pro křemičitanový roztok lze uvést sloučeniny, které jsou výhodně rozpustné ve vodě, jako například: uhličitan sodný, síran sodný, boritan sodný, perboritan sodný, metakřemičitan sodný a fosforečnany nebo polyfosforečnany, jakými jsou zejména fosforečnan

sodný a tripolyfosforečnan sodný, přičemž tyto nosiče jsou přítomné samotné nebo ve vzájemných směsích.

Nosič obecně představuje asi 55 až 95 %, výhodně 65 až 85 % hmotnosti neseného roztoku v suchém stavu (tj. hmotnosti sušiny roztoku + hmotnosti nosiče).

Uvedený nesený roztok může být připraven adsorpcí a/nebo absorpcí, při které se koncentrovaný vodný roztok křemičitanu alkalického kovu, majícího molární poměr $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ rovný asi 1,6 až 3,5, výhodně asi 1,8 až 2,6, s obsahem sušiny asi 10 až 60 %, výhodně asi 35 až 50 % uvede do styku s anorganickým nosičem, který je inertní vůči křemičitanu, přičemž uvedený nosič je přítomen v takovém množství, že množství zbylé vody vázané s uvedeným křemičitanem po adsorpci a/nebo absorpci odpovídá hmotnostnímu poměru sušina křemičitanu/voda vázaná s křemičitanem asi 100/120 až 100/40, výhodně asi 100/90 až 100/50.

Uvedené uvedení do styku koncentrovaného vodného roztoku křemičitanu s anorganickým inertním nosičem může být provedeno přidáním, například postřikem, uvedeného koncentrovaného roztoku křemičitanu k nosiči v partikulární (částicové) formě v libovolném známém mixéru s vysokým smykovým účinkem, zejména v mixéru typu Lodige, nebo v granulačním zařízení (bubnové, talířové a podobně), při teplotě asi 20 až 95 °C, výhodně asi 70 až 95 °C.

Použitelné nosiče již byly zmíněny v předcházejícím textu.

Použitá množství a použitá koncentrace křemičitanového roztoku závisejí na absorpční a/nebo adsorpční kapacitě nosiče, přičemž se bere v úvahu možnost spočívající v tom, že uvedený nosič může tvořit zejména krystalizovatelné hydráty; vodná frakce, která není vázána s křemičitanem a která může být součástí hydrátové formy v nosiči, může být stanovena známým způsobem použitím diferenční termální analýzy nebo kvantitativní rentgenovou difrakční analýzou. Jakýkoliv jiný podíl vody, který je vázán s nosičem v jiné než hydrátové formě,

může být stanoven vhodnou fyzikálně chemickou metodou (termoporosimetrií, termogravimetrickou analýzou, protonovou nukleární magnetickorezonanční spektroskopií, infračervenou spektroskopií).

Hranice adsorpční a/nebo absorpční kapacity uvedeného nosiče může být stanovena známými metodami, například měřením změny úhlu svahu testované hromady nosiče v závislosti na přidávaném množství křemičitanového roztoku.

V případě potřeby může být směs tvořená nosičem a křemičitanovým roztokem vysušena, avšak mírně a do té míry, aby se dosáhlo požadovaného množství vody vázané s křemičitanem.

Získané částice neseného křemičitanového roztoku mohou být potom případně rozemlety tak, aby se dosáhlo středního průměru částic asi 200 až 800 mikrometrů.

Obzvláště výkonnými builderovými činidly podle vynálezu jsou roztoky křemičitanu alkalického kovu v absorbované a/nebo adsorbované formě na uhličitanu alkalického kovu, které mají formu sférických směsných granulí hydratovaného křemičitanu alkalického kovu a uhličitanu alkalického kovu.

Uvedené sférické směsné granule hydratovaných křemičitanů alkalických kovů a uhličitanů alkalických kovů mohou být připraveny způsobem, jehož podstata spočívá v tom, že:

- se vodný roztok na bázi křemičitanů alkalických kovů nebo na bázi směsi křemičitanů alkalických kovů a uhličitanů alkalických kovů nastříká na valivé lože částic na bázi uhličitanů alkalických kovů pohybujících se v rotačním granulačním zařízení, přičemž rychlost pohybu částic, tloušťka valivého lože a průtok nastříkaného roztoku volí tak, aby každá částice byla po styku s ostatními částicemi převedena plastickou směsnou granulí, načež se

- takto získané směsné granule se podrobí zhutňovací operaci a

- získané zhutněné směsné granule se vysuší až k dosa-

žení obsahu vody vázané s křemičitanem odpovídajícího hmotnostnímu poměru sušina křemičitanu/voda vázaná s křemičitanem rovnému asi 100/120 až 100/40.

Jakožto výhodné příklady křemičitanů alkalických kovů a uhličitanů alkalických kovů lze uvést křemičitan a uhličitan sodný a křemičitan a uhličitan draselný, přičemž obzvláště výhodnými jsou křemičitan sodný a uhličitan sodný.

Nastříkovaný vodný roztok na bázi křemičitanu nebo směsi křemičitanu a uhličitanu může mít obsah sušiny asi 30 až 55 % hmotnosti, výhodně 30 až 45 % hmotnosti; uvedený křemičitan alkalického kovu má molární poměr $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ asi 1,6 až 3,5, výhodně asi 1,8 až 2,6, a zejména blízký 2; uvedený uhličitan může být případně přítomen v množství závislejícím na požadovaném finálním produktu.

Nastříkání roztoku na bázi křemičitanu nebo křemičitanu a uhličitanu se provádí při teplotě 20 až 95 °C, výhodně při teplotě asi 70 až 95 °C; nastříkání může být podpořeno současným zaváděním (například za použití trysky pro vypouštění dvou tekutin) tlakového vzduchu stejné teploty.

Částice použité pro přípravu směsných granulí jsou převážně tvořeny uhličitanem alkalického kovu, majícím:

- střední průměr asi 10 až 150 mikrometrů, výhodně asi 20 až 100 mikrometrů, a obzvláště blízký 30 až 80 mikrometrům,
- měrnou hmotnost nesetřesené náplně (non-bulk density) asi 0,4 až 1,1 g/cm³, výhodně asi 0,6 až 1,1 g/cm²,
- obsah vody asi 0,05 až 0,4 %, výhodně 0,1 až 0,3 %, hmotnosti a
- množství nerozpustného podílu asi 5 až 100 mg/kg, obecně asi 10 až 60 mg/kg.

V tomto ohledu může být použit obvyklý mletý nebo nemletý uhličitan.

Kromě těchto uhličitanových částic mohou být použita

i malá množství (menší než 10 % hmotnosti, vztaženo na celkovou hmotnost směsných granulí) jiných částic, jakými jsou zejména antiredepozoiční polymery (karboxymethylcelulóza a podobně) a enzymy, které se obvykle používají v oblasti detergentů, přičemž i tyto částice mají průměr a hustotu blízkou průměru a hustotě uhličitanových částic.

Zařízením použitým pro provedení směsného granulačního postupu pomocí nastříkání může být libovolné rotační zařízení s rotujícím talířem, rotujícím diskem nebo s rotujícím bubnem nebo zařízení mixér-granulátorového typu anebo obdobné zařízení.

První výhodný způsob výroby těchto směsných granulí spočívá v tom, že se použije rotační granulátor umožňující pohyb částic v podobě tenké vrstvy. K tomuto účelu jsou obzvláště vhodné disky mající osu otáčení skloněnou vůči horizontále v úhlu větším než 20° , výhodně v úhlu větším než 40° ; jejich geometrie může být velmi rozmanitá, přičemž mohou mít například plochý nebo stupňovitý tvar anebo tvar komolého kužele.

Druhý výhodný způsob výroby těchto směsných granulí spočívá v tom, že se použije rotační buben, jehož úhel sklonu činí alespoň 3 % a výhodně alespoň 5 %.

Částice na bázi uhličitanu se v granulačním zařízení pohybují při teplotě asi 15 až 200°C , výhodně při teplotě asi 15 až 200°C a zejména při teplotě 15 až 30°C .

Množství roztoku na bázi křemičitanu nebo na bázi směsi křemičitanu a uhličitanu, který má být nastříkán na částice na bázi uhličitanu odpovídá poměru průtok kapaliny/průtok částic, který může činit 0,2 až 0,8 l/kg, výhodně 0,4 až 0,7 l/kg a zejména 0,62 až 0,7 l/kg, přičemž se tyto hodnoty vzta-hují na sodné soli.

Průtok nastříkovaného roztoku, rychlost, kterou se částice pohybují a tloušťka vrstvy pohybujících se částic jsou voleny tak, aby každá částice absorbovala část nastříkaného

roztoku a aglomerovala s dalšími částicemi se kterými přijde do styku za účelem získání plastických granulí a nikoliv pasty.

Rychlost, kterou se částice pohybují v granulačním zařízení, a tloušťka jejich vrstvy jsou regulovány množstvím částic přivedeným do granulačního zařízení za časovou jednotku a charakteristikami samotného granulačního zařízení.

Doba prodlení uvedených částic v granulačním zařízení talířového nebo bubnového typu se obecně pohybuje od asi 15 do asi 40 minut.

Pro obsluhu znalou oboru bude rutinní záležitostí upravit charakteristiky granulačního zařízení tak, aby byl z daného výchozího produktu získán požadovaný produkt, čehož lze v případě talíře (disku) dosáhnout volbou:

- jeho geometrie (talíř v podobě komolého kužele, plochého kužele, stupňovitého kužele nebo mající formu tvořenou kombinací uvedených tří tvarů),
- jeho rozměrů (hloubka, průměr),
- jeho úhlu sklonu,
- jeho rychlosti otáčení, a
- vzájemnou polohou přívodu pevných částic a přívodu nastříkovaného roztoku;

zatímco v případě bubnu toho lze dosáhnout volbou:

- jeho geometrie (průměr),
- jeho úhlu sklonu,
- jeho rychlosti otáčení,
- jeho náplní a
- relativní polohou přívodu pevných částic a nastříkovaného roztoku.

Takto získané nezhotněné a nevysušené směsné granule

mají vlastnosti, které závisí na podmínkách použitých při granulačním procesu. Tyto směsné granule mají:

- obsah křemičitanu asi 7 až 30 % hmotnosti, výhodně asi 11 až 23 % hmotnosti a zejména asi 21 až 23 % hmotnosti,
- obsah uhličitanu asi 41 až 75 % hmotnosti, výhodně asi 48 až 64 % hmotnosti a zejména asi 48 až 51 % hmotnosti, a
- obsah vody asi 18 až 29 % hmotnosti, výhodně 25 až 29 % hmotnosti a zejména asi 27 až 29 % hmotnosti.

Zhutňovací proces může být proveden při okolní teplotě válením směsných granulí získaných v granulačním stupni v rotačním zařízení.

Toto rotační zařízení je výhodně nezávislé na granulačním zařízením.

Uvedený zhutňovací stupeň může být výhodně proveden zavedením uvedených směsných granulí do rotačního bubnu a ponecháním uvedených částic v tomto bubnu po určitou dobu. Úhel sklonu tohoto rotačního bubnu je přitom roven alespoň 3 %, výhodně alespoň 5 %. Rozměry tohoto bubnu, jeho rychlost otáčení a doba prodlení směsných granulí v něm budou záviset na požadované hustotě směsných granulí; doba prodlení směsných částic v tomto bubnu obecně činí asi 20 minut až 3 hodiny, výhodně asi 20 až 90 minut.

Pro tuto zhutňovací operaci lze rovněž vhodně použít mixér-granulátory.

Směsná granulace a zhutnění mohou být rovněž provedeny v jednom zařízení, například na stupňovitém disku, přičemž zhutnění směsných granulí se dosáhne válením uvedených směsných granulí na finálních stupních disku; alternativně mohou být tyto dvě operace provedeny ve dvouzonálním bubnu.

Takto zhutněné směsné granule jsou potom vysušeny známými prostředky. Obzvláště vysoce účinným způsobem sušení zhutněných směsných granulí je jejich vysušení ve fluidním loži, vytvořeném pomocí proudu vzduchu, majícího teplotu asi 40 až 90 °C, výhodně 60 až 80 °C. Doba trvání této sušící operace je závislá na teplotě vzduchu použitého k vytvoření fluidního lože, obsahu vody směsných granulí na výstupu z granulačního zařízení a na obsahu vody, který mají mít vysušené směsné granule, jakož i na fluidizačních podmínkách; pro odborníka v daném oboru bude rutinní záležitostí nastavit tyto různé podmínky tak, aby byl získán produkt požadovaných parametrů.

Vysušené zhutněné směsné granule obecně mají:

- obsah křemičitanu 8 až 38 % hmotnosti, výhodně 14 až 31 % hmotnosti a zejména 24 až 31 % hmotnosti,
- obsah uhličitanu asi 47 až 87 % hmotnosti, výhodně asi 59 až 81 % hmotnosti a zejména asi 64 až 69 % hmotnosti,
- obsah vody asi 5 až 25 % hmotnosti, výhodně asi 7 až 20 % hmotnosti a zejména 12 až 20 % hmotnosti,
- měrnou hmotnost nesetřesené náplně asi 0,7 až 1,5 g/cm³, výhodně asi 0,75 až 1,5 g/cm³ a zejména asi 0,8 až 1 g/cm³ a
- střední průměr (vztaženo na kumulovaný propad) asi 0,4 až 1,8 mm, výhodně asi 0,6 až 0,8 mm, s log₁₀-standardní odchylkou 0,02 až 0,3, výhodně 0,05 až 0,1.

Uvedený směsně granulační, zhutňovací a sušící stupeň umožňují získat směsné granule, které jsou založeny na hydratovaných křemičitanech alkalických kovů a uhličitaně alkalických kovů, které jsou dokonale sférické a hutné a které se rychle rozpouštějí ve vodě.

Sférickými granulemi na bázi hydratovaných křemičitanů sodných a na bázi uhličitanu sodného, které jsou obzvláště vhodné pro přípravu detergentních kompozic pro myčky nádobí a pračky, jsou směsné granule mající:

- obsah křemičitanu asi 24 až 31 % hmotnosti,
- obsah uhličitanu asi 64 až 69 % hmotnosti,
- obsah vody 12 až 20 % hmotnosti,
- měrnou hmotnost neseťřesené náplně asi 0,7 až 1,5 g/cm³, výhodně asi 0,8 až 1,
- střední průměr asi 0,4 až 0,8 s log₁₀-standardní odchylkou 0,05 až 0,1 a
- rychlost 90% rozpuštění menší než 2 minuty a rychlost 95% rozpuštění menší než 4 minuty.

Pod výrazem "90% nebo 95% rozpuštění" se rozumí rozpuštění 90 %, popřípadě 95 % produktu ve vodě a rychlostí 90% nebo 95% rozpuštění se tedy rozumí doba nezbytná k rozpuštění 90 % nebo 95 % produktu na koncentraci 35 g/l ve vodě teplé 20 °C.

Builderové činidlo podle vynálezu mající strukturu (prášek, směsné granule a podobně) se používá v detergentních kompozicích pro mytí nádobí v množství 3 až 90 % hmotnosti, výhodně v množství 3 až 70 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost uvedených kompozic; množství tohoto builderového činidla použité v pračkách na prádlo činí asi 3 až 60 % hmotnosti, výhodně 3 až 40 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost uvedených kompozic (tato množství jsou vyjádřena jako hmotnost sušiny křemičitanu vzhledem k hmotnosti kompozice).

Vedle builderového činidla, které tvoří podstatu vynálezu, obsahuje detergentní kompozice alespoň jedno povrchově aktivní činidlo v množství, které se může pohybovat od 8 do 20 % hmotností, výhodně asi od 10 do 15 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost uvedené kompozice.

Z těchto povrchově aktivních činidel lze uvést následující:

- aniontová povrchově aktivní činidla typu zahrnujícího alkalickokovová mýdla (soli alkalických kovů mastných kyselin s 8 až 24 uhlíkovými atomy v řetězci), sulfonáty alkalických kovů (alkylbenzensulfonáty s 8 až 13 uhlíkovými atomy v řetězci a alkylsulfonáty s 12 až 16 uhlíkovými atomy v řetězci), oxyethyle-

nované a sulfátované mastné alkoholy se 6 až 16 uhlíkovými atomy, oxyethylenované a sulfátované alkylfenoly s 8 až 13 uhlíkovými atomy, sulfosukcináty alkaličkových kovů (alkylsulfosukcináty s 12 až 16 uhlíkovými atomy) a podobně,

- neionogenní povrchově aktivní činidla typu zahrnujícího polyoxyethylenované alkylfenoly se 6 až 12 uhlíkovými atomy, oxyethylenované alifatické alkylfenoly s 8 až 22 uhlíkovými atomy, ethylenoxid-propylenoxidové blokové kopolymery a případně polyoxyethylenované karboxylové kyseliny,
- amfoterní povrchově aktivní činidla alkyldimethylbetainového typu a
- kationtová povrchově aktivní činidla typu zahrnujícího alkyltrimethylamoniumchloridy nebo bromidy a alkyldimethylethylamoniumchloridy a bromidy.

V detergentní kompozici mohou být ještě obsaženy různé další složky, jakými jsou:

- buildery typu zahrnujícího:
 - fosforečnany v množství alespoň 25 % hmotnosti, vztaženo na celkovou hmotnost formulace,
 - zeolity v množství až asi 40 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost formulace,
 - uhličitan sodný v množství až asi 80 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost formulace,
 - kyselinu nitriloctovou v množství až asi 10 % hmotnost, vztaženo na hmotnost formulace a
 - kyselinu citronovou nebo kyselinu vinnou v množství až asi 20 %, vztaženo na hmotnost formulace,
- přičemž celkové množství builderu odpovídá asi 0,2 až 80 % hmotnosti, výhodně 20 až 45 % hmotnosti, vztaženo na celkovou hmotnost uvedené detergentní kompozice,

- bělicí činidla typu zahrnujícího perboritany, perkarbonáty, chlorisokyanuráty a N,N,N',N'-tetraacetylethylendiamin (TAED) v množství až 30 % hmotnosti, vztaženo na celkovou hmotnost uvedené detergentní kompozice,
- antiredepoziční činidla typu zahrnujícího karboxymethylcelulózu nebo methylcelulózu v množství, které může činit až asi 5 % hmotnosti, vztaženo na celkovou hmotnost uvedené detergentní kompozice,
- antiinkrustační činidla typu zahrnujícího kyselinu akrylovou a anhydrid kyseliny maleinové ve formě kopolymerů v množství které může činit až asi 10 % hmotnosti, vztaženo na celkovou hmotnost detergentní kompozice a
- plniva typu síranu sodného pro práškové detergenty v množství, které může činit až 50 % hmotnosti, vztaženo na celkovou hmotnost uvedené detergentní kompozice.

V následující části popisu bude vynález blíže objasněn pomocí konkrétních příkladů jeho provedení, přičemž tyto příklady mají pouze ilustrační charakter a nikterak neomezují rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen formulací patentových nároků.

Příklady provedení vynálezu

Příklady 1 až 5

Builderové výkonnostní charakteristiky

- roztoku křemičitanu sodného s molárním poměrem $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2$ a s obsahem sušiny 45 % hmotnosti (Příklad 2) a
- roztoku křemičitanu sodného s molárním poměrem $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,4$ a s obsahem sušiny 35 % hmotnosti (příklad 4)

se stanoví v Tergotometru (US Testing Company, Hoboken, USA) v binární směsi s aniontovým povrchově aktivním činidlem LABS (lineární dodecylbenzensulfonát sodný komerčně dostupný u firmy Aldrich), přičemž měření reflektance se provádí za použití Gardnerova reflektometru.

Tyto výkonnostní charakteristiky jsou srovnány s výkonnostními charakteristikami:

- samotného aniontového povrchově aktivního činidla LABS v koncentraci 2 g/l (příklad 1),
- rozprášeného křemičitanového prášku s poměrem 2 a 22 % vody (tj. 28,2 % vody, vztaženo na křemičitanovou sušinu) (příklad 3) a
- rozprášeného křemičitanového prášku s poměrem 3,4 a 18,6 % vody (tj. 22,8 % vody, vztaženo na křemičitanovou sušinu) (příklad 5) použitých za stejných podmínek (4 g/l).

Výsledky těchto stanovení jsou uvedeny v dále zařazené tabulce I.

Způsob měření

Princip

V tergotometru se simuluje zjednodušené praní prádla, při kterém se perou vzorky ušpiněného textilu při teplotě 65 °C za použití povrchově aktivního činidla a testovaného builderu. Praní trvá 20 minut, přičemž se před praním a po praní stanoví barva textilu. Současně se provede slepý pokus spočívající v tom, že se stejný typ textilu pere za použití pouze povrchově aktivního činidla a srovnáním s výsledky tohoto slepého pokusu se potom vyhodnotí výkon testovaného builderu.

Metodika testu

Tergometr je zařízení tvořené 4 2 litrovými nádobami, na kterých jsou uspořádané pulzátory, které jsou nastavené

na 100 cyklů za minutu. Uvedené nádoby jsou umístěny v tanku s vodou, která je termostatována na teplotu 65 °C.

- 1) Do každé nádoby se nalije 1 litr tvrdé vodovodní vody (34° francouzské celkové tvrdosti);

když má voda požadovanou teplotu, do nádob se vloží:

- 5 vzorků bílé bavlny vzor 405 W komerčně dostupné u firmy Test Fabric; velikost vzorků je 10 x 12 cm;
- 5 vzorků bílé polyesterbavlny (PEC) typu 7435 komerčně dostupné u firmy Test Fabric; velikost vzorků je 10 x 12 cm;
- 2 vzorky bavlny znečištěné produktem EMPA (směs tuše a olivového oleje) komerčně dostupného u firmy Gallen pod označením 101; velikost vzorků je 10 x 12 cm;
- 2 vzorky bavlny znečištěné červeným vínem (114 od firmy Gallen); velikost vzorku je 10 x 12 cm;
- 2 vzorky polyesterbavlny (PEC) znečištěné produktem EMPA (104 od firmy Gallen); velikost vzorků je 10 x 12 cm.

- 2) Současně se provedou následující tři operace:

- spustí se stopky,
- zapojí se míchání a
- přidá se směs builderu a povrchově aktivní látky.

Builder se testuje při koncentraci 4 g/l (vyjádřeno jako sušina materiálu v produktu) a k němu se přidá povrchově aktivní činidlo LABS.

- 3) Míchání

Po uplynutí 20 minut se prací voda vypustí a textil se vymáchá 3 x 1 litrem chladné vodovodní vody.

- 4) Odstředění a vysušení

Vymáchané vzorky textilu se odstředí a předsuší rozprostřením jednotlivých textilních vzorků na sací papír. Potom se textil dvakrát protáhne mezi dvěma válci opatřenými sacím papírem při teplotě asi 110 °C.

5) Stanovení barvy

V zařízení Gardner se nastaví nula změřením černé desky určené k tomuto účelu, načež se odečtou hodnoty L, a a b za použití standardní bílé desky stejného typu jako deska černá.

L situuje barvu v odstínech od bílé do černé.

L = 100 odpovídá bílému vzorku

L = 0 odpovídá černému vzorku;

a situuje barvu v odstínech od zelené k červené.

a je větší než nula: barva se blíží k červené

a je menší než nula: barva se blíží k zelené;

b situuje barvu v odstínech od žluté k modré.

b je větší než nula: barva se blíží ke žluté

b je menší než nula: barva se blíží k modré.

Po uvedené kalibraci se provedou vlastní stanovení. Z každé nádoby se vyjmou 2 vzorky každé textilní kategorie a u každého vzorku se provede 5 stanovení (jedno stanovení ve středu vzorku a po jednom stanovení v každém rohu vzorku), přičemž se na textil položí těžká kovová deska. Z deseti stanovení se potom vypočte aritmetický průměr. Stejný postup se použije u nevypraného prádla.

6) Výpočet výsledků

Pro každý test a pro každý typ textilu se vypočtou hodnoty DL a DE.

DL = L po praní - L před praním

Da = a před praním - a po praní

$$Db = b \text{ před praním} - b \text{ po praní}$$
$$DE = \sqrt{DL^2 + Da^2 + Db^2} = \text{detergence.}$$

Vypočtou se střední DL a DE pro každý produkt a pro každý typ zašpiněné textilie. Potom se pro každý produkt vypočte:

Det(ergence) EMPA bavlna = střední DE EMPA bavlna
Det(ergence) EMPA PEC = střední DE EMPA PEC
Det(ergence) VÍNO bavlna = střední DE VÍNO bavlna
Det(ergence) kumulativní = suma detergencí EMPA bavlna,
EMPA PEC a VÍNO bavlna.

Příklady 6 a 7

Do mixéru Lodige M5G (komerčně dostupný u firmy Lodige) se zavede 800 g bezvodého tripolyfosfátu H_2 , komerčně dostupného u firmy Rhône-Poulenc.

Po uzavření zařízení a spuštění jeho otáčení rychlostí 400 otáček za minutu se zavede rozprášením 200 g roztoku křemičitanu sodného majícího molární poměr SiO_2/Na_2O rovný 2 a obsahujícího 45 % hmotnosti sušiny.

Tento přídavek trvá 10 minut; po dalších 10 minutách směšování rotací se produkt vypustí a ponechá se v klidu po dobu 2 hodin při okolní teplotě na vzduchu na desce. Takto získaný produkt má následující charakteristiky:

- částečně hydratovaný tripolyfosfát: 82 % hmotnosti,
 - křemičitan sodný: 9 % hmotnosti,
 - voda vázaná s křemičitanem: 9 % hmotnosti,
- t j. 100 %, vztaženo na křemičitanovou sušinu.

Celkové množství vody obsažené v produktu se stanoví změřením ztráty hmotnosti produktu po zahřívání na teplotu $500^\circ C$; naopak množství vody vázané ve formě hydrátů se stanoví diferenční termální analýzou. Množství vody vázané s křemičitanem se vypočte jako rozdíl mezi celkovým obsahem vody a obsahem vody vázané ve formě hydrátů.

- střední průměr = 250 mikrometrů.

Builderové výkonnostní charakteristiky tohoto produktu se za použití výše popsané metody s výjimkou spočívající v tom, že se 2 vzorky PEC znečištěné EMPA art. 104 nahradí 2 vzorky bavlny znečištěné produktem WFK od firmy Krefeld stejných rozměrů (příklad 6).

Tyto výkonnostní charakteristiky se srovnají s výkonnostními charakteristikami směsi bezvodého tripolyfosfátu TPP H_2 a rozprášeného křemičitanového prášku majícího poměr SiO_2/Na_2O rovný 2 a obsah vlhkosti 22 %, ve hmotnostním poměru TPP/sušina křemičitanu 800/90, přičemž toto srovnání je provedeno za stejných podmínek (4 g/l) (příklad 7).

Výsledky těchto stanovení jsou uvedeny v následující tabulce II.

Tabulka I

Příklad	1	2	3	4	5
	LABS 2 g/l	LABS 2 g/l roztok R2 4 g/l	LABS 2 g/l rozpráš.R2 4 g/l	LABS 2 g/l roztok R3,4 4 g/l	LABS 2 g/l rozpráš.R3,4 4 g/l
Det EMPA bavlna	17,26	19,53	20,23	21,03	21,69
Det EMPA PEC	10,53	21,61	20,93	21,29	18,89
Det VÍNO bavlna	17,28	20,48	18,44	20,09	20,28
Kumulativní Det	45,07	61,62	59,60	62,41	60,86

Tabulka II

Příklad	6	7
	LABS 2 g/l	LABS 2 g/l
	Roztok R2 nesený na TPP 4 g/l	Rozpráš.R2 + TPP 4 g/l
Det bíla bavlna	- 0,20	0,06
Det bavlna Krefeld	14,15	13,47
Det EMPA bavlna	25,14	25,42
Det VÍNO bavlna	19,67	18,77
Kumulativní Det	58,96	57,66

Příklad 8

Granulační systém použitý v tomto příkladu zahrnuje plochý talíř, mající průměr 800 mm a hloubku 100 mm. V průběhu granulace se talíř otáčí rychlostí asi 35 otáček za minutu a jeho osa otáčení je skloněna vůči horizontále o úhel asi 55° . Na granulační talíř se přivádí kontinuálně rychlostí 21,4 kg/h prášek tvořený jemnými částicemi uhličitanu sodného, který má následující hlavní charakteristiky:

- alkalita: 99,61 %,
- obsah vody (hmotnostně): 0,12 %,
- měrná hmotnost nesetřesené náplně: $0,56 \text{ g/cm}^3$,
- střední průměr částic: 95 mikrometrů a
- obsah nerozpustného podílu: 58 mg/kg.

Za použití proudu vzduchu teplého 80°C se na tento prášek nastříká rozprášením roztok křemičitanu sodného, mající teplotu 80°C a přiváděný rychlostí 13,4 l/h dvouhrdlou tryskou, jejíž ústí je vzdáleno 20 cm od dna talíře. Množství aktivního materiálu (sušina) činí 43 % a molární poměr $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ činí 2. Uvedená sušina aktivního materiálu je vyjádřena ve hmotnostních procentech.

Střední doba prodlení částice v granulačním talíři činí asi 10 až 15 minut. Teplota částic opouštějících talíř je rovna okolní teplotě.

Granule opouštějící granulační talíř se potom zavedou do otáčející se trubky s hladkými vnitřními stěnami, mající délku 1300 mm, průměr 500 mm a sklon asi 5 %. Výstupní přepážka se nastaví tak, aby střední doba prodlení granulí v trubce činila asi 40 minut. Rychlost otáčení trubky (18 otáček za minutu) se nastaví tak, aby bylo dosaženo valivého lože částic, které příznivě ovlivňuje zhutnění částic.

Takto získané granule se vysuší ve fluidním loži s teplotou asi 80°C (teplota fluidizačního vzduchu je rovna asi 85 až 90°C) po dobu 10 až 15 minut.

Takto vysušený produkt má následující charakteristiky:

- obsah uhličitanu (hmotnostní): 65 %,
- obsah křemičitanu (hmotnostní): 21 % \pm 0,5 %,
- obsah vody (hmotnostní): 13,5 %,
- měrná hmotnost nesetřesené náplně: 0,90 g/cm³,
- hmotnostní procentické nadsítné 1 mm: 10,8 %,
- střední průměr částic: 0,73 mm,
- hmotnostní procentický propad 0,2 mm: 6 %,
- 90 % (hmotnostních) produktu se rozpustí v průběhu 50 sekund (vodný roztok o koncentraci 35 g/l při teplotě 20 °C),
- 95 % (hmotnostních) produktu se rozpustí v průběhu 65 sekund (vodný roztok o koncentraci 35 g/l při teplotě 20 °C),
- bělost L: 96,3,
- odolnost vůči abrazi: 7 %.

Získané granule mají při skladování znamenitou stabilitu.

Stanovení odolnosti vůči abrazi

Technické vybavení:

Použije se standardní zařízení pro zjišťování kvality hydraulických pojiv, popsané ve francouzské normě P 15-443 a nazývané flourometr.

Metodika stanovení:

Za použití laboratorní prosévačky Roto-Lab (komerčně dostupné u firmy Prolabo) se 50 g produktu prosije mezi sítý s velikostí ok 1200 a 180 mikrometrů. Získá se frakce produktu s velikostí částic mezi 180 a 1200 mikrometry.

Přesně se odváží asi 25 g testovaného produktu; tato přesná hmotnost budíž označena jako M.

Tento odvážený produkt se zavede do flourometru. Zvá-

žený prázdný a suchý filtr typu Soxhlet (komerčně dostupný u firmy Prolabo) se umístí do horní části fluidizační trubice; jeho hmotnost je rovna M1.

Potom se zahájí fluidizační proces, který se nechá probíhat po dobu 5 minut (průtok suchého vzduchu: 15 l/min).

Potom se izoluje produkt, který byl zanešen do filtru, a jemné částice, které případně ulpěly na stěnách fluidizační trubice za použití válcového kartáče na tyči vhodného průměru. Tento jemný podíl se zváží společně s filtrem a zjištěná hmotnost je označena jako M2.

Zbytek na dně fluidizační trubky se opětovně prosije v prosévačce Roto-Lab a propad menší než 180 mikrometrů se zváží. Hmotnost tohoto propadu je označena jako M3.

Výpočet. Vyjádření výsledku:

Stupeň abraze odpovídá procentickému podílu jemných částic menších než 180 mikrometrů, který se vytvořil v průběhu fluidizace.

$$\text{Stpeň abraze (\%)} = \frac{(M3 + M2 - M1)}{M} \times 100.$$

Příklad 9

Opakuje se postup popsany v příkladu 1, který byl však modifikován následujícím způsobem:

Granulace:

- granulační talíř: rychlost otáčení 30 otáček za minutu,
- množství přivedeného prášku: 22 kg/h a
- množství přivedeného roztoku křemičitanu: 13 l/h.

Zhutnění:

- rychlost otáčení bubnu: 10 otáček za minutu.

Sušení ve fluidním loži:

- teplota: 90 °C,
- doba: 20 minut.

Vysušený produkt má následující charakteristiky:

- obsah uhličitanu (hmotnostní): 60,9 %,
- obsah křemičitanu (hmotnostní): 22,9 ± 0,5 %,
- obsah vody (hmotnostní): 16,1 %,
- měrná hmotnost nesetřesené náplně: 0,86 g/cm³,
- hmotnostní procentické nadsítné 1 mm: 2,6 %,
- střední průměr částic: 0,64 mm,
- hmotnostní procentický propad 0,2 mm: 7,3 %,
- 90 % (hmotnostních) produktu se rozpustí v průběhu 75 sekund (vodný roztok o koncentraci 35 g/l při teplotě 20 °C),
- 95 % (hmotnostních) produktu se rozpustí v průběhu 102 sekund (vodný roztok o koncentraci 35 g/l při teplotě 20 °C),
- bělost L: 95,6 a
- odolnost vůči abrazi: 9,2 %.

Tyto granule mají při skladování znamenitou stabilitu.

Příklad 10

V tomto příkladu se použije granulační systém zahrnující bubnu s hladkou vnitřní stěnou, mající průměr 500 mm, délku 1300 mm a otáčející se rychlostí 40 otáček za minutu. Úhel sklonu bubny je 7,5 %. Výstupní přepážka je nastavena tak, aby střední doba prodlení částice v bubnu činila asi 15 až 20 minut.

Do uvedeného bubnu se plynule přivádí uhličitanový prášek v množství 37 kg/h, přičemž tento prášek má stejné charakteristiky jako prášek z příkladu 1 a 2.

Na tento prášek, který rotuje v bubnu, se pomocí ploché dvouhrdlé trysky, umístěné v první třetině bubnu, nastří-

ká rozprášením proudem vzduchu teplého 80 °C roztok křemičitanu (obsahující 45,6 % hmotnosti aktivního materiálu (sušiny) a majícího hmotnostní poměr $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ rovný 2) mající teplotu 80 °C a přiváděný v množství 18 l/h.

Směsné granule na výstupu z bubnu mají okolní teplotu a hustotu 0,68 g/cm³.

Tyto směsné granule se potom zhutní šaržovitým způsobem jednogodinovým pobytem v rotačním bubnu s hladkými stěnami, majícím průměr 500 mm, délku 1300 mm a sklon 5 %. Rychlost otáčení tohoto bubnu je 20 otáček za minutu.

Takto získané granule se potom vysuší ve fluidním loži při teplotě asi 65 °C (teplota fluidizačního vzduchu je 70 °C) po dobu 15 minut.

Takto vysušený produkt má následující charakteristiky:

- obsah uhličitanu (hmotnostní): 62 %,
- obsah křemičitanu (hmotnostní): 20,5 % ±0,5 %,
- obsah vody (hmotnostní): 17,6 %,
- měrná hmotnost nesetřesené náplně: 0,820,
- hmotnostní procentické nadsítné 1 mm: 5 %,
- střední průměr částic: 0,65 mm,
- hmotnostní procentický propad 0,2 mm: 0,6 %,
- 90 % (hmotnostních) produktu se rozpustí v průběhu 50 sekund (vodný roztok o koncentraci 35 g/l při teplotě 20 °C),
- 95 % (hmotnostních) produktu se rozpustí v průběhu 63 sekund (vodný roztok o koncentraci 35 g/l při teplotě 20 °C).

Tyto granule mají při skladování znamenitou kvalitu.

Příklad 11

Opakuje se postup popsáný v příkladu 3 s výjimkou spočívající v tom, že se tento postup modifikuje následujícím způsobem:

zhutnění:

- šaržovitě po dobu 2 hodin.

Vysušený produkt má následující charakteristiky:

- obsah uhličitanu (hmotnostní): 60,8 %,
- obsah křemičitanu (hmotnostní): 19,3 % \pm 0,5 %,
- obsah vody (hmotnostní): 19,9 %,
- měrná hmotnost nesetřesené náplně: 0,91 g/cm³,
- hmotnostní procentické nadsítné 1 mm: 1,6 %,
- střední průměr částic: 0,57 mm,
- hmotnostní procentický propad 0,2 mm: 1,22 %,
- 90 % (hmotnostních) produktu se rozpustí v průběhu 37 sekund (vodný roztok o koncentraci 35 g/l při teplotě 20 °C) a
- 95 % (hmotnostních) produktu se rozpustí v průběhu 45 sekund (vodný roztok o koncentraci 35 g/l při teplotě 20 °C).

Tyto granule mají při skladování znamenitou stabilitu.

Příklady 12 a 13

Builderové výkonnostní charakteristiky směsných granulí z příkladu 8 se stanoví způsobem popsáním v příkladech 1 až 5.

Tyto výkonnostní charakteristiky se srovnají s výkonnostními charakteristikami směsi prášku uhličitanu sodného a rozprášeného prášku křemičitanu sodného majícího poměr SiO₂/Na₂O rovný 2 a obsahujícího 22 % ve finálním produktu (tj. 28,2 % vody, vztaženo na sušinu křemičitanu) ve hmotnostním poměru 3/1 (uhličitan/rozprášeny R2).

Získané výsledky jsou uvedeny v dále zařazené tabulce III.

Množství uhličitanu a křemičitanu uvedená v tabulce jsou vyjádřena jako sušiny.

Bylo zjištěno, že výkonnostní charakteristiky uvedených směsných granulí jsou lepší než výkonnostní charakteristiky uvedené směsi prášků mající stejný poměr křemičitan/uhličitan.

Příklad 14

Za použití postupu z příkladů 6 a 7 se v mixéru Lodige M5G připraví částice z:

- 1800 g lehkého práškového uhličitanu sodného, majícího střední průměr asi 110 mikrometrů a
- 1200 g roztoku křemičitanu sodného majícího molární poměr $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ rovný 3,4 a obsah sušiny 37 %.

Po 5 minutovém přidávání roztoku křemičitanu, 5 minutovém míšení a po dvouhodinovém odstavení na vzduchu při okolní teplotě se získá produkt, který má následující charakteristiky:

- obsah uhličitanu: 60 % hmotnosti,
- obsah křemičitanu: 20 % hmotnosti,
- obsah vody vázané s křemičitanem: 20 % hmotnosti (tj. 100 %, vztaženo na sušinu křemičitanu) a
- střední průměr částic: 400 mikrometrů.

Tento produkt se míšením za sucha smísí s přísadami za vzniku následující detergentní kompozice pro praní prádla v pračce:

Složka detergentní kompozice	Množství (hmotnostní díly)
lineární alkylbenzensulfonát	25
Cemulsol DB 618	3
Cemulsol LA 90	2

(povrchově aktivní činidla od
firmy S.F.O.S)

zeolit 4A	18
produkt z příkladu 14	25,8
Sokalan CP5 (kopolymer od firmy BASF)	4
karboxymethylcelulóza	1,5
Tinopal DMSX	0,2
Timopal SOP (zjasňovací činidla od firmy Ciba-Geigy)	0,2
Esperase (enzym od firmy Novo)	0,3
Rhodorsil (přísada proti pěnivosti od firmy Rhône-Poulenc)	2
perboritan sodný ve formě tetrahydrátu	15
TAED	3
pH (10 g/l) = 10,25	

Test na stanovení účinnosti při odstraňování špíny se provádí v pračce FOM 71 od firmy Wascator.

Při testu se použijí následující podmínky:

- použitý cyklus: 60 °C,
- celková doba cyklu: 70 minut, bez předepraní,
- počet cyklů 3/detergent,
- tvrdost vody: 32° francouzské tvrdosti vody,
- náplň: 3,5 kg bílých bavlněných hadrů
- testovaný textil: při každém praní se zavedou následující dvě série textilií jejich přišpendlením k hadrům:

šedá bavlna:	testovací textil Krefeld 10 C IEC 106 EMPA 101
polyester/šedá bavlna:	testovací textil Krefeld 20 C EMPA 104
proteinová špína:	krev (EMPA 111) kakao (EMPA 112) směsná špína (EMPA 116)
oxidovatelná špína:	čaj (Krefeld 10 G) nebělená bavlna (EMPA 222) víno (EMPA 114),

- dávkování detergentu:

první série: 5 g/l, tj. 5 x 20 = 100 g na praní,

druhá série: 8 g/l, tj. 8 x 20 = 160 g na praní.

Způsob stanovení stupně odstranění špíny a skvrn

Výpočet procentické míry odstranění špíny je umožněn fotometrickými stanoveními (stanovení množství světla odraženého textilem). K tomuto účelu se použije zařízení Elrepho 2000 od firmy Datacolor.

Míra procentického odstranění špíny je vyjádřena rovnicí:

$$\text{Míra odstranění špíny (\%)} = \frac{C - B}{A - B} \times 100 ,$$

ve které:

A znamená reflektanci bílého referenčního vzorku,

B znamená reflektanci ušpiněného referenčního vzorku a

C znamená reflektanci ušpiněného vzorku po vyprání.

Uvedené reflektance se stanoví pomocí modré trichro-

matické složky bez účinku optických zjasňovacích prostředků.

Počet měření provedených u každého vzorku : 4,

počet vzorků na jedno praní: 2

počet praní: 3.

To je ekvivalentní $4 \times 2 \times 3 = 24$ měřením pro každý typ špíny, každý produkt a každou studovanou koncentraci.

Test stanovující antiinkrustační výkon v pračce byl proveden v bubnové pračce Schultess Super 6 De Luxe.

Při tomto testu byly použity následující podmínky:

- použitý cyklus: 60 °C,
- celková doba cyklu: 65 minut; žádné předepraní,
- počet cyklů: 25 kumulativních praní,
- tvrdost vody: 21,2° francouzské tvrdosti vody,
- testovací tkanina: referenční pruh odpovídající přesně specifikaci uvedené v NFT 73.600,
- náplň pračky: 3 kilogramy třetích ručníků ze 100% bavlny,
- dávkování detergentu: 5 g/l.

Testovací tkaniny, které podstoupily 25 praní se potom vysuší. Potom se zvaží a spálí při teplotě 900 °C. Potom se stanoví hmotnostní procentický podíl popele, vztažený na hmotnost výchozí testovací tkaniny. Výsledky jednotlivých testů jsou uvedeny v dále zařazené tabulce IV.

Příklad 15

Připraví se detergent, který je analogický s detergentem z příkladu 14 s výjimkou spočívající v tom, že se builderová směs

zeolit 4A + produkt z příkladu 14 + SokalanCP5

nahradí následující builderovou směsí:

- zeolit 4A

30 dílů

- rozprášený křemičitan R_2	3 díly
- lehký uhličitan	6 dílů
- síran sodný	4,8 dílu
- Sokalan CP5	4 díly.

Výsledky testů stanovujících míru odstranění špíny a výsledky antiinkrustačních testů jsou uvedeny v tabulce IV.

Příklady 16 až 18

Produkt z příkladu 8 se smísí v mixéru Lodige M5G s ostatními přísadami za vzniku kompozic pro mytí nádobí. Tyto kompozice jsou uvedeny v tabulce V. Kompozice se testují v domácí myčce nádobí, jejíž změkčovač vody není regenerován; v důsledku toho dodává tvrdou vodu mající celkovou tvrdost 30° francouzské tvrdosti vody. S každou kompozicí se provede 10 kumulativních mytí původně perfektně čistých desek ze sodno-vápenatého skla, přičemž použitá kompozice má koncentraci 3 g/l vody.

Tyto desky se potom podrobí fotometrickému měření za použití Gardnerova zařízení, které je identické se zařízením použitým v příkladech 1 až 5. Stanoví se celkové množství světla L odražené vzorkem. Jestliže L leží mezi 4 a 7 je výsledek považován za velmi dobrý; sklo je čiré. Jestliže L leží mezi 7 a 14, lze pozorovat na skle slabý závoj.

Produkt z příkladu 8 se srovná ve formulaci dosti blízké směsi směsných granulí uhličitanu sodného a směsných granulí produktu Britsil H2O (mající poměr $SiO_2/Na_2O = 2$ a obsahující 20 % vody, komerčně dostupná u firmy Philadelphia Quartz).

Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce V.

Bylo zjištěno, že použití směsných granulí z příkladu 8 umožňuje zmenšit množství citrátu sodného (který je drahý) a polyakrylátu (který není biologicky odbouratelný).

Tabulka III

Příklad	12	13
	LABS 2 g/l směsné granule 4 g/l	LABS 2 g/l uhličitan 3 g/l R ₂ rozpráš. 1 g/l
Det EMPA bavlna	19,27	17,63
Det EMPA PEC	24,52	23,13
Det VÍNO bavlna	19,20	19,49
Kumulativní DET	62,99	60,24

Tabulka IV

Příklad	14	15
Det bavlna 5 g/l	57,7	50,5
Det bavlna 8 g/l	62,5	56,2
Det PEC 5 g/l	38,4	36,6
Det PEC 8 g/l	46,7	44,5
Det protein 5 g/l	42,6	46,6
Det protein 8 g/l	50,8	54,1
Bělení 5 g/l	43,9	37,3
Bělení 8 g/l	57,9	45,3

Tabulka IV (pokračování)

Inkrustace 5 g/l	0,69	0,85
Obecný průměr 5 g/l	45,65	42,75
Obecný průměr 8 g/l	54,47	50,02

Tabulka V

Příklad	15	16	17
Směsné granule z příkladu 8	59	54	-
Směsně granulovaný uhličitan sodný	-	-	31
Britsil H2O	-	-	17
Citrát sodný	17	20	25
Polyakrylát sodný mol.hmotn.=4500	4	5	5
Síran sodný	4	5	6
Neionogenní povrcho- vě aktivní činidla	2	2	2
Monohydrát perbori- tanu sodného	10	10	10
TAED	2	2	2
Enzymy	2	2	2
L	5,3	5,2	5,2

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Builderové činidlo pro detergentní kompozice, v y z n a -
č e n é t í m , že je tvořené křemičitanem alkalického kovu,
zejména křemičitanem sodným nebo křemičitanem draselným, obsa-
hujícím alespoň 30 % křemíkových atomů ve formě Q_2 a Q_3 .
2. Builderové činidlo podle nároku 1, v y z n a č e n é
t í m , že je tvořené křemičitanem alkalického kovu, zejména
křemičitanem sodným nebo křemičitanem draselným, obsahujícím
alespoň 50 % křemíkových atomů ve formě Q_2 a Q_3 .
3. Builderové činidlo podle nároku 1 nebo 2, v y z n a -
č e n é t í m , že je tvořené vodným roztokem obsahujícím
asi 10 až 60 % hmotnostních sušiny křemičitanu alkalického
kovu, zejména křemičitanu sodného nebo křemičitanu draselného,
majícího molární poměr SiO_2/M_2O rovný asi 1,6 až 3,5.
4. Builderové činidlo podle nároku 1 nebo 2, v y z n a -
č e n é t í m , že je tvořené vodným roztokem, obsahujícím
asi 10 až 60 % hmotnostních sušiny křemičitanu alkalického
kovu, zejména křemičitanu sodného nebo křemičitanu draselného,
majícího molární poměr SiO_2/M_2O , který se může pohybovat od
1,6 do 3,5, absorbovaným v partikulárním nosiči, který je
inertní vůči uvedenému křemičitanu, a/nebo adsorbovaným na
takovém nosiči, přičemž hmotnostní poměr sušina křemičitanu/zby-
lá voda vázaná s křemičitanem se pohybuje od 100/120 do
100/40.
5. Builderové činidlo podle nároku 4, v y z n a č e n é
t í m , že nosič představuje 55 až 95 % hmotnosti neseného
roztoku, vyjádřeno jako sušina.

6. Builderové činidlo podle nároku 4 nebo 5, v y z n a -
č e n é t í m , že uvedeným nosičem je uhličitan sodný, sí-
ran sodný, boritan sodný, perboritan sodný, metakřemičitan sod-
ný, fosforečnan nebo polyfosforečnan jakým je fosforečna sod-
ný, tripolyfosforečnan sodný a podobně, nebo směs těchto solí.

7. Způsob přípravy builderového činidla podle některého
z nároků 4 až 6, v y z n a č e n ý t í m , že spočívá v
adsorpci nebo/a absorpci, při které se koncentrovaný vodný
roztok křemičitanu alkalického, kovu majícího molární poměr
 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ rovný asi 1,6 až 3,5, s obsahem sušiny asi 10 až 60 %
uvede do styku s anorganickým nosičem, který je inertní vůči
uvedenému křemičitanu, přičemž uvedený nosič je přítomen v
takovém množství, že množství zbylé vody vázané s uvedeným
křemičitanem po adsorpci nebo/a absorpci odpovídá hmotnostní-
mu poměru sušina křemičitanu/voda vázaná s křemičitanem rovné-
mu asi 100/120 až 100/40.

8. Způsob podle nároku 7, v y z n a č e n ý t í m ,
že uvedené přivedení do styku se provádí nastříkáním uvedené-
ho koncentrovaného křemičitanu na nosič v partikulární formě
při teplotě asi 20 až 95 °C.

9. Sférické směsné granule křemičitanů alkalických kovů
a uhličitanů alkalických kovů, které se získají způsobem spo-
čívajícím v tom, že se
- vodný roztok na bázi křemičitanů alkalických kovů nebo na
bázi směsi křemičitanů alkalických kovů a uhličitanů alkalic-
kých kovů nastříká na valivé lože částic na bázi uhličitanů
alkalických kovů pohybujících se v rotačním granulačním zaříze-
ní, přičemž rychlost pohybu částic, tloušťka valivého lože a
množství roztoku určeného k postřiku přivedené za časovou
jednotku se volí tak, aby každá částice byla při styku s ostat-
ními částicemi převedena na plastickou směsnou granuli, načež se
- získané směsné granule podrobí zhutňovacímu zpracování a
- uvedené zhutněné granule se vysuší do té míry, aby obsah vo-

dy vázané s křemičitanem odpovídal hmotnostnímu poměru sušina křemičitanu/voda vázaná s křemičitanem rovnému asi 100/120 až 100/40.

10. Sférické směsné granule podle nároku 9, v y z n a č e n é t í m , že roztok určený k postřiku na bázi křemičitanu nebo směsi křemičitanu a uhličitanu má obsah sušiny asi 30 až 55 % hmotnosti, přičemž uvedený křemičitan alkalického kovu má molární poměr $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ asi 1,6 až 3,5 a uvedený uhličitan může být přítomen v množství závislejícím na požadovaném finálním produktu.

11. Sférické směsné granule podle nároku 9 nebo 10, v y z n a č e n é t í m , že nastříkání roztoku na bázi křemičitanu nebo směsi křemičitanu a uhličitanu se provádí při teplotě asi 20 až 95 °C.

12. Sférické směsné granule podle některého z nároků 9 až 11, v y z n a č e n é t í m , že částice tvořící valivé lože jsou založeny na uhličitanu alkalického kovu majícího:

- střední průměr částic asi 10 až 150 mikrometrů,
- měrnou hmotnost nesetřesené náplně asi 0,4 až 1,1 g/cm³,
- obsah vody asi 0,05 až 0,4 % a
- obsah nerozpustného podílu asi 5 až 100 mg/kg.

13. Sférické směsné granule podle některého z nároků 9 až 12, v y z n a č e n é t í m , že částice tvořící valivé lože obsahují méně než 10 % hmotnosti směsných granulí částic jiného typu než jakým je uhličitan alkalického kovu, přičemž tyto částice mají průměr a hustotu, které jsou blízké průměru a hustotě částic uhličitanu alkalického kovu.

14. Sférické směsné granule podle některého z nároků 9 až 13, v y z n a č e n é t í m , že granulačním zařízením je rotační granulátor umožňující pohyb částic v tenké vrstvě.

15. Sférické směsné granule podle nároku 14, v y z n a č e n é t í m , že granulačním zařízením je rotační granulátor umožňující pohyb částic v tenké vrstvě.

n é t í m , že rotační granulátor je tvořen rotačním talířem.

16. Sférické směsné granule podle některého z nároků 9 až 13, v y z n a č e n é t í m , že granulační zařízení je tvořeno bubnem.

17. Sférické směsné granule podle některého z nároků 9 až 16, v y z n a č e n é t í m , že se částice na bázi uhličitanu pohybují při teplotě asi 15 až 200 °C.

18. Sférické směsné granule podle některého z nároků 9 až 17, v y z n a č e n é t í m , že množství roztoku na bázi křemičitanu nebo směsi křemičitanu a uhličitanu určeného k postřiku a použitých částic na bázi uhličitanu odpovídají poměru množství přivedeného roztoku/množství přivedených částic rovnému 0,2 až 0,8 l/kg, přičemž tyto hodnoty jsou vyjádřeny jako sodné soli,

19. Sférické směsné granule podle některého z nároků 9 až 18, v y z n a č e n é t í m , že zhutňovací operace se provádí při okolní teplotě válením směsných granulí získaných v granulačním stupni v rotačním zařízení.

20. Sférické směsné granule podle nároku 19, v y z n a č e n é t í m , že zhutňovací operace se provádí v rotačním bubnu.

21. Sférické směsné granule podle některého z nároků 9 až 20, v y z n a č e n é t í m , že směsné granule získané po zhutnění se vysuší ve fluidním loži.

22. Sférické směsné granule podle některého z nároků 9 až 21, v y z n a č e n é t í m , že se ke směsným granulím získaným po vysušení přidá nastříkáním malé množství kapalných sloučenin, které se obvykle používají v oblasti detergentů.

23. Sférické směsné granule na bázi křemičitanů alkalických kovů a uhličitanů alkalických kovů, v y z n a č e n é t í m, že mají:

- obsah křemičitanu asi 8 až 38 % hmotnosti, přičemž tento křemičitan má molární poměr $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ rovný 1,6 až 3,5,
- obsah uhličitanu asi 47 až 87 % hmotnosti,
- obsah vody asi 5 až 25 % hmotnosti,
- měrnou hmotnost nesetřesené náplně asi 0,7 až 1,5 g/cm^3 a
- střední průměr částic asi 0,4 až 1,8 mm s \log_{10} -standardní odchylkou 0,02 až 0,3.

24. Sférické směsné granule hydratovaného křemičitanu sodného a uhličitanu sodného, v y z n a č e n é t í m, že mají:

- obsah křemičitanu asi 24 až 31 % hmotnosti, přičemž tento křemičitan má molární poměr $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ rovný 1,8 až 2,6,
- obsah uhličitanu asi 64 až 69 % hmotnosti,
- obsah vody 12 až 20 % hmotnosti,
- měrnou hmotnost nesetřesené náplně asi 0,7 až 1,5 g/cm^3 , výhodně asi 0,8 až 1 g/cm^3 ,
- střední průměr částic asi 0,4 až 0,8 mm s \log_{10} -standardní odchylkou 0,05 až 0,1 a
- rychlost rozpuštění 90 % granulí ve vodě menší než 2 minuty a rychlost rozpuštění 95 % granulí ve vodě menší než 4 minuty.

25. Builderové činidlo obsahující sférické směsné granule podle některého z nároků 9 až 24.

26. Použití builderového činidla podle nároku 3 v práškových detergentních kompozicích post-adicí nastříkáním na práškový detergent u dna věže nebo na směs složek detergentní formulace, přičemž hmotnostní poměr sušina křemičitanu/detergentní prášek nebo formulace je roven 1/100 až 30/100 a hmotnostní poměr sušina křemičitanu/ zbylá voda vázaná s křemičitanem je roven 100/120 až 100/40.

27. Použití builderového činidla podle některého z nároků

4 až 8 a 25 v práškových detergentních kompozicích pro myčky nádobí v množství 3 až 90 % hmotnosti sušiny křemičitanu, vztaženo na hmotnost kompozice.

28. Použití builderového činidla podle některého z nároků 4 až 8 a 25 v práškových detergentních kompozicích pro pračky v množství 3 až 60 % hmotnosti sušiny křemičitanu, vztaženo na hmotnost kompozice.