

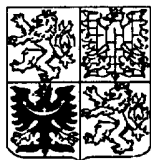
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

284 830

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1507-96**

(22) Přihlášeno: **02. 11. 94**

(30) Právo přednosti:

24. 11. 93 GB 93/9324128

10. 02. 94 GB 94/9402576

07. 09. 94 GB 94/9418053

(40) Zveřejněno: **16. 10. 96**

(Věstník č. 10/96)

(47) Uděleno: **18. 01. 99**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **17. 03. 99**

(Věstník č. 3/99)

(86) PCT číslo: **PCT/EP94/03613**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 95/14767**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

C 11 D 17/06

C 11 D 3/12

C 11 D 10/04

(73) Majitel patentu:

UNILEVER NV, Rotterdam, NL;

(72) Původce vynálezu:

Boskamp Jelles Vincent, Vlaardingen, NL;

Houghton Mark Philip, Berkel en Rodenrijs,

NL;

Joyeux Christophe Michel Bruno, Montluel,

FR;

Rowe Carolyn Angela, Vlaardingen, NL;

Van Lare Cornelis Elisabeth Johannes,

Vlaardingen, NL;

Verschelling Gilbert Martin, Vlaardingen,

NL;

Zuidgeest Petra, Vlaardingen, NL;

(74) Zástupce:

Korejzová Zdeňka JUDr., Břehová 1, Praha

1, 11000;

(54) Název vynálezu:

**Prací prostředek ve formě částic a způsob
jeho výroby**

(57) Anotace:

Prací prostředek ve formě částic, mající objemovou hustotu nejméně 650 g/l, který není produktem postupu rozprašovacího sušení, skládající se ze v zásadě homogenního granulárního základu a volitelně dovažovaných přísad. Prostředek zahrnuje systém smáčedla, hlinítokřemičitý builder alkalického kovu a vodou rozpustnou sůl kyseliny citronové, s výhodou citrát sodný, a volitelně další přísady. Charakteristiky uvolňování a rozpouštění prostředku při praní jsou zlepšené, pokud je do granulárního základu začleněn citrát o Rosinově Rammlerově velikosti částic menší než 800 μm. Prostředek může obsahovat také dovažovaný (dodávaný) citrát o neomezené velikosti částic.

CZ 284 830 B6

Prací prostředek ve formě částic a způsob jeho výroby

Oblast techniky

5

Předkládaný vynález se týká částicových pracích prostředků o vysoké objemové hustotě, obsahujících organická smáčedla (povrchově aktivní látky) a zeolitový builder.

10 Dosavadní stav techniky

Dřívější tendencí ve výrobě detergentních prostředků byla snaha o prášky o vysoké objemové hustotě, vyráběné způsoby, které eliminují nebo nezpůsobují poréznost, typickou pro tradiční prášky sušené rozprašováním. Takové způsoby zahrnují post-věžové zahušťování prášků, sušených rozprašováním, a lépe plně bezvěžové cesty, zahrnující suché mísení, aglomeraci (shlukování), granulování a podobné postupy.

Například EP 544 492A (Unilever) předkládá prášky o vysoké objemové hustotě, obsahující vysokou hladinu velice účinných smáčedel (ethoxylované neiontové smáčedlo a sulfát primárního alkoholu), zeolitový builder (látku, zvyšující prací schopnost a zabraňující inkrustaci) a jiné volitelné přísady. Použití poměrně vysokých hladin zeolitu umožňuje tvorbu volně sypkých prášků, obsahujících vysoké hladiny těchto pohyblivých smáčedel.

Tyto prostředky se skládají v zásadě z hustého granulárního základu (báze), obsahujícího smáčedla, zeolit, uhličitán sodný, mýdlo a jiné menší přísady, připravovaného s výhodou plně bezvěžovým mísením a granulováním, například ve vysokorychlostním mixeru/granulátoru, který spojuje míchání vysokou rychlostí a řezání.

K základnímu prášku jsou přimíseny (dováženy) další přísady, které mohou být z různých důvodů nevhodné pro začlenění do základního prášku, například bělicí persole, prekurzory bělení a stabilizátory bělení, granule enzymů, granule kontrolující pěnivost a parfémy.

U prostředků tohoto typu se projeví některé problémy v dodávání (přísunu) složek prášku do pracího roztoku v automatické pračce. Dodávání či přísun prášku je dvojstupňový proces: Prvním stupněm je uvolňování prášku do pracího roztoku, buď z dávkovacího zásobníku pračky, nebo z dávkovacího zařízení (prací míček či podobně), dodávaného výrobcem prášku, druhým je rozpouštění prášku, který se dostal do pracího roztoku.

Překvapivě bylo zjištěno, že v práscích výše uvedeného typu o vysoké objemové hustotě se dodávání zlepšuje začleněním sole kyseliny citronové o malé velikosti částic do hustého granulárního základního prášku. Pokud je to žádoucí, může být dodatečně přidán další citrát (nemající nezbytně malou velikost částic).

Citráty jsou dobře známé jako detergentní buildery, používané k doplnění zeolitů. Jejich použití v práscích, založených na zeolitech, je předloženo například v EP 313 143A, EP 313 144A, EP 448 297A a EP 448 298A (Unilever); GB 1 408 678, EP 1310A, EP 18538, EP 326 208A, EP 456 315A a WO 91 15566A (Procter & Gamble); DE 2 336 182C (Lion); a GB 2 095 274B (Colgate). Stav techniky uvádí začlenění citrátu sodného v běžných porézních, rozprašováním sušených základních prášků a předkládá také dodání (dovážení) citrátu sodného.

50

Prací prášky o vysoké objemové hustotě, obsahující citrát sodný, jsou uvedeny v naší souběžně projednávané Mezinárodní patentové přihlášce č. PCT/EP 94/01291, podané 26. dubna 1994, ale

citrát sodný je dovažován jako poměrně hrubý materiál (typická průměrná velikost částice nad 800 μm).

5 Prací prášky obsahující citrát jako builder se popisují například v EP-A-0534525, kde se uvádí, že manipulační vlastnosti pracích prášků se sypnou hmotností 650 až 1100 kg/m^3 , obsahujících aniontové a/neiontové povrchově aktivní látky a builder mohou být podstatně zlepšeny přidavkem 5 až 30 % hmotnostních uhličitany sodného a/nebo hydrogenuhličitanu sodného a/nebo seskvikarbonátu sodného a 1 až 15 % hmotnostních kyseliny citronové ve formě částic, přičemž více než 80 % hmotnostních kyseliny citronové má velikost částic v rozmezí 350 až 1500 μm .

10 EP 425 277A (Unilever) předkládá prací prášky o vysoké objemové hustotě, připravované pomocí zahuštění rozprašováním vysušeného základního prášku. Prášky obsahují mýdlo, neiontové smáčedlo, zeolit a citrát sodný.

15 EP 349 201A (Procter & Gamble) popisuje přípravu kompaktního pracího prášku postupem, v němž je vodná pasta smáčedla mísená se suchými detergentními buildery k vytvoření těsta, které je poté ochlazené (zmrazeno) a granulováno jemným disperzním mícháním k vytvoření částic. Popisovány jsou prostředky, obsahující zeolit a vysoké úrovně citrátu sodného (typicky 17 až 27 hmotnostních %).

20 Začlenění citrátu o určené velikosti částic v základním prášku, nezískaného rozprašováním sušením, sloužící ke zlepšení dávkování a rozpouštění pracího prášku o vysoké objemové hustotě, ještě nebylo v literatuře popsáno.

25 Podstata vynálezu

Předkládaný vynález poskytuje prací prostředek ve formě částic (sypký), mající objemovou hustotu nejméně 650 g/l , který není produktem postupu rozprašovacího sušení a skládá se ze v zásadě homogenního granulárního základu a volitelné dovažovaných přísad, přičemž prostředek zahrnuje:

- (a) od 15 do 50 hmotnostních % systému organického smáčedla,
- 35 (b) od 20 do 70 hmotnostních % (na bezvodém základě) hlinitokřemičitého builderu alkalického kovu,
- (c) od 0,5 do 40 hmotnostních % vodou rozpustné sole kyseliny citronové,
- 40 (d) podle volby další detergentní přísady do 100 hmotnostních %.

kde nejméně 0,5 hmotnostního % (vzhledem k celkovému složení) sole kyseliny citronové (c) je ve v zásadě homogenním granulárním základu a veškerá sůl kyseliny citronové (c), která je obsažena ve v zásadě homogenním granulárním základu, má Rosinovu Rammlerovu velikost částic menší než 800 μm .

Vynález dále poskytuje postup výroby částicového (sypkého) pracího prostředku, majícího objemovou hustotu nejméně 650 g/l , který zahrnuje mísení a granulování smáčedel, builderu hlinitokřemičitanu alkalického kovu, vodou rozpustné soli kyseliny citronové a volitelně dalších detergentních přísad k vytvoření v zásadě homogenního granulárního základu, a podle volby dovážení dalších detergentních přísad k vytvoření konečného prostředku, definovaného jako v předcházejícím odstavci.

Vynález dále předkládá použití sole kyseliny citronové o Rosinově Rammlerově velikosti částic nepřesahující 800 μm ke zlepšení vlastností při rozpouštění částicového pracího prostředku, jak byl definován výše, přičemž je sůl kyseliny citronové začleněna v množství nejméně 0,5 hmotnostního % (vzhledem k celému produktu) ve v zásadě homogenním granulovaném základě.

5

Částicový prací prostředek o vysoké objemové hustotě podle vynálezu se v podstatě skládá z hustého granulovaného základu (zde základního prášku) a z volitelně dodávaných (dovažovaných) přísad. Prostředek obsahuje jako zásadní přísady:

10

(a) systém smáčedla (povrchově aktivní látky),

(b) hlinitokřemičitý builder,

(c) sůl kyseliny citronové, z níž alespoň část je začleněna do základního prášku.

15

Přítomny mohou být i jiné volitelné přísady, pokud je to nezbytné nebo žádoucí, a to buď v základním prášku, nebo jsou dovažovány.

Prostředky jsou vyráběny postupy mísení a granulování, které nezahrnují rozprašovací sušení.

20

Prostředky podle vynálezu mají charakteristicky nízkou poréznost částic. Částice s výhodou vykazují mrtvý (dutý) objem, nepřesahující 10 %, lépe nepřesahující 5 % a nejlépe tak nízký, jak jen je možné. Dutý (prázdný) objem může být měřen rtuťovou porozimetrií.

25

Systém smáčedla

Prostředky podle vynálezu obsahují od 15 do 50 hmotnostních % a lépe od 15 do 30 hmotnostních % systému organického smáčedla.

30

Smáčedlo (a), vytvářející systém organického smáčedla, může být zvoleno z mnoha vhodných detergentně aktivních, dostupných sloučenin. Ty jsou plně popsány v literatuře, například v knize "Surface-Active Agents and Detergents", dílech I a II, autorů Schwartze, Perryho a Berche.

35

Aniontová smáčedla jsou odborníkům v oboru dobře známa. K příkladům patří alkylbenzensulfonáty, zvláště lineární alkylbenzensulfonáty o délce alkylového řetězce C_8 - C_{15} ; primární a sekundární alkylsulfáty, zvláště C_8 - C_{24} primární alkylsulfáty, alkylethersulfáty, olefin-sulfonáty, alkylxylensulfonáty; dialkylsulfosukcináty a estersulfonáty mastných kyselin. Obecně jsou upřednostňovány sodné sole.

40

K neiontovým smáčedlům, která mohou být použita, patří primární a sekundární alkoholethoxyláty, zvláště C_8 - C_{20} alifatické alkoholy, ethoxylované v průměru 1 až 20 moly ethylenoxidu na mol alkoholu a konkrétněji C_{10} - C_{15} primární a sekundární alifatické alkoholy, ethoxylované v průměru 1 až 10 moly ethylenoxidu na mol alkoholu. K neethoxylovaným neiontovým smáčedlům patří alkylpolyglykosidy, také glycerolmonoethery, a polyhydroxyamidy (glukamid).

45

Upřednostňované prostředky podle vynálezu zahrnují nejméně 5 hmotnostních % a lépe nejméně 10 hmotnostních % ethoxylovaného neiontového smáčedla.

50

Ethoxylované alkoholové neiontové smáčedlo vykazuje s výhodou průměrnou délku alkylového řetězce C_8 - C_{18} a lépe C_{12} - C_{16} , a průměrný stupeň ethoxylace v rozmezí od 2,5 do 8,0, lépe od 4,0 do 8,0 a nejlépe od 5,2 do 8,0.

Neiontové smáčedlo, ať už rostlinného nebo petrochemického původu, je s výhodou převážně nebo plně lineární. Zvláště upřednostňovaná jsou neiontová smáčedla, odvozená od kokosového oleje. Do rozsahu vynálezu však rovněž spadají i syntetické materiály, obsahující některé větvené látky.

5

Systém smáčedla, upřednostňovaný pro použití v prostředcích podle vynálezu, zahrnuje ethoxylované neiontové smáčedlo v kombinaci se sulfátem primárního alkoholu (PAS). V tomto ztělesnění ethoxylované neiontové smáčedlo s výhodou tvoří 30 až 90 hmotnostních % systému smáčedla a lépe 40 až 70 hmotnostních %; PAS s výhodou tvoří 10 až 70 hmotnostních % a lépe 30 až 60 hmotnostních % systému smáčedla. Celý prostředek s výhodou obsahuje nejméně 5 hmotnostních % PAS.

10

PAS má vhodně délku řetězce v rozmezí od C_8 do C_{18} a lépe od C_{12} do C_{16} . Pokud je to žádoucí, lze použít směsí řetězců o různých délkách, jak je popsáno a nárokováno v EP 342 917A (Unilever).

15

Přednost se dává převážně nebo plně lineárnímu PAS. Zvláštní přednost se dává PAS rostlinného původu a zejména PAS z oleje z kokosových ořechů (kokosový PAS). Použit je však možné i větveného PAS, jak je popsáno a nárokováno v EP 439 316A (Unilever). PAS je s výhodou přítomen ve formě sodné sole.

20

Přítomna mohou být i jiná aniontová smáčedla, ale přednost se dává tomu, aby systém smáčedla obsahoval nejvýše 25 hmotnostních % a lépe nejvýše 5 hmotnostních % alkylbenzensulfonátů. Tyto materiály se zdají mít nepříznivý účinek na dávkování (dodávání do roztoku) a rozpouštění.

25

Prostředky podle vynálezu mohou rovněž s výhodou obsahovat mýdlo mastné kyseliny, vhodné v množství od 1 do 5 hmotnostních %. Mýdlo však spíše než jako smáčedlo působí prvotně jako strukturační činidlo prášku, poskytující chřupavý, volně sypký (tekoucí) prášek.

30

Hlinitokřemičitý builder

Prací prostředek podle vynálezu zahrnuje hlinitokřemičitý builder alkalického kovu, s výhodou sodný. Sodné hlinitokřemičitany mohou být obecně začleněny v množství od 10 do 70 % hmotnosti (na bezvodé bázi), s výhodou od 25 do 50 % hmotnosti.

35

Hlinitokřemičitan alkalického kovu může být buď krystalický či amorfní, nebo může jít o směs obou typů, mající obecný vzorec:



40

Tyto materiály obsahují určité množství navázané vody a vyžaduje se, aby měly kapacitu výměny vápenatého iontu přinejmenším 50 mg CaO/g. Upřednostňované sodné hlinitokřemičitany obsahují 1,5 až 3,5 jednotek SiO_2 (ve výše uvedeném vzorci). Jak amorfní, tak i krystalické materiály mohou být snadno připraveny reakcí křemičitanu sodného a hlinitanu sodného, jak bylo široce popsáno v literatuře.

45

Vhodné krystalické sodné hlinitokřemičité, iontově výměnné detergentní buildery jsou například popsány v GB 1 429 143 (Procter & Gamble). Upřednostňovanými sodnými hlinitokřemičitany tohoto typu jsou dobře známé, komerčně dostupné zeolity A a X, a jejich směsi.

50

Zeolitem může být komerčně dostupný zeolit 4A, nyní široce používaný v pracích detergentních práscích. Podle upřednostňovaného ztělesnění vynálezu je zeolitovým builderem, začleňovaným do prostředků podle vynálezu v nejvyšší míře hlinitý zeolit P (zeolit MAP), popsán a nárokován v EP 384 070A (Unilever). Zeolit MAP je definován jako hlinitokřemičitan alkalického

kovu typu zeolitu P, mající poměr křemíku a hliníku nepřevyšující 1,33 a lépe nepřevyšující 1,07; s výhodou od 0,9 do 1,33, lépe od 0,9 do 1,20 a nejlépe od 0,90 do 1,07.

5 Zvláštní přednost se dává zeolitu MAP, majícímu poměr křemíku a hliníku nepřevyšující 1,07 a lépe přibližně 1,00. Kapacita vazby vápníku činí u zeolitu MAP obecně nejméně 150 mg CaO na gram bezvodého materiálu.

10 Upřednostňovaný zeolit MAP pro použití v předkládaném vynálezu je zvláště jemně dělený a vykazuje d_{50} (jak je definován níže) v rozmezí od 0,1 do 5,0 μm , lépe od 0,4 do 2,0 μm a nejlépe od 0,4 do 1,0 μm . Hodnota " d_{50} " udává, že 50 hmotnostních % částic má průměr menší než udané číslo.

Sůl kyseliny citronové

15 Prostředky podle vynálezu také obsahují jako zásadní složku vodou rozpustnou sůl kyseliny citronové, s výhodou citrát sodný. Celkové množství sole kyseliny citronové představuje rozmezí od 0,5 do 40 hmotnostních %, lépe od 1 do 40 hmotnostních % a nejlépe od 1 do 30 hmotnostních %.

20 Zásadním rysem vynálezu je to, že nejméně část veškerého přítomného citrátu je začleněna do základního prášku. Citrát v základním prášku by měl představovat nejméně 0,5 hmotnostního %, lépe nejméně 1 hmotnostní % a vhodně od 1 do 15 hmotnostních % celkového prostředku.

25 V upřednostňovaných prostředcích, obsahujících celkově od 1 do 40 hmotnostních % sole kyseliny citronové, by mělo být nejméně 1 hmotn. % citrátu přítomno v základním prášku. V prostředcích, obsahujících celkově od 5 do 40 hmotnostních % sole kyseliny citronové je žádoucí, aby nejméně 3 hmotnostní % sole kyseliny citronové a lépe 3 až 15 hmotnostních % bylo přítomno v základním prášku. Jako účinná však byla shledána i menší množství, například od 1 do 5 hmotnostních %.

30 Prostředky podle vynálezu mohou také obsahovat, pokud je to žádoucí, dovažovaný (později dodávaný) citrát. Množství dovažovaného citrátu se může vhodně pohybovat v rozmezí od 5 do 25 hmotnostních %.

35 Zásadní je to, že veškerá sůl kyseliny citronové, která je v základním prášku, by měla mít Rosinovu Rammlerovu velikost částic menší než 800 μm , lépe nepřevyšující 500 μm a nejlépe v rozmezí od 100 do 500 μm . Vhodné komerčně dostupné materiály mohou mít například Rosinovu Rammlerovu velikost částic menší než 150, 377 nebo 415 μm .

40 To je v kontrastu s dovažovaným citrátem, který bude mít obecně větší Rosinovu Rammlerovu velikost částic, srovnatelnou s velikostí částic základního prášku, například 834 μm .

Pokud je citrátovou solí citrát sodný, veškeré procentní údaje odpovídají dihydrátu.

45 Další buildery

50 V pracích prostředcích podle vynálezu mohou být začleněny i jiné buildery, pokud je to nezbytné nebo žádoucí. Například polykarboxylátové polymery, konkrétněji polyakryláty a akrylovo-maleinové kopolymery mohou být vhodně použity v množství od 0,5 do 15 hmotnostních % a zejména od 1 do 10 hmotnostních %.

Další přísady

Prostředky podle vynálezu mohou obsahovat uhličitan sodný ke zvýšení detergentnosti a snazšímu zpracovávání. Uhličitan sodný může být obecně přítomný v množstvích, pohybujících se od 1 do 60 hmotnostních %, lépe od 2 do 40 hmotnostních % a nejlépe od 2 do 13 hmotnostních %. Ovšem do rozsahu vynálezu spadají i prostředky, neobsahující uhličitan alkalického kovu.

Jak bylo uvedeno, prostředky výhodně rovněž obsahují mýdlo mastné kyseliny jako strukturační činidlo prášku, s výhodou v množství od 1 do 5 hmotnostních %.

K dalším přísadám, které mohou být přítomné v základním prášku, patří fluorescenční činidlo; křemičitan sodný; a činidla, zabráňující zpětnému usazování, jako celulózovité polymery, například sodná karboxymethylcelulóza. K volitelně přidávaným činidlům, která mohou být obecně přimísena (dovážena) ke vzniku konečného produktu, patří bělicí složky, jako sodný perboritan či perkarbonát, aktivátory bělení a stabilizátory bělení; uhličitan sodný; proteolytické a lipolytické enzymy; barviva, granule kontrolující pěnivost; odstraňovače barevných skvrn; parfémy; a činidla pro změkčování tkanin. Tento výčet není zamýšlen jako vyčerpávající.

20 Výroba pracích prostředků

Jak bylo uvedeno, prostředky podle vynálezu mají vysokou objemovou hustotu a jsou vyráběny bezvěžovým postupem (nikoli rozprašovacím sušením), při němž jsou pevné a kapalné přísady společně míseny a granulovány k vytvoření základního prášku, k němuž mohou být, pokud je to žádoucí, dováženy další přísady. Takové prášky mají poměrně neporézní částice a mohou být při používání zvláště náchylné k obtížím, spojeným s uvolňováním, rozptylováním a rozpouštěním. K přípravě prostředků podle vynálezu je v procesu mísení a granulování začleňována sůl kyseliny citronové, s výhodou dihydrát citrátu sodného, v množství nejméně 0,5 hmotnostního % a lépe 1 až 15 hmotnostního % konečného prostředku. Sůl kyseliny citronové, která má být začleněna do základního prášku, má Rosinovu Rammlerovu velikost částic menší než 800 μm , lépe nepřesahující 500 μm a nejlépe od 100 do 500 μm .

Proces mísení a granulování se s výhodou provádí tak, že jsou v celém jeho průběhu přítomné oddělené granule nebo částice, což znamená, že v žádném kroku není vytvářeno těsto či pasta. Prostředky tak zůstávají ve formě oddělených granulí během celého kroku granulace a postup nezahrnuje vytváření a následný rozpad těsta.

Podle zvláště upřednostňovaného postupu se příprava základního prášku provádí ve vysokorychlostním mixeru/granulátoru, provádějícím jak míchání, tak i řezání. Vysokorychlostní mixer/granulátor známý také jako vysokorychlostní mixer/zahušťovač, může být vsádkovým přístrojem, jako Fukae (TM, zapsaná značka) FS, nebo nepřetržitě pracujícím přístrojem, jako Lödige (zapsaná značka) Recycler CB30.

Vhodné postupy jsou popsány například v EP 544 492A, EP 420 317A a EP 506 184A (Unilever).

Obecně jsou anorganické buildery a ostatní anorganické látky (například zeolit, uhličitan sodný) granulovány se smáčedly, které působí jako pojiva a granulární a aglomerační činidla. V tomto kroku se začleňuje sůl kyseliny citronové. Mýdlo mastné kyseliny může být připravováno in situ (na místě) neutralizací s roztokem hydroxidu sodného během procesů mísení a granulování.

Sůl kyseliny citronové může být začleňována ve formě prášku či granulí. Kromě toho může být začleňována ve formě dobře promíchané směsi se smáčedlem a lépe s neiontovým smáčedlem.

Mastná kyselina může být také přidávána ve formě předběžné směsi (premixu) se smáčedlem, a s výhodou s neiontovým smáčedlem.

Mísení a granulace se s výhodou provádí při teplotě nejméně 25 °C.

5

Jakékoli volitelné přísady, jak byly dříve uvedeny, mohou být začleněny ve kterémkoli vhodném kroku postupu.

10

Jak bylo uvedeno, upřednostňované prostředky podle vynálezu obsahují PAS a ethoxylované neiontové smáčedlo. Přítomný PAS může být v okamžiku dávkování do vysokorychlostního mixeru/granulátoru už neutralizovaný, tedy ve formě sole, anebo může být přidáván v kyselé formě a neutralizován na místě. Pokud je to žádoucí, mohou být PAS a neiontové smáčedlo přidávány ve formě kapalné homogenní směsi, jak je popsáno v EP 265 203A a EP 507 402A (Unilever).

15

EP 420 317A a EP 506 184A (Unilever) předkládají rozdílné postupy, při nichž je kyselina primárního alkylsulfátu (PAS), která je kapalinou, smíchávána a ponechána reagovat s pevným anorganickým alkalickým materiálem, jako je uhličitán sodný, v nepřetržitě pracujícím vysokorychlostním mixeru. Výsledné granule nebo "přídavek" se pak dávkuje do jiného vysokorychlostního mixeru spolu s neiontovými smáčedly a pevnými přísadami. Veškeré tyto postupy jsou vhodné k výrobě prostředků podle vynálezu.

20

V souhlasu s výrobní praxí u normálních pracích prášků se bělicí činidla (bělidla, prekurzory bělidel, stabilizátory bělidel), proteolytické a lipolytické enzymy, odstraňovače barevných skvrn, parfémy a granule kontrolující pění nejvýhodněji dodávají (dovažují) k základnímu prášku poté, co opustil vysokorychlostní mixer/granulátor.

25

Pokud je to žádoucí, může být mezi dovažovanými přísadami přidavý citrát. Jak bylo uvedeno, bude mít obecně větší velikost částic než citrát, začleněný v základním prášku.

30

Vlastnosti prášku

Prací prášky ve formě částic podle vynálezu mají objemové hustoty nejméně 650 g/l, lépe nejméně 770 g/l a nejlépe alespoň 800 g/l.

35

Jak bylo uvedeno, poréznost prášku je typicky nízká, prázdný (dutý) objem s výhodou nepřesahuje 10 % a lépe nepřesahuje 5 %. Prášky, které jsou přímými produkty postupů rozprašovacího sušení, tak nízké hodnoty nevykazují.

40

Obsah jemných složek, to znamená částic menších než 180 µm, s výhodou nepřesahuje 10 hmotnostních % a lépe nepřesahuje 5 hmotnostních %.

Příklady provedení vynálezu

45

Vynález je dále doložen následujícími příklady, na které se neomezuje. Díly a procentní údaje, uvedené v příkladech, se vztahují, pokud není uvedeno jinak, k hmotnosti.

50

Příklady 1 až 4, srovnávací příklady A a B

Prací prášky o vysoké objemové hustotě byly připraveny se složením, které je uvedeno v tabulkách 1 a 2.

5 Základní prášky byly připraveny za použití nepřetržitě pracujícího vysokorychlostního mixeru/granulátoru a další přísady byly dodávány (dovažovány) tak, jak je uvedeno. Dihydrát citrátu sodného o Rosinově Rammlerově velikosti částic 150 μm byl začleňován přímým dávko-

Během zpracovávání ve vysokorychlostním mixeru/granulátoru zůstával prostředek ve formě oddělených granulí.

10 Později dodávaný (dovažovaný) dihydrát citrátu sodného měl Rosinovu Rammlerovu velikost částic 834 μm .

Příklady 1 až 4 (Tabulka 1) byly v souladu s vynálezem. Veškerý obsažený citrát byl v základním prášku; příklady 1 a 2 obsahovaly také citrát dovažovaný (dodávaný).

15 Srovnávací příklad A byl kontrolním přípravkem bez obsahu citrátu, ale se stejnými (dalšími) dovažovanými přísadami.

20 Srovnávací příklad B obsahoval vysokou hladinu dovažovaného citrátu, ale žádný citrát v základním prášku.

Uvolňování do pracího roztoku a charakteristiky rozptylu a rozpouštění byly stanoveny pomocí tří různých testů.

25 Test 1: Klecový test

Uvolňovací charakteristiky prášků byly srovnávány za použití modelového systému, který napodobuje uvolňování prášku v automatické pračce, za méně příznivých podmínek (nízké teplotě, minimálním míchání) než jsou ty, se kterými se běžně počítá při opravdovém praní.

30 K tomuto testu byla použita válcovitá nádoba o průměru 4 cm a výšce 7 cm, vyrobená z nerezové sítky o velikosti pórů 600 mikrometrů, která měla svrchní uzávěr vyrobený z Teflonu a spodní uzávěr z výše popsané sítky. Do svrchního uzávěru byla vložena 30 cm kovová tyčinka jako držadlo a toto držadlo bylo připevněno k míchacímu raménku, umístěnému nad 1 litrem vody o teplotě 20 °C v otevřeném zásobníku. Pomocí tohoto míchacího zařízení mohla být válcovitá nádoba, udržovaná při náklonu 45 stupňů, rotačně otáčena po kružnici o poloměru 10 cm po dobu 2 sekund a ponechávána v klidu po další 2 sekundy, než byl zahájen další cyklus rotačního pohybu a klidové fáze.

40 50 g práškovitého vzorku bylo vloženo do válcovité nádoby, která byla poté uzavřena. Nádoba byla připevněna na míchací raménko, které pak bylo sklopeno do takové polohy, že se vršek válcovité nádoby nacházel právě pod povrchem vody. Po 10 sekundách prodlevy zařízení provedlo 15 cyklů rotačního pohybu a klidové fáze.

45 Válcovitá nádoba a držadlo byly vyndány z vody a nádoba byla uvolněna z držadla. Voda s povrchu byla opatrně slita a jakýkoli zbytek prášku byl přenesen do předem odváženého zásobníku a sušen po 24 hodin při teplotě 100 °C. Poté byla spočítána hmotnost suchého zbytku v procentech vzhledem k výchozí hmotnosti prášku (50 g).

50 Test 2: Test dávkovacího zařízení

Uvolňovací charakteristiky prášků byly rovněž srovnávány za použití modelového systému, který napodoboval uvolňování prášku v automatické pračce z typu ohebného dávkovacího zařízení,

dodávaného spolu s práškem Lever s Persil (TM) Micro System ve Velké Británii: kulovitého zásobníku z ohebného plastického materiálu o průměru přibližně 4 cm a s otevřeným vrškem o průměru přibližně 3 cm.

- 5 V tomto testu bylo dávkovací zařízení připevněno ve svislé poloze (otvorem vzhůru) k míchacímu raménku, umístěnému nad vodou. Pomocí tohoto přístroje mohlo být zařízením pohybováno svisle nahoru a dolů v rozmezí 30 cm, přičemž během nejnižších 5 cm své dráhy bylo pod vodou. Každá cesta nahoru či dolů trvala 2 sekundy, zařízení bylo ponecháno 5 cm pod vodou po 4 sekundy v nejnižší poloze a v nejvyšší poloze bylo otočeno o 100° a ponecháno ve
10 výsledné dosažené orientaci po 2 sekundy před opětovným sestupem. Použito bylo 5 litrů vody o teplotě 20 °C.

- Předem odvážený vzorek prášku byl vložen do zařízení, které se nalézalo v nejvyšší poloze a poté bylo zařízení ponecháno pracovat po 6 cyklů a bylo zastaveno v okamžiku, kdy se opět
15 nalézalo v nejvyšší poloze. Voda byla opatrně slita s povrchu a všechny zbytky prášku byly převedeny do předem odváženého zásobníku. Zásobník byl poté 24 hodin vysoušen při teplotě 100 °C a hmotnost vysušeného zbytku byla spočítána v procentech vzhledem k výchozí hmotnosti prášku.

- 20 Test 3: Testování černého povlaku na polštář

Ke stanovení rozsahu ukládání nerozpustných zbytků na prané předměty bylo použito také testování pračky. Použitou pračkou byla automatická pračka s předním plněním Siemens SiwamatTM Plus 3700.

- 25 100 gramová dávka prášku byla umístěna do ohebného dávkovacího zařízení, jaké bylo popsáno dříve. Dávkovací zařízení bylo vloženo dovnitř černého bavlněného povlaku na polštář o rozměrech 30 cm × 60 cm, přičemž se dbalo na to, aby bylo umístěno svisle a poté byl povlak uzavřen zdrhovadlem. Polštářový povlak, obsahující (stojící) dávkovací zařízení byl pak v bubnu
30 pračky umístěn navrch 3,5 kilogramové suché bavlněné náplně, určené k praní.

- Pračka pracovala v "cyklu s velkým výkonem" při teplotě praní 40 °C, za použití vody o tvrdosti 15 francouzských stupňů, tj. 1,5 mmol.l⁻¹M⁺⁺ a výstupní teploty 20 °C. Na konci pracovního cyklu byl povlak na polštář odebrán, otevřen, obrácen na rub a množství zbytku prášku na jeho
35 vnitřních površích bylo stanoveno vizuálním posouzením za použití systému hodnocení od 1 do 5: hodnocení 5 odpovídá zbytku přibližně 75 hmotnostních % prášku, zatímco 1 označuje, že nezůstal žádný zbytek. K posouzení každého povlaku a k určení hodnocení byla použita skupina 5 hodnotících. S každým práškem byl prací proces proveden desetkrát a z těchto deseti opakování bylo získáno průměrné hodnocení.

- 40 Tabulka 3 ukazuje vlastnosti prášku a uvolňovací charakteristiky prášku. Přínos citrátu, zahrnutého do základního prášku, při uvolňování a rozpouštění je zřejmý.

Tabulka 1: Prostředky podle vynálezu

Příklad	1	2	3	4	
<u>Základ</u>					
5	kokosový PAS	14,68	14,70	18,82	18,82
	neiontové 7EO	3,22	3,22	4,12	4,12
	smáčedlo neiontové 3EO	4,07	4,08	5,22	5,22
	smáčedlo zeolit MAP	16,29	19,85	20,88	25,42
	uhličitan sodný	2,57	2,57	3,30	3,30
10	citrát sodný	7,98	4,02	10,24	5,15
	SCMC	0,54	0,54	0,69	0,69
	vlhkost	4,23	4,61	5,43	5,91
	celkem	53,58	53,58	68,70	68,70
15	<u>Dovažované</u>				
	citrát sodný (dih.)	15,12	15,12	-	-
	peruhličitan sodný	16,85	16,85	16,85	16,85
	granule TAED	3,75	3,75	3,75	3,75
	granule katalyzátoru	1,27	1,27	1,27	1,27
20	křemičitan sodný	3,67	3,67	3,67	3,67
	protipěnové/fluorescenční činidlo	3,00	3,00	3,00	3,00
	EDTMP (Dequest 2047)	0,37	0,37	0,37	0,37
	enzymy	1,75	1,75	1,75	1,75
	parfém	0,65	0,65	0,65	0,65
25		100,00	100,00	100,00	100,00

Tabulka 2: srovnávací přípravky

30	Srovnávací příklad	A	B
<u>Základní prášek</u>			
	kokosový PAS	6,79	6,92
	neiontové smáčedlo 7EO	6,69	6,82
	neiontové smáčedlo 3EO	8,49	8,65
35	zeolit MAP	36,47	37,16
	uhličitan sodný	1,19	1,21
	mýdlo mastné kyseliny	2,25	2,30
	citrát sodný	-	-
	SCMC	0,68	0,69
40	vlhkost	6,13	6,25
	celkem	68,69	70,00

Tabulka 2 (pokračování)

Srovnávací příklad		A	B
<u>Dovažované</u>			
5	citrát sodný (dih.)	-	23,62
	peruhličitan sodný	16,85	-
	granule TAED	3,75	-
	granule katalyzátoru	1,27	-
	křemičitan sodný	3,67	-
10	protipěnové/fluorescenční činidlo	3,00	3,00
	EDTMP (Dequest 2047)	0,37	1,43
	enzymy	1,75	1,63
	parfém	0,65	0,45
		100,00	100,13

15

Tabulka 3: vlastnosti

Příklad		A	B	1	2	3	4
20	<u>Vlastnosti prášku</u>						
	objem. hustota (g/l)	890	900	870	880	890	880
	prům. velikost částic (μm)	570	580	565	590	590	575
	hmotn. % jemných složek	5,5	3,0	2,3	4,5	4,0	3,8
25	<u>Vlastnosti při uvolňování</u>						
	test 1 (hmotn. % zbytku)	58	65	33	37	18	23
	test 2 (hmotn. % zbytku)	11	12	0	0	0	0
	test 3 (hodnocení 1 - 5)	1,0	1,8	0,3	0,2	0,4	0,5

30

Příklady 5 a 6

Tyto příklady popisují přípravu pracích prášků podle předkládaného vynálezu za použití dobře promísené směsi citrátu a neiontového smáčedla.

35

K následujícím přípravkům byl připraven základní detergentní prášek a dovažované přísady k výrobě dvou plně formulovaných produktů, příkladů 5 a 6.

		základ	Příklad 5	Příklad 6
40	kokosový PAS	9,2	5,95	6,44
	neiontové 7EO	9,1	5,89	6,37
	smáčedlo neiontové 3EO	11,2	7,24	7,84
	smáčedlo zeolit MAP	56,3	36,41	39,41
	uhličitan sodný	1,8	1,16	1,26
45	mýdlo mastné kyseliny	3,3	2,13	2,31
	citrát sodný	7,4	4,79	5,18
	vlhkost, sole	1,7	1,10	1,19
	celkem základ	100,00	64,68	70,00

	základ	Příklad 5	Příklad 6
<u>Dovažované</u>			
	povlečený peruhličitan	20,50	-
	granule TAED	4,75	-
5	granule Mn katalyzátoru	2,40	-
	EDTMP (Dequest 2047)	0,37	1,43
	dikřemičitan sodný (80 %)	2,10	-
	citrát sodný (dih.)	-	23,47
	protipěnové/fluorescenční činidlo	3,00	-
10	enzymy	1,75	1,50
	parfém	0,45	0,45

15 Citrát sodný, začleněný v základu, byl jemně dělený, o Rosinově Rammlerově průměru částice 377 μm ($n = 2,53$). Citrát byl předem smísen s neiontovým smáčedlem o 6,5 ethoxylových jednotkách (45 hmotnostních % citrátu, 55 hmotnostních % neiontového smáčedla) k vytvoření rozptylu, který byl za stálého míchání udržován při teplotě přibližně 50 °C.

20 Základní prášek byl připravován nepřetržitým postupem za použití vysokorychlostního mixeru/granulátoru Lödige (TM, zapsaná značka) CB30 Recycler. Do Recycleru byly dodávány následující přísady:

- zeolit MAP
- doplněk PAS/zeolit MAP/uhličitan sodný
- 25 - předběžná směs (premix) citrátu sodného (45 hmotn. %) a neiontového smáčedla o 6,5 EO (55 hmotn. %)
- předběžná směs mastné kyseliny (20,19 hmotn. %) a smáčedla o 3 EO (79,81 hmotn. %)
- roztok hydroxidu sodného

30 Po smísení a granulaci byl produkt převeden do středněrychlostního mixeru/granulátoru Lödige (TM) KM300 Ploughshare a byl pak sušen ve fluidním loži a prosíván k odstranění částic větších než 1500 μm a menších než 250 μm .

Základ měl Rosinovu Rammlerovu velikost částic 635 μm ($n = 2,96$).

35 Písady byly dováženy (dodány), jak je znázorněno v předcházející tabulce, k poskytnutí bělicího přípravku (Příklad 5) a nebělicího přípravku (Příklad 6). Jejich vlastnosti jsou uvedeny v následující tabulce.

	Příklad 5	Příklad 6	
40	<u>Vlastnosti prášku</u>		
	objem. hustota (g/l)	855	903
	prům. velikost částic (μm)	666	594
	dynamická rychlost toku (ml/s)	162	154
	hmotn. % jemných složek	3,3	3,1
45	<u>Vlastnosti při uvolňování</u>		
	test 1 (hmotn. % zbytku)	23,7	30,8
	test 2 (hmotn. % zbytku)	0	0

Příklady 7 a 8, srovnávací příklady C a D

- 5 Tento pokus srovnává dva prášky podle předkládaného vynálezu (Příklady 7 a 8), obsahující v základu jemně dělený citrát sodný, s práškem, který vynálezu neodpovídá (srovnávací příklad C), obsahujícím v základu stejné množství citrátu o větší velikosti částic, a s kontrolou (srovnávací příklad D), která citrát neobsahuje. Množství citrátu sodného v příkladech 7, 8 a C činilo 6 hmotnostních % základního prášku, nebo 3,73 hmotnostního % celého produktu.

10 K následujícím přípravkům byly připraveny detergentní základní prášky a přísady byly dováženy k přípravě čtyř plně formulovaných produktů. Uváděné velikosti částic citrátu sodného jsou Rosinovy Rammlerovy průměry.

15		7	8	C	D
	kokosový PAS	5,40	5,40	5,40	5,54
	neiontové 7EO	7,80	7,80	7,80	7,53
	smáčedlo neiontové 3EO	5,20	5,20	5,20	5,01
	smáčedlo zeolit MAP	35,56	35,56	35,56	38,35
20	uhličitan sodný	1,08	1,08	1,08	1,10
	mýdlo mastné kyseliny	1,92	1,92	1,92	1,95
	citrát sodný <150 µm	3,73	-	-	-
	citrát sodný 415 µm	-	3,73	-	-
	citrát sodný 824 4m2m	-	-	3,73	-
25	vlhkost, sole do	62,11	62,11	62,11	62,11
<u>Dovážované</u>					
	protipěnové/fluorescenční činidlo	3,50	3,50	3,50	3,50
	uhličitan sodný	2,03	2,03	2,03	2,03
30	peruhličitan sodný	20,50	20,50	20,50	20,50
	granule TAED	9,25	9,25	9,25	9,25
	enzymy	1,42	1,42	1,42	1,42
	menší složky do	100,00	100,00	100,00	100,00

- 35 Základní prášky byly připraveny nepřetržitým postupem za použití vysokorychlostního mixeru/granulátoru Lödige (TM) CB30 Recycler. Do Recycleru byly dodávány následující přísady:

- zeolit MAP
- 40 - doplněk PAS/zeolit MAP/uhličitan sodný
- předběžná směs (premix) mastné kyseliny a neiontového smáčedla
- roztok hydroxidu sodného
- prášek dihydrátu citrátu sodného o odpovídající velikosti částic (kromě srovnávacího příkladu D)
- 45 - neiontová smáčedla

Po smíchání a granulaci byly základní prášky převedeny do středněrychlostního mixeru/granulátoru Lödige (TM) KM300 Ploughshare a poté byly ochlazeny ve fluidním loži a prosívány k odstranění částic větších než 1500 µm a menších než 250 µm. K poskytnutí plných přípravků
50 byly dováženy přísady, uváděné v předcházející tabulce.

Vlastnosti základních prášků jsou uvedeny v následující tabulce:

Vlastnosti prášku	7	8	C	D
objem. hustota (g/l)	830	848	853	880
prům. velikost částic (μm)	871	637	854	600
dynamická rychlost toku (ml/s)	161	150	160	150
hmotn. % jemných složek	0,7	7,6	1,5	5,0

Vlastnosti při uvolňování

Ke stanovení rozsahu usazování zbytků na prané předměty byl použit jiný test pračky než u předchozích příkladů. Bylo použito následujících podmínek praní:

pračka: předem plněná automatická pračka Siwamat (zapsaná značka, TM) 3803
 teplota: 40 °C prací cyklus pro vlnu s nasáváním vody při 20 °C
 voda: z vodovodního kohoutku, tvrdost 15°franc. (tj. 1,5 mmol.l⁻¹ M⁺⁺)
 náplň: 1 kg čisté náplně

Metodika testu byla následovná. Dávky prášku o hmotnosti 10 gramů byly umístěny do sáčků z relativně černé bavlny (135 g/m²) se saténovou vazbou, majících rozměry 10 × 10 cm, které byly uzavřeny sešitím svorkami. Pro každé praní bylo až 10 takových sáčků připevněno na osušku, tvořící část prané náplně. Na konci pracího cyklu byly sáčky odstraněny, otevřeny a vysoušeny nejméně 15 minut na suché osušce. Skupina tří hodnotících pak určila hodnocení úrovně zbytků prášku, zůstávajících na vnitřním povrchu sáčků vizuálním srovnáním se sadou standardních kontrolních vzorků podle následujícího systému hodnocení:

žádné zbytky	0
velmi slabé zbytky (jednotlivé částečky)	0,5
slabé zbytky (malé chomáčky)	1,0
malé zbytky (širší chomáčky)	1,5
mírné zbytky	2,0
významné zbytky	2,5
velké zbytky	3,0
značně velké zbytky	>3,0

Hodnocení 1,5 je považováno za horní mez přijatelnosti.

Pro každý vzorek prášku bylo použito 6 sáčků a praní ve třech oddělených běžích. Hodnocení byla průměrována ze 6 opakování. Výsledky jsou následovné:

	7	8	C	D
hodnocení zbytku	0,6	0,5	1,0	1,5

Tyto výsledky ukazují zásadní účinek velikosti částic citrátu na charakteristiky rozpouštění.

Příklady 9 a 10

Tyto výsledky ukazují, spolu s příkladem 8, že menší množství citrátu mohou rovněž poskytovat dobré výsledky.

K obecnému přípravku, uvedenému v příkladu 8, byly připraveny základní prášky, ovšem s různým množstvím citrátu o Rosinově Rammlerově průměru 415 μm (poměry ostatních přísad zůstaly stejné). Plně formované prášky byly podrobeny testu pračky, popsanému výše, a výsledky jsou následovné.

5

	8	9	10
citrát sodný, 415 μm (hmotn. % základního prášku)	6	4	2
(hmotn. % celého prostředku)	3,73	2,48	1,24
10 hodnocení zbytku	0,5	0,5	0,5

Tyto výsledky ukazují, že menší množství citrátu o malé velikosti částic v základu rovněž vykazuje vynikající chování při rozpouštění.

15

PATENTOVÉ NÁROKY

20

1. Prací prostředek ve formě částic s objemovou hustotou alespoň 650 g/l, který není produktem rozprašovacího způsobu sušení, přičemž prostředek se skládá z v podstatě homogenního granulárního základu a popřípadě dovažovaných přísad, obsahující:

25

(a) od 15 do 50 % hmotnostních systému organického smáčedla, zvoleného z aniontového smáčedla, neiontového smáčedla, mýdla a jejich směsí,

30

(b) od 20 do 70 % hmotnostních, vztaženo na bezvodé látky, hlinitokřemičitanového buildru alkalického kovu, zvoleného z amorfních hlinitokřemičitanů, zeolitu X, zeolitu A, zeolitu P s poměrem křemíku ku hliníku nepřesahujícím 1,33, tj. zeolitu MAP, a jejich směsí,

(c) od 0,5 do 40 % hmotnostních ve vodě rozpustné soli kyseliny citronové,

35

(d) podle volby další detergentní přísady do 100 % hmotnostních,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že alespoň 0,5 % hmotnostních, vztaženo na prostředek jako celek, soli kyseliny citronové (c) je ve v podstatě homogenním granulárním základu a že veškerá sůl kyseliny citronové (c), která je obsažena ve v podstatě homogenním granulárním základu, má Rosinovu Rammlerovu velikost částic menší než 800 μm .

40

2. Prací prostředek ve formě částic podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že soli kyseliny citronové (c) je dihydrát citrátu sodného.

45

3. Prací prostředek ve formě částic podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že hlinitokřemičitanem alkalického kovu (b) je zeolit P s poměrem křemíku ku hliníku nepřevyšujícím 1,33, tj. zeolit MAP.

50

4. Prací prostředek ve formě částic podle některého z nároků 1 až 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že systém organického smáčedla (a) obsahuje alespoň 5 % hmotnostních, vztaženo na prostředek jako celek, sulfátu primárního alkoholu.

5. Prací prostředek ve formě částic podle některého z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že systém organického smáčedla (a) se v zásadě skládá z:

(i) ethoxylovaného neiontového smáčedla, kterým je primární $C_8 - C_{18}$ alkohol o průměrném stupni ethoxylace v rozmezí od 2,5 do 8,0, a

(ii) popřípadě sulfátu primárního alkoholu.

6. Prací prostředek ve formě částic podle některého z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že jeho objemová hustota je alespoň 770 g/l.

7. Prací prostředek ve formě částic podle některého z nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že obsahuje 5 až 40 % hmotnostních soli kyseliny citronové (c), a že množství soli kyseliny citronové ve v podstatě homogenním granulárním základu, které má celé Rosinovu Rammlerovu velikost částic menší než 800 μm , je alespoň 3 % hmotnostní, vztaženo na prostředek jako celek.

8. Prací prostředek ve formě částic podle některého z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že veškerá sůl kyseliny citronové (c), začleněná do granulárního základu, má Rosinovu Rammlerovu velikost částic v rozmezí od 100 do 500 μm .

9. Prací prostředek ve formě částic podle některého z nároků 1 až 8, **vyznačující se tím**, že množství kyseliny citronové (c), začleněné do granulárního základu, je 1 až 15 % hmotnostních, vztaženo na prostředek jako celek.

10. Prací prostředek ve formě částic podle některého z nároků 1 až 9, **vyznačující se tím**, že systém organického smáčedla (a) obsahuje celkově alespoň 5 % hmotnostních ethoxylovaného neiontového smáčedla, vztaženo na prostředek jako celek.

11. Způsob výroby pracího prostředku ve formě částic o objemové hustotě alespoň 650 g/l, který zahrnuje krok mísení a granulace smáčedel, hlinitokřemičitanového builderu alkalického kovu, ve vodě rozpustné soli kyseliny citronové a popřípadě dalších detergentních přísad za vytvoření v podstatě homogenního granulárního základu, a případně dovážení dalších detergentních přísad za vytvoření konečného prostředku, obsahujícího:

(a) od 15 do 50 % hmotnostních systému organického smáčedla, zvoleného z aniontového smáčedla, neiontového smáčedla, mýdla a jejich směsí,

(b) od 20 do 70 % hmotnostních, vztaženo na bezvodé látky, hlinitokřemičitanového builderu alkalického kovu, zvoleného z amorfních hlinitokřemičitanů, zeolitu X, zeolitu A, zeolitu P s poměrem křemíku ku hliníku nepřesahujícím 1,33, tj. zeolitu MAP, a jejich směsí,

(c) od 0,5 do 40 % hmotnostních ve vodě rozpustné soli kyseliny citronové,

(d) podle volby další detergentní přísady do 100 % hmotnostních,

vyznačující se tím, že se mísí alespoň 0,5 % hmotnostních, vztaženo na prostředek jako celek, soli kyseliny citronové (c) ve v podstatě homogenním granulárním základu, přičemž sůl kyseliny citronové (c), která se přimíchává do v podstatě homogenního granulárního základu, má Rosinovu Rammlerovu velikost částic menší než 800 μm .

12. Způsob podle nároku 11, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že proces mísení a granulace pro přípravu v podstatě homogenního granulárního základu se provádí ve vysokorychlostním mixéru/granulátoru, který provádí jak míchání, tak i řezání.
- 5 13. Způsob podle některého z nároků 11 nebo 12, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že prací prostředek ve formě částic obsahuje 5 až 40 % hmotnostních soli kyseliny citronové (c), a že množství soli kyseliny citronové ve v podstatě homogenním granulárním základu, které má všechno Rosinovu Rammlerovu velikost částic méně než 800 μm , je alespoň 3 % hmotnostní, vztaženo na prostředek jako celek.
- 10 14. Způsob podle některého z nároků 11, 12 nebo 13, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že veškerá sůl kyseliny citronové (c), začleněná do v podstatě homogenního granulárního základu, má Rosinovu Rammlerovu velikost částic v rozmezí od 100 do 500 μm .
- 15 15. Způsob podle některého z nároků 11 až 14, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že v průběhu mísení a granulace je směs ve formě oddělených částic.
- 20 16. Způsob podle některého z nároků 11 až 15, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že proces mísení a granulace pro přípravu v podstatě homogenního granulárního základu se provádí při teplotě alespoň 25 °C.
- 25 17. Způsob podle některého z nároků 11 až 16, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že sůl kyseliny citronové (c) se začleňuje do granulárního základu jako dobře promísená směs s ethoxylovaným neiontovým smáčedlem.
- 30 18. Použití soli kyseliny citronové o Rosinově Rammlerově velikosti částic menší než 800 μm pro zlepšení rozpouštění pracího prostředku ve formě částic s objemovou hustotou alespoň 650 g/l, který obsahuje v podstatě homogenní granulární detergentní základ, který není produktem rozprašovacího způsobu sušení, přičemž prostředek obsahuje:
- 35 (a) od 15 do 50 % hmotnostních systému organického smáčedla, zvoleného z aniontového smáčedla, neiontového smáčedla, mýdla a jejich směsí,
- (b) od 20 do 70 % hmotnostních, vztaženo na bezvodé látky, hlinitokřemičitanového builderu alkalického kovu, zvoleného z amorfních hlinitokřemičitanů, zeolitu X, zeolitu A, zeolitu P s poměrem křemíku ku hliníku nepřesahujícím 1,33, tj. zeolitu MAP, a jejich směsí,
- (c) od 0,5 do 40 % hmotnostních ve vodě rozpustné soli kyseliny citronové,
- 40 (d) podle volby další detergentní přísady do 100 % hmotnostních,
- v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se začlení alespoň 0,5 % hmotnostních, vztaženo na prostředek jako celek, soli kyseliny citronové (c) s Rosinovou Rammlerovou velikostí částic menší než 800 μm do v podstatě homogenního granulárního základu.
- 45 19. Použití kyseliny citronové podle nároku 18, přičemž prací prostředek obsahuje od 5 do 40 % hmotnostních soli kyseliny citronové (c) a množství soli kyseliny citronové ve v podstatě homogenním granulárním základu, celé vykazující Rosinovu Rammlerovu velikost částic menší než 800 μm , je alespoň 3 % hmotnostní, vztaženo na prostředek jako celek.
- 50

Konec dokumentu
