



(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(21) A bejelentés ügyszáma: P 95 03764
(22) A bejelentés napja: 1994. 07. 23.
(30) Elsőbbségi adatok:
9317180.9 1993. 08. 18. GB
(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/EP 94/02455
(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 95/05445

(40) A közzététel napja: 1996. 10. 28.
(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1999. 03. 01.

(11) Lajstromszám:

215 712 B

(51) Int. Cl.⁶

C 11 D 3/12
C 11 D 3/39
C 11 D 17/06
C 01 B 39/28

(72) Feltalálók:

Chapple, Andrew Paul, Wrexham, Clwyd (GB)
Joyeux, Christophe, Rotterdam (NL)
Knight, Peter Cory, South Wirral, Cheshire (GB)
van Lare, Cornelis Elisabeth Johannes,
Vlaardingen (NL)

(73) Szabadalmas:

UNILEVER NV., Rotterdam (NL)

(74) Képviselő:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,
Budapest

(54) **Zeolítot tartalmazó szemcsés mosószer, valamint eljárás előállítására**

KIVONAT

A találmány szerinti eljárás szemcsés mosószer előállítására szolgál, ahol zeolítot, szerves felületaktív anyagokat és egyéb mosószer-alkotórészeket nagy sebességű keverő/granuláló berendezésben keverve és granulálva, ömlesztett állapotban legalább 600 g/l sűrűségű homogén, szemcsés mosószer alapkompozíciót kapnak. Az eljárás során legfeljebb 15 tömeg% (800 °C hőmér-

sékleten eltávolítható) nedvességtartalmú zeolítot használnak, és az így kapott homogén, szemcsés mosószer alapkompozícióval légköri nyomáson 20 °C hőmérsékleten egyensúlyban lévő levegő relatív nedvességtartalmát legfeljebb 30%-on tartják.

A találmány tárgyköréhez tartozik a fenti eljárással előállított termék is.

A találmány zeolitot tartalmazó szemcsés mosószerre vonatkozik, amely nedvességre érzékeny alkotórészek, így persó fehérítőszer javított tárolási stabilitását biztosítja.

A kristályos alumínium-szilikátok (zeolitok) azon képessége, hogy vizes oldatból kalciumionokat megkötnek, ahhoz vezetett, hogy ismert módon mosószerek alkotórészeként használt foszfátokat helyettesítik. Zeolitot tartalmazó szemcsés mosószerek a technika állásából széles körben ismertek (GB 1 473 201), Európa, Japán és az USA számos részén kereskedelmi forgalomban vannak. Mosószerekhez előnyösen általában A típusú zeolitot használnak, amelynek az az előnye, hogy a maximálisan lehetséges alumínium:szilícium arány – vagy az elméletileg lehetséges minimális 1,0 értékű szilícium:alumínium arány – jellemzi, így vizes oldatból kalciumion-feltevő képessége eredendően nagyobb, mint az X és P típusú zeolitoké, amelyek általában kisebb arányban tartalmaznak alumíniumot (vagyis amelyekben a szilícium:alumínium arány nagyobb).

A zeolitok viszonylag nagy mennyiségű viszonylag mozgékony vizet tartalmaznak. Az A típusú zeolit egyensúlyi állapotában 22 tömeg% hidrátvizet tartalmaz, amelynek egy része környezeti hőmérsékleten mozgékony. Zeolitok bevitele szemcsés mosószerekbe ezért nedvességre érzékeny alkotórészek – különösen peroxi fehérítővegyületek – tárolási stabilitásának hiánya miatt nehézségekhez vezetett.

Az egyik legérzékenyebb fehérítőszer a nátrium-perkarbonát, amelyet az utóbbi időben a stabilabb nátrium-perborát-tetrahidrát és -monohidrát majdnem teljesen helyettesített, amely azonban a bórsókkal kapcsolatos környezetvédelmi szempontok miatt ismét előnyben részesül. A nátrium-perkarbonát hatásos, vízzoldható, kedvező tömegviszonyok mellett hidrogén-peroxidot leadó fehérítőszer, amely hasznos terméket (nátrium-karbonátot) hagy vissza a fehérítést szolgáló reakció lejárta után.

A típusú zeolitot és nátrium-perkarbonátot tartalmazó szemcsés mosószereket ismertet a DE 2 656 009A, a tárolási stabilitást azonban nem tárgyalja. A GB 2 013 259A szerint a nátrium-perkarbonát zeolit jelenlétében fellépő instabilitása okozta nehézséget amorf vagy részlegesen kristályos (0–75%-os kristályosodási fokú) alumínium-szilikát vagy részleges ioncsere következtében kalcium- vagy magnéziumionokat tartalmazó anyag használatával oldják meg.

Egy másik, figyelmet érdemlő megoldás szerint a nátrium-perkarbonátot bevonás vagy kapszulázás, így nátrium-metaborátot és nátrium-szilikátot tartalmazó bevonat útján védik (GB 2 123 044B). Az ilyen eljárások azonban bonyolultak lehetnek, és jelentősen növelik az anyag önköltségét.

A WO 92 06163A ömlesztett állapotban nagy sűrűségű, szemcsés mosószereket ismertet, amelyeket úgy állítanak elő, hogy nátrium-perkarbonát fehérítőszert szárazon kevernek egy (szemcsés, porlasztásos szárítással előállított por vagy porkeverék) „többkomponensű alkotórészszel”, amely felületaktív anyagokat, detergensalkotókat és egyéb komponenseket tartalmaz,

amelynek vas-, mangán- és réztartalma csekély, egyensúlyi relatív nedvességtartalma pedig 32 °C hőmérsékleten kisebb, mint 30%. A kis nehézfém-tartalom és a kis nedvességtartalom (csekély relatív nedvesség) együttesen olyan készítményekhez vezet, amelyekben a nátrium-perkarbonát védelem nélkül is elfogadható stabilitást mutat, bár előnyösebbnek tartják a bevont perkarbonátot.

Az EP 384 070A új P típusú (maximális mennyiségű alumíniumot tartalmazó P típusú zeolitot vagy MAP típusú zeolitot) ismertet, amelyben a szilícium:alumínium atomarány különösen alacsony (legfeljebb 1,33, előnyösen legfeljebb 1,15), amely hatásosabb detergensalkotó, mint az A típusú zeolit. Az EP 522 726A szerint nátrium-perkarbonátot tartalmazó mosószerekben az A típusú zeolit helyettesítése MAP típusú zeolittal jelentősen javítja a perkarbonát tárolási stabilitását még akkor is, ha a MAP típusú zeolit egyensúlyi nedvességtartalma (19 tömeg%) csekély mértékben eltér a 4A típusú zeolitétól.

A nátrium-perkarbonátot és egyéb persó fehérítőszereket szokásosan a gyártás egy késői szakaszában vizik be porlasztásos szárítással vagy tornyot nem alkalmazó eljárással előállított szemcsés alapporral szárazon elkeverve. Az alappor mindig tartalmaz vizet, ami potenciális lehetőséget jelent a hozzáadott fehérítőső destabilizálására.

A porlasztásos szárítás szükségképpen nagy mennyiségű vizet magában foglaló eljárás. A tornyot nem alkalmazó keverési és granulálási eljárások egyre inkább elterjednek, különösen az ömlesztett állapotban nagy, így legalább 600 g/l sűrűségű szemcsés mosószerek előállítására. Nagy sebességű keverőberendezéseket alkalmazó granulálási eljárásokat ismertet többek között EP 340 013A, EP 367 339A, EP 390 351A és EP 420 317A. Tornyot nem alkalmazó eljárás esetén a víztartalom sokkal kisebb értéken tartható, mint porlasztásos szárításnál, azonban bizonyos mennyiségű víz így is elkerülhetetlenül bekerül a felületaktív nyersanyagok részeként. Tornyot nem alkalmazó eljárással előállított por relatív nedvességtartalma rendszerint legalább 45%.

Az előzőekben tárgyalt különböző fejlesztések ellenére igény mutatkozik zeolit alapú porok legfeljebb 30% relatív nedvességtartalomig történő szárítására – többek között örvényágyas eljárással – a vízre érzékeny fehérítő alkotórészek hozzáadása előtt. Az örvényágyas szárítás azonban energiaigényes, és további műveleti lépések szükségessége növeli a gyártási eljárás költségeit és bonyolultságát.

A találmány azon a felismerésen alapszik, hogy ez a szárítási művelet elhagyható, ha a fehérítőszer hozzáadása előtt az alappor előállítására az egyensúlyi értéknél lényegesen kisebb nedvességtartalomig előszárított zeolitot használunk. A zeolit ismételt vízfelvétele nem játszódik le jelentős mértékben az alappor előállítása során, és teljesen hidratált zeolitról örvényágyas eljárással szárított porok használata esetén megfigyelhető fehérítőszer-stabilitással összehasonlítható mértékű stabilitást tapasztalunk.

Különös előny származik kis nedvességtartalmú MAP típusú zeolit használatából, amely a tapasztalatok szerint könnyebben szárítható, mint az A típusú zeolit, és amely az A típusú zeolithoz viszonyítva nedves környezetből sokkal lassabban vesz fel ismét vizet. Szárított MAP típusú zeolit ezért könnyebben kezelhető nedves környezetben anélkül, hogy hátrányos következményekkel járó mennyiségű vizet venne fel.

Az US 4 391 727 víztelenített – jellemzően 1–2 tömeg% nedvességtartalmú – zeolitok használatát ismerteti szárítószerként nátrium-perborát-tetrahidrátot tartalmazó szemcsés mosószeres összetapadásának megakadályozására. A fenti szabadalmi leírás szerint az előzőleg előállított (előnyösen porlasztással szárított) granulátumokhoz mindig kevernek szárított zeolitot, jöllehet a granulátumok maguk is tartalmazhatnak bizonyos mennyiségű zeolitot. A hozzákevert víztelenített zeolit a többi alkotórésztől nedvességet vesz fel, ami egyébként összetapadást okozna.

A fentiek alapján a találmány eljárás szemcsés mosószer előállítására, ahol zeolitot, szerves felületaktív anyagokat és egyéb mosószer-alkotórészeket nagy sebességű keverő/granuláló berendezésben keverve és granulálva ömlesztett állapotban legalább 600 g/l sűrűségű homogén, szemcsés mosószer alapkompozíciót kapunk. Az eljárás során legfeljebb 15 tömeg% (800 °C hőmérsékleten eltávolítható) nedvességtartalmú zeolitot használunk, és az így kapott homogén, szemcsés mosószer alapkompozícióval légköri nyomáson 20 °C hőmérsékleten egyensúlyban lévő relatív nedvességtartalmát legfeljebb 30%-on tartjuk.

A találmány tovább legfeljebb 1,33:1 szilícium:alumínium atomarányú P típusú zeolit (MAP típusú zeolit), amelynek (800 °C hőmérsékleten eltávolítható) nedvességtartalma legfeljebb 15 tömeg%, előnyösen 5–15 tömeg%, még előnyösebben 5–13 tömeg%.

A találmány szerinti szemcsés mosószert tornyot nem alkalmazó eljárásban állítjuk elő, amelynek egyik lépésében az egyensúlyi nedvességtartalomnál kevesebb nedvességet tartalmazó zeolitot szerves felületaktív anyagokkal és egyéb alkotórészekkel keverünk és granulálunk. Ez az eljárás lehetővé teszi kis relatív nedvességtartalmú készítmények előállítását tornyot nem alkalmazó granulálás útján anélkül, hogy szükség lenne ezt követő szárítási eljárásra, így megnövelt hőmérsékleten lefolytatott örvényágyas szárításra.

A találmány szerinti készítmények relatív nedvességtartalma légköri nyomáson és 20 °C hőmérsékleten nem haladja meg a 30%-ot. A leírásban a „relatív nedvességtartalom” kifejezésen a készítménnyel egyensúlyban lévő levegő relatív nedvességtartalmát értjük; az a szilárd anyagban lévő víz aktivitásának közvetett mérésére szolgál. A relatív nedvességtartalom a levegőben lévő víz aktuális koncentrációjának (kg víz/kg levegő) az adott hőmérsékleten és nyomáson érvényes maximális koncentrációhoz viszonyított aránya, amit a telített levegőre vonatkozó érték%-ában fejezünk ki. Szilárd anyag esetén a szilárd anyagban lévő víz és a környező légkör között létesítünk egyensúlyt, és a megállapított

relatív nedvességtartalom adott hőmérsékleten és nyomáson jellemző a szilárd anyagra.

A leírásban közölt relatív nedvességtartalom értékei légköri nyomásra és 20 °C hőmérsékletre vannak normálva.

A találmány szerinti előnyös készítmények relatív nedvességtartalma legfeljebb 25%, különösen előnyös készítmények relatív nedvességtartalma legfeljebb 20%.

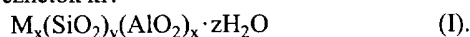
Feltéve, hogy nedvességre érzékeny alkotórészek elfogadható tárolási stabilitása érdekében alacsony relatív nedvességtartalmú készítmények kívánatosak, előszárított zeolit használatának különböző előnyei vannak a teljes alappor utólagos szárításával szemben. Az alappor általában legfeljebb 50 tömeg%-át kitevő egyetlen alkotórész szárítása kevesebb energiát igényel, mint a teljes készítmény szárítása. Egyéb alkotórészeket nem kell kitenni megnövelt hőmérséklet hatásának; szerves felületaktív anyagok a szárítási hőmérsékleten mozgékony folyadékokká válnak és a granulátum felületére migrálnak, ezáltal ragadóságot, agglomerációt okoznak, hátrányosan befolyásolják a por folyási tulajdonságait és akár az örvényágy eltörmölését is okozhatják. Ilyen esetben az örvényágyas eljárás sokkal szigorúbb követelményeket támaszt a szemcseméret-closzolás terén, mint az egyébként szükséges lenne.

A felületaktív anyagok nyersanyagai azonban általában jelentős mennyiségű vizet tartalmaznak, továbbá víz keletkezhet is az alappor előállítása során, ha felületaktív sav *in situ* semlegesítésére kerül sor. Az alapport olykor nedves környezetben állítják elő. Ezért azt várhatnánk, hogy az előszárított zeolit olyan mértékben venne fel ismét vizet az alappor előállítása során, ami miatt alkalmazásának előnye elveszne. Meglepő módon nem ezt tapasztaltuk, különösen akkor, ha MAP típusú zeolitot használtunk zeolitként.

Nehézségekkel lehetne számolni magának a zeolitnak állandó és reprodukálható csekély nedvességtartalomig történő szárítása és a szárított zeolit – egyéb alkotórészekkel történő érintkezésig érvényesülő – stabilitása terén is. A gyakorlatban ezek a várt nehézségek sem léptek fel, a MAP típusú zeolit ilyen szempontból is különösen előnyös.

Kis nedvességtartalmú zeolit

Ioncserére hajlamos zeolitok az I általános képlettel fejezhetők ki:



A szilícium:alumínium atomarány (x:y) változhat, A és MAP típusú zeolitok esetén azonban megközelíti az elméleti maximum 1:1 értékét. A hidratvíz mennyisége is változhat.

A találmány értelmében használt zeolit nedvességtartalma kezdetben kisebb, mint az egyensúlyi nedvességtartalom, amely hidratált kristályos zeolitok esetén jellemzően a 18–22 tömeg% tartományban van. Ez a 800 °C hőmérsékleten eltávolítható teljes víztartalom.

A találmány egyik kiviteli alakjában alkalmazott zeolit A típusú zeolit, amelynek (800 °C hőmérsékleten eltávolítható) nedvességtartalma legfeljebb 15 tömeg%, előnyösen 10–15 tömeg%.

Az A típusú zeolit egyensúlyi víztartalma a hidratált zeolitra vonatkoztatva 22 tömeg%. Ez a nagyon magas 800 °C hőmérsékleten teljesen eltávolítható, ennek során vízmentes anyag marad vissza. A víztartalom mintegy 75%-a 135 °C hőmérsékleten eltávolítható, azaz 135 °C hőmérsékleten a zeolit elvileg 7 tömeg% nedvességtartalomig szárítható.

A találmány értelmében alkalmazható másik, különösen előnyös zeolit a MAP típusú zeolit. A MAP típusú zeolit (800 °C hőmérsékleten eltávolítható) nedvességtartalma előnyösen legfeljebb 13 tömeg%, még előnyösebben 5–13 tömeg%.

A MAP típusú zeolit egyensúlyi víztartalma a hidratált zeolitra vonatkoztatva 19 tömeg%, amelynek 135 °C hőmérsékleten 78%-a eltávolítható, azaz 135 °C hőmérsékleten elvileg a zeolit 5 tömeg% névleges nedvességtartalomig szárítható.

A MAP típusú zeolitot először az EP 384 070A ismertette, és azt olyan P típusú zeolitiként definiálta, amelynek szilícium:alumínium atomaránya legfeljebb 1,33, előnyösen legfeljebb 1,15, még előnyösebben legfeljebb 1,07. Kalciummegkötő képessége általában legalább 150 mg CaO/g vízmentes alumínium-szilikát a GB 1 473 201 szerinti szabványos módszerrel mérve, amely módszert az EP 384 070A is ismerteti „I módszer” gyanánt. A kalciummegkötő képesség szokásosan legalább 160 mg CaO/g, az elérheti azonban a 170 mg

CaO/g értéket is. A MAP típusú zeolit esetén definiálva van az „effektív kalciummegkötő képesség” is, amelynek értéke az EP 384 070A szerinti „II módszer” útján meghatározva legalább 145 mg CaO/g, előnyösen legalább 150 mg CaO/g.

Meglepő módon azt állapítottuk meg, hogy a MAP típusú zeolitot könnyebb szárítani, mint az A típusú zeolitot, továbbá a megszáritott anyag kevésbé könnyen vesz fel újra vizet, így az sokkal stabilabb és könnyebben kezelhető. Az A és a MAP típusú zeolitok relatív szárítási sebességeit két hőmérsékleten a következő kísérletben szemléltettük, amelyben a minták izoterm körülmények között bekövetkező tömegveszteségét határoztuk meg TGA-7 típusú termogravimetriás elemzőberendezésben (gyártó cég: Perkin–Elmer) 100 ml/min száraz nitrogénáramban.

Az eredményeket az I. táblázat mutatja be. A táblázat adataiból látható, hogy lényegesen könnyebb MAP típusú zeolitot megszáritani, mint A típusú zeolitot. 10 tömeg% névleges nedvességtartalmú zeolit előállítására 80 °C hőmérsékleten MAP típusú zeolit esetén 15 percet venne igénybe az A típusú zeolitra vonatkozó 50 perchez viszonyítva. Azonos végleges 10 tömeg%-os névleges nedvességtartalomra azonos időtartamig történő szárítást tekintve az A típusú zeolit esetén 80 °C-os hőmérséklet szükséges, míg a MAP típusú zeolit esetén elegendő 60 °C-os hőmérséklet.

I. táblázat

A és MAP típusú zeolit szárítási időtartama

szárítási idő (min)	nedvességtartalom (tömeg%)			
	A típusú zeolit		MAP típusú zeolit	
	60 °C	80 °C	60 °C	80 °C
4,5	18,9	16,9	16,8	15,0
8,9	18,0	15,5	15,8	12,6
13,4	17,5	14,5	14,9	10,6
17,9	17,1	13,8	14,1	8,8
22,4	16,8	13,0	13,3	7,4
26,8	16,6	12,4	12,5	
35,8	16,0	11,5	11,0	
44,7	15,6	10,6	9,8	
53,5	14,3	9,9	8,7	

II. táblázat

A és MAP típusú zeolit viselkedése ismételt vízfelvétel során

idő (óra)	az egyensúlyi víztartalom%-a	
	A típusú zeolit	MAP típusú zeolit
0	25	22
0,47	41,8	33,1

II. táblázat (folytatás)

idő (óra)	az egyensúlyi víztartalom%-a	
	A típusú zeolit	MAP típusú zeolit
1,25	60,1	41,3
1,75	70,3	47,5
3,0	86,2	60,4
3,5	90,1	64,7
4,58	96,2	73,9
5,42	98,4	78,8
5,83	98,7	81,1
7,33	99,0	87,7
9,0	99,1	93,2
25,0	100,0	100,0

A II. táblázat mutatja az A és MAP típusú zeolitok viselkedését 135 °C hőmérsékleten végzett szárítást követő ismételt vízfelvétel során. A zeolitmintákat 135 °C hőmérsékleten 2 órán át szárítottuk, exikkátorban hagytuk környezeti hőmérsékletre lehűlni, majd 25 °C hőmérsékleten (43% relatív nedvességtartalmú) nedves levegőn tároltuk (2–3 mm) vékony réteggé. Az idő függvényében a vízfelvételt a tömegnövekedés útján mértük.

A kapott eredmények azt mutatják, hogy az A típusú zeolit vízfelvétele gyorsabb. Mindkét zeolit vízfelvétele elsőrendű kinetikai lefolyású. A különbséget jobban kifejező vízfelvételi sebességi állandók a következők:

A típusú zeolit: $0,708 \text{ h}^{-1}$,

MAP típusú zeolit: $0,247 \text{ h}^{-1}$.

Az egyensúlyi nedvességtartalomhoz képest közepes, így 10 tömeg% nedvességtartalmú MAP típusú zeolit a fenti adatok alapján ténylegesen előállítható és a nedvességtartalom állandóan ilyen értéken tartható.

A találmány szempontjából előnyös MAP típusú zeolit különösen finom eloszlású, és (a továbbiakban meghatározott) d_{50} értéke a 0,1–5,0 μm , előnyösebben a 0,4–2,0 μm , legelőnyösebben a 0,4–1,0 μm közötti tartományban van. A d_{50} mennyiség azt jelöli, hogy a szemcsék 50 tömeg%-ának átmérője kisebb, mint a megadott szám. Meghatározhatók a megfelelő d_{80} , d_{90} és hasonló mennyiségek is. Különösen előnyös MAP típusú zeolit d_{90} értéke 3 μm -nél kisebb, valamint d_{50} értéke kisebb, mint 1 μm . Ezeket a mennyiségeket 45 mm-es lencsével felszerelt Malvern Mastersizer típusú berendezéssel határozzuk meg ioncserélt vízben történő diszpergálást és 10 perc időtartamú ultrahangos kezelést követően.

Mosószerek

A találmány szerinti mosószerek alapvető alkotórészként tartalmaznak egy vagy több felületaktív anyagot, ezek lehetnek szappanok, továbbá nem szappan típusú anionos, kationos, nemionos, amfoter és belső só típusú vegyületek és azok elegyei. Számos alkalmas felületaktív vegyület kapható, amelyeket a szakiroda-

lom részletesen ismertet [Schwartz, Perry és Berch: Surface-Active Agents and Detergents, I. és II. kötet]. Előnyös felületaktív vegyületekként alkalmazhatunk szappanokat és szintetikus, nem szappan típusú anionos és nemionos vegyületeket.

Az anionos felületaktív anyagok jól ismertek a szakember számára. Ezek lehetnek alkil-benzol-szulfonátok, különösen 8–15 szénatomos alkilancot tartalmazó lineáris alkil-benzol-szulfonátok; primer és szekunder alkil-szulfátok, különösen 12–15 szénatomos primer alkil-szulfátok; alkil-éter-szulfátok; olefin-szulfonátok; alkil-xilol-szulfonátok; dialkil-szulfoszukcinátok és zsírsav-észter-szulfonátok. Általában előnyösek a vegyületek nátriumsói.

Az alkalmazható nemionos felületaktív anyagok lehetnek primer és szekunder alkohol-etoxilátok, előnyösen 1 mol alkoholra számítva 1–20 mol etilén-oxiddal etoxilezett 8–20 szénatomos alifás alkoholok, még előnyösebben 1 mol alkoholra számítva 1–10 mol etilén-oxiddal etoxilezett 10–15 szénatomos primer és szekunder alifás alkoholok. Nem etoxilezett nemionos felületaktív anyagok többek között az alkil-poliglikozidok, glicerín-monoéterek és polihidroxi-amidok (glükamidok).

Az alkalmazható felületaktív anyag összmenyisége alkalmasan az 5–40 tömeg% tartományban van. Mosógépben való használatra alkalmas mosószerek általában nem szappan típusú anionos vagy nemionos felületaktív anyagot vagy e kettő bármilyen arányú kombinációját tartalmazzák adott esetben szappannal együtt. A találmány értelmében alkalmazott különösen előnyös felületaktív rendszerek lineáris alkil-benzol-szulfonátot tartalmaznak etoxilezett alkohol típusú nemionos felületaktív anyaggal és adott esetben szappannal együtt; továbbá előnyös felületaktív rendszerek: primer alkohol-szulfát etoxilezett alkohol típusú nemionos felületaktív anyaggal és adott esetben szappannal együtt (közelebről az EP 544 492A ismertetése szerint), valamint etoxilezett alkohol típusú nemionos felületaktív anyag adott esetben szappannal együtt.

A találmány szerinti mosószerek detergensalkotó rendszert is tartalmaznak, amely részben vagy teljes mértékben zeolitból áll. A detergensalkotó összmenyisége a készítményekben alkalmasan 10–80 tömeg%, előnyösen 15–60 tömeg%. A jelen lévő zeolit mennyisége vízmentes anyagra számítva alkalmasan 10–45 tömeg%, előnyösen 15–45 tömeg%.

Kívánt esetben kiegészítő szerves vagy szervetlen alkotók is jelen lehetnek. Szerves alkotókként többek között jelen lehetnek polikarboxilát polimerek, így poli-akrilátok, akrilsav/maleinsav kopolimerek és akrilsav-foszfinátok; többértékű monomer karbonsavak sói, így citrátok, glükonátok, oxi-diszukcinátok, glicerín mono-, di- és triszukcinátjai, karboxi-metil-oxi-szukcinátok, karboxi-metil-oxi-malonátok, dipikolinátok, hidroxietil-imino-diacetátok, alkil- és alkenil-malonátok és -szukcinátok, valamint szulfonált zsírsav sói. A fenti felsorolás nem kizárólagos jellegű.

Különösen előnyös szerves alkotók a citrátok, amelyeket 5–30 tömeg%, előnyösen 10–25 tömeg% mennyiségben alkalmazunk, továbbá akrilsav polimerei, különösen akrilsav/maleinsav kopolimerek, amelyeket alkalmasan 0,5–15 tömeg%, előnyösen 1–10 tömeg% mennyiségben használunk. Kiegészítő szervetlen alkotók többek között a réteges szilikátok (SKS-6).

Mind a szervetlen, mind a szerves alkotók előnyösen alkálifémsó, még előnyösebben nátriumsó alakjában vannak jelen.

Fehérítő alkotórészek

A találmány szerinti különösen előnyös készítmények fehérítő peroxivecsegeket, így szervetlen persókat vagy szerves peroxisavakat tartalmaznak, amelyek vizes oldatban hidrogén-peroxidot adnak le. Az alkalmas fehérítő peroxivecsegek többek között szerves peroxidok, így karbamid-peroxid, valamint szervetlen persók, így az alkálifém-perborátok, -perkarbonátok, -perfoszfátok, -perszilikátok és -perszulfátok. Előnyös szervetlen persók a nátrium-perborát-monohidrát és -tetráhidrát, valamint a nátrium-perkarbonát.

A fentiek értelmében a találmány különösen alkalmazható nátrium-perkarbonátot tartalmazó készítményekhez. A perkarbonát kívánt esetben a nedvesség által kiváltott bomlás ellen védőbevonattal, így nátrium-metaborátot és nátrium-szilikátot tartalmazó védőbevonattal lehet ellátva (GB 2 123 044B). A perkarbonát bevonása vagy egyéb védelme azonban nem alapvető jelentőségű, és a találmány bevonatmentes perkarbonát alkalmazását is magában foglalja.

A fehérítő peroxivecseget a készítmény alkalmasan 5–35 tömeg%, előnyösen 10–25 tömeg% mennyiségben tartalmazza.

A fehérítő hatás alacsony mosási hőmérsékleteken történő javítására a fehérítő peroxivecseget használhatjuk fehérítőszer aktivátorral (fehérítő prekursorral) együtt. A fehérítő prekursor alkalmasan 1–8 tömeg%, előnyösen 2–5 tömeg% mennyiségben van jelen. Előnyös fehérítő prekursorok a peroxi-karbonsav-prekursorok, közelebből a peracetársavból és a peroxi-benzoesavból származtatott prekursorok, valamint a peroxi-szénsav-prekursorok. A találmány értelmében használ-

ható különösen előnyös prekursor az N,N,N'-tetracetil-etilén-diamin (TAED).

A találmány szerinti készítményekben fehérítőszer-stabilizátor (nehézfém-kompleképző) is lehet. Alkalmas fehérítőszer-stabilizátorok többek között az etiléndiamin-tetraacetát (EDTA) és a polifoszfonátok, így a Dequest kereskedelmi nevű termék, és az EDTMP.

Különösen előnyösen fehérítőrendszer peroxivecseget (előnyösen nátrium-perkarbonátot adott esetben fehérítőszer aktivátorral együtt) és az EP 458 397A, EP 458 398A és EP 509 787A szerinti átmenetifém fehérítőszer-katalizátort tartalmaz.

Egyéb alkotórészek

A tisztítóképeség javítására, valamint a könnyű feldolgozhatóság érdekében a találmány szerinti készítmények tartalmazhatnak alkálifém-karbonátot, előnyösen nátrium-karbonátot. A nátrium-karbonát alkalmasan 1–60 tömeg%, előnyösen 2–40 tömeg% mennyiségben lehet jelen. Azonban kis mennyiségű nátrium-karbonátot tartalmazó vagy attól mentes készítmények is a találmány oltalmi köréhez tartoznak.

Porok folyási tulajdonságait javíthatjuk kis mennyiségű szerkezetképző anyag, így zsírsav-szappan, cukor, akrilát vagy akrilát/maleát polimer vagy nátrium-szilikát hozzáadása útján. Az egyik előnyös szerkezetképző anyag a zsírsav-szappan, amelyet alkalmasan 1–5 tömeg% mennyiségben használunk.

A találmány szerinti készítményekben jelen lehetnek egyéb anyagok, többek között nátrium-szilikát, újraválást meggátló anyagok, így cellulózpolimerek, fluoreszkáló anyagok, szervetlen sók, így nátrium-szulfát, szükség szerint habzást szabályozó szerek vagy habzásfokozó anyagok, fehérjebontó és zsírbontó enzimek, színezékek, színezett foltokat előidéző anyagok, illatosítóanyagok, valamint textiliákat lágyító vegyületek. Ez a felsorolás nem kizárólagos jellegű.

A mosószerek előállítása

A találmány szerinti szemcsés mosószereket granulálási eljárással állítjuk elő, amelynek során legfeljebb 15 tömeg% (800 °C hőmérsékleten eltávolítható) nedvességtartalmú zeolitot szerves felületaktív anyagokkal és egyéb mosószerek-alkotórészekkel keverünk és granulálunk.

A keverési és granulálási eljárást előnyösen nagy sebességű keverő/granuláló berendezéssel folytatjuk le. Ilyen berendezéseket ismertet az EP 340 013A, EP 367 339A, EP 390 351A és EP 420 317A. Szakaszos és folyamatos üzemi eljárást egyaránt alkalmazhatunk.

Szakaszos eljárást lefolytathatunk nagy sebességű keverő/granuláló berendezésben, amely lényegében függőleges tengelyű keverővel ellátott, medence alakú berendezés. Előnyös szakaszos üzemi keverők a Fukae FS-G típusú berendezések (gyártó cég: Fukae Powtech Kogyo Co., Japán). Ezek a berendezések lényegében felső nyíláson át hozzáférhető, medence alakú edények, amelyek az edény alja közelében lényegében függőleges tengelyű keverővel és az egyik oldalfalon elhelyezett vágóberendezéssel vannak ellátva. A keverő- és a vágóberendezés egymástól függetlenül működtethető külön-külön szabályozható sebességgel. Az edény a hőmérséklet szabályozására köpennyel lehet ellátva.

Folyamatos eljárást előnyösen lefolytathatunk olyan keverőben, amely hossz tengelyével lényegében vízszintes helyzetben szerelt, üreges hengert tartalmaz, és amelynek vágó- és keverőlapátokkal ellátott, axiálisan forgó tengelye van. Ilyen típusú keverő a Lödige CB30 Recycler típusú berendezés.

Ez a berendezés lényegében egy nagy, mintegy 30 cm átmérőjű üreges hengerből áll, amelyben axiálisan szerelt, több, különböző típusú keverő- és vágólapáttal ellátott forgó tengely van. A keverés intenzitásától és a kívánt szemcsemérettől függően a tengely 100–2500 1/min fordulatszámnak megfelelő sebességgel forgatható. Az ilyen típusú keverők nagy energiájú keverést valósítanak meg, és rövid idő alatt folyadékok és szilárd anyagok nagyon alapos keverését teszik lehetővé. Nagyobb léptékben megvalósított eljárásához alkalmas az 50 cm átmérőjű hengerrel ellátott CB50 Recycler típusú berendezés.

A nagy sebességű keverő/granuláló berendezésben lefolytatott granulálási eljárás olyan alapport eredményez, amely számos további alkotórészt, így fluoreszkáló anyagokat, kiegészítő szerves vagy szervetlen alkotókat, nátrium-karbonátot és újrleválást meggátló polimereket is tartalmaz. Nemionos felületaktív anyagokat bevihetünk a granulálási eljárás közben vagy azt követően. Érzékeny alkotórészeket, így fehérítő vegyületeket, enzimgranulátumokat, habzást szabályzó granulátumokat és illatosítóanyagokat mindig a keverést követően visszük be (utánadagoljuk).

Az alapporba beviendő anionos felületaktív anyag, így egyenes láncú alkil-benzol-szulfonát vagy primer alkohol-szulfát különféle alakban lehet, így paszta vagy nemionos felületaktív anyagot is tartalmazó mozgékony folyadékegység (EP 265 203B és EP 544 565A). Egy további lehetőséget jelent az *in situ* semlegesítési eljárás (EP 420 317A és EP 506 184A), amelynek során felületaktív savat, vizet és legalább sztöchiometrikus arányú nátrium-karbonátot keverünk és granulálunk a zeolittal és egyéb szükséges alkotórészekkel együtt. Ezekben az esetekben a felületaktív anyaggal együtt víz bevitelére szükséges; az *in situ* semlegesítési eljárás a reakció megindításához vizet igényel, és víz magában a reakcióban is keletkezik. Mozcékony anionos/nemionos elegyek szükségszerűen vizet is tartalmaznak, ennek mennyisége általában 3–10 tömeg%.

Még ha nincs is nem szappan típusú anionos felületaktív anyag jelen, a nemionos felületaktív anyagok szappannal alkotott elegyei jelentős mennyiségű, szappanból származó vizet tartalmazhatnak. A találmány értelmében használt száraz zeolit azonban meglepő módon képes adszorbeálni a víztartalmú felületaktív anyagokból származó vizet.

Megállapítottuk, hogy legfeljebb 30% relatív nedvességtartalmú alppor előállításához a kiindulási zeolit víztartalma legfeljebb 15 tömeg% lehet, MAP típusú zeolit esetén pedig különösen előnyös legfeljebb 13 tömeg% víztartalom.

A készítmény sűrűsége ömlesztett állapotban

A találmány szerinti szemcsés mosószer sűrűsége ömlesztett állapotban legalább 600 g/l. A fentiekben is-

mertett eljárások különösen alkalmasak ömlesztett állapotban nagy – legalább 650 g/l, előnyösen legalább 700 g/l, még előnyösebben legalább 750 g/l – sűrűségű készítmények előállítására. A találmány azonban nem korlátozódik ilyen készítményekre, hanem ömlesztett állapotban kisebb sűrűségű készítmények előállítására is egyformán alkalmazható.

A következőkben a találmányt nem korlátozó értelmű példákkal szemléltetjük. Egyéb utalás hiányában a részekként vagy %-ban megadott adatok tömegre vonatkoznak. A számokkal jelölt példák találmány szerinti készítményekre, míg a betűkkel jelölt példák összehasonlító készítményekre vonatkoznak.

A példákban a következő rövidítéseket használjuk:

- 15 CocoPAS: kókuszdió-alkoholból származó primer, egyenes láncú, 12–14 szénatomos alkohol-szulfát,
nemionos (1): egyenes láncú, 12–14 szénatomos, 1 mol alkoholra számítva átlagosan 5 mol etilén-oxiddal etoxilezett (kókuszdió eredetű) alkohol,
20 nemionos (2): 12–15 szénatomos, 1 mol alkoholra számítva átlagosan 5 mol etilén-oxiddal etoxilezett szintetikus alkohol,
25 TAED: tetraacetil-etilén-diamin (granulált alakban).

1–3. példák

- 30 A következő (tömeg%-ban megadott) összetételű mosószer alpporokat állítottuk elő 9,5 tömeg% nedvességtartalmú MAP típusú zeolitot három különböző vizes felületaktív anyagkeveréssel granulálva.

alkotórész	1. példa	2. példa	3. példa
CocoPAS	39,0	24,8	–
nemionos (1)	–	57,9	82,3
nemionos (2)	52,0	–	–
40 nátrium-sztearát	–	9,7	14,5
víz	9,0	7,6	4,2
	100,0	100,0	100,0

- 50 A MAP típusú zeolitot a felületaktív anyagkeveréssel a következő arányokban kevertük:

alkotórész	1. példa	2. példa	3. példa
felületaktív anyagkeverék	37,9	41,4	37,9
50 MAP típusú zeolit (hidratált)	62,1	58,6	62,1
	100,0	100,0	100,0

- 60 A granulálást 30 l térfogatú, szakaszos Fukae FS–30 típusú keverőben folytattuk le 60 °C köpenyhőmérséklet mellett. Először a szilárd anyagokat (a MAP típusú zeolitot) töltöttük be a keverőbe, majd egyetlen adagban hozzáadtuk a folyékony felületaktív anyagkeveréket. A berendezés keverőjét percenként 100 fordulattal, vágószerkezetét percenként 3000 fordulattal mű-

ködtettük 2–3 perc tartózkodási ideig. A terméket ezután kiürítettük a berendezésből és hagytuk környezeti hőmérsékletre lehűlni.

A kapott szemcsés termékek (mosószer alapporok) összetétele a következő volt:

alkotórész	1. példa	2. példa	3. példa
CocoPAS	14,8	10,3	–
nemionos (1)	19,8	–	31,2
nemionos (2)	–	24,0	–
nátrium-sztearát	–	4,0	5,5
MAP típusú zeolit (vízmentes)	56,2	53,0	56,2
összes víz	9,2	8,7	7,1
	100,0	100,0	100,0

Az összetételre vonatkozó fenti táblázatban a MAP típusú zeolit mennyisége vízmentes anyagra vonatkozik, és a megadott víztartalom a zeolit hidrátvizének és a felületaktív anyagkeverékkel bevitt víznek az összege.

A termékek sűrűsége ömlesztett állapotban a következő volt:

	1. példa	2. példa	3. példa
Sűrűség ömlesztett állapotban (g/l)	870	860	870

A szemcsés termékeket (mosószer alapporokat) zárt tartályokban helyeztük el, és az egyes mintákkal érintkező levegő relatív nedvességtartalmát az idő függvényében meghatározva a következő eredményeket kaptuk:

idő (h)	relatív nedvességtartalom (%)		
	1. példa	2. példa	3. példa
1	35	35	24
2	23	21	21
24	22	20	20

A fenti adatokból látható, hogy bár a kezdeti relatív nedvességtartalom értéke meghaladta a 30%-ot, a porok gyorsan alacsony egyensúlyi értékekre álltak be.

4–7. példák, A–C összehasonlító példák

Ezek a példák azt mutatják, hogyan változik a szemcsés alappor relatív nedvességtartalma a használt zeolit nedvességtartalmával.

A porokat az 1–3. példákban ismertetett módon Fukae FS–30 típusú keverőberendezésben granulálva állítottuk elő. A felületaktív anyagkeverék a második példa szerinti, 7,6 tömeg% vizet tartalmazó termék volt. A 2. példához hasonló módon mindegyik port 41,4 tömeg% felületaktív anyagkeverék és 58,6 tömeg% (hidrátált) MAP típusú zeolit granulálásával állítottuk elő. Az összetételeket a következő táblázat mutatja.

A 4–7. példák és az A–C összehasonlító példák szerinti termékek összetétele

alkotórész	összehasonlító példa			példa			
	A	B	C	4.	5.	6.	7.
Coco PAS	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3
nemionos (1)	24,0	24,0	24,0	24,0	24,0	24,0	24,0
nátrium-sztearát	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
MAP típusú zeolit (vízmentes)	47,6	48,8	49,9	51,0	52,1	53,7	55,4
összes víz	14,1	12,9	11,8	10,7	9,6	8,0	6,3
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

A MAP típusú zeolitminták víztartalma, valamint a megfelelő porok sűrűsége ömlesztett állapotban és 48 óra múlva mért relatív nedvességtartalma a következő volt:

példa	MAP típusú zeolit víztartalma (tömeg%)	sűrűség ömlesztett állapotban (g/l)	relatív nedvességtartalom az előállítás követő 48 óra után (%)
A	19,0	850	60
B	16,7	850	53
C	14,9	850	43
4.	13,0	860	29

50

55

60

példa	MAP típusú zeolit víztartalma (tömeg%)	sűrűség ömlesztett állapotban (g/l)	relatív nedvességtartalom az előállítás követő 48 óra után (%)
5.	11,1	860	25
6.	8,3	860	20
7.	5,5	870	20

A fenti készítmények esetén legfeljebb 13,0 tömeg% nedvességtartalmú zeolit használatára volt szükség ahhoz, hogy legfeljebb 30% relatív nedvességtartalmú port kapjunk.

8–11. példák, D–F összehasonlító példák

A 4–7. példákban ismertetett eljárás szerint jártunk el azzal az eltéréssel, hogy MAP típusú zeolit helyett A típusú zeolitot használtunk.

A felületaktív anyagkeverék hasonló volt a 2. példában használthoz, összetétele a következő volt:

alkotórész	koncentráció (tömeg%)
CocoPAS	25,6
nemionos (1)	57,9

alkotórész	koncentráció (tömeg%)
nátrium-sztearát	9,1
összes víz	7,4
	100,0

5

10

Az egyes alapporokat úgy állítottuk elő, hogy 30,9 tömeg% felületaktív anyagkeveréket 61,5 tömeg% (hidratált) A típusú zeolittal és 7,6 tömeg% vízmentes nátrium-karbonáttal granuláltunk.

A porok összetételét a következő táblázat tartalmazza.

A 8–11. példák és a D–F összehasonlító példák szerinti termékek összetétele

alkotórész	összehasonlító példa			példa			
	D	E	F	8.	9.	10.	11.
CocoPAS	7,9	7,9	7,9	7,9	7,9	7,9	7,9
nemionos (1)	17,9	17,9	17,9	17,9	17,9	17,9	17,9
nátrium-sztearát	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
A típusú zeolit (vízmentes)	48,6	49,9	50,8	51,6	52,1	52,6	53,3
nátrium-karbonát	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6
összes víz	15,2	13,9	13,0	12,2	11,7	11,2	10,5
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Az A típusú zeolitminták víztartalma, valamint a megfelelő porok sűrűsége ömlesztett állapotban, és 48 óra múlva mért relatív nedvességtartalma a következő volt:

példa	A típusú zeolit víztartalma (tömeg%)	sűrűség ömlesztett állapotban (g/l)	relatív nedvességtartalom az előállítást követő 48 óra után (%)
D	21,0	850	65
E	18,9	850	61
F	17,4	850	55
8.	16,1	850	42
9.	15,3	850	29
10.	14,4	855	20
11.	13,4	860	9

A fenti készítmények esetén legfeljebb 15,0 tömeg% nedvességtartalmú zeolit használatára volt szükség ahhoz, hogy legfeljebb 30% relatív nedvességtartalmú port kapjunk. 13,4 tömeg% nedvességtartalmú A típusú zeolit használata lehetővé tette nagyon alacsony, 9%-os relatív nedvességtartalmú por előállítását.

12. példa, G és H összehasonlító példák

Ezek a példák azt mutatják be, hogyan javítja a szemcsés mosószer alapporhoz kevert nátrium-per-

karbonát tárolási stabilitását az alappor találmány értelmében csökkentett relatív nedvességtartalma.

Mosószerket állítottunk elő az előző példák szerint előállított mosószer alapporokat egyéb alkotórészekkel a következőkben megadott módon keverve:

35

12. példa (2. példa szerinti alapporral)

40

45

50

55

60

alkotórész	alappor tömeg%-a	termék tömeg%-a
CocoPAS	10,3	6,55
nemionos (2)	24,0	15,26
nátrium-sztearát	4,0	2,54
MAP típusú zeolit (vízmentes)*	53,0	33,71
összes víz	8,7	5,53
	100,0	63,60
nátrium-perkarbonát		18,9
TAED (granulátum)		8,7
nátrium-szilikát		5,7
enzimgranulátum		0,9
kis mennyiségű szilárd anyagok		2,7
		100,0

*a MAP típusú zeolit nedvességtartalma: 9,5 tömeg%

G összehasonlító példa (A összehasonlító példa szerinti alapporral)

alkotórész	alappor tömeg%-a	termék tömeg%-a
CocoPAS	10,3	6,55
nemionos (2)	24,0	15,26
nátrium-szrearat	4,0	2,54
MAP típusú zeolit (víz-mentes)*	47,6	30,27
összes víz	14,1	8,98
	100,0	63,60
nátrium-perkarbonát		18,9
TAED (granulátum)		8,7
nátrium-szilikát		5,7
enzimgranulátum		0,9
kis mennyiségű szilárd anyagok		2,7
		100,0

*a MAP típusú zeolit nedvességtartalma: 19 tömeg%

A H összehasonlító példában a G összehasonlító példában használt (az A összehasonlító példa szerinti) alapport alkalmaztuk, azonban örvényágyas szárítás után.

A nátrium-perkarbonát tárolási stabilitását két eltérő tárolási körülmény -28°C és 70% relatív nedvességtartalom, valamint 37°C és 70% relatív nedvességtartalom – mellett kartondobozban történő tárolás után határoztuk meg.

A kapott eredmények a következők voltak:

	12. példa	G példa	H példa
relatív nedvességtartalom	20	60	17
tárolási körülmények	maradó oxigéntartalom (%)		
4 hét, 37°C /70% relatív nedvességtartalom	70	40	71
6 hét, 37°C /70% relatív nedvességtartalom	40	25	42
6 hét, 28°C /70% relatív nedvességtartalom	72	62	70

A fenti eredmények azt mutatják, hogy a nátrium-perkarbonát stabilitásában a találmány útján elért javulás (a kísérleti hibán belül) megegyezett a szokásos nedvességtartalmú MAP típusú zeolitot, illetve örvényágyban szárított MAP típusú zeolitot használva előállított porok tulajdonságai közötti különbséggel.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás szemcsés mosószer előállítására, amelynek során zeolitot, szerves felületaktív anyagokat és egyéb mosószer-alkotórészeket nagy sebességű keverő/granuláló berendezésben keverve és granulálva, ömlesztett állapotban legalább 600 g/l sűrűségű homogén, szemcsés mosószer alapkompozíciót kapunk, *azzal jellemezve*, hogy legfeljebb 15 tömeg% 800°C hőmérsékleten eltávolítható nedvességtartalmú zeolitot használunk, és az így kapott homogén, szemcsés mosószer alapkompozícióval légköri nyomáson 20°C hőmérsékleten egyensúlyban lévő levegő relatív nedvességtartalmát legfeljebb 30%-on tartjuk.
2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy 5–15 tömeg% nedvességtartalmú zeolitot használunk.
3. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy 10–15 tömeg% nedvességtartalmú A típusú zeolitot használunk.
4. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy 5–13 tömeg% nedvességtartalmú, legfeljebb 1,33 szilícium:alumínium atomarányú P típusú zeolitot használunk.
5. A 4. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy legfeljebb 1,15:1 szilícium:alumínium atomarányú MAP típusú zeolitot használunk.
6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a homogén, szemcsés mosószer alapkompozícióval légköri nyomáson 20°C hőmérsékleten egyensúlyban lévő levegő relatív nedvességtartalmát legfeljebb 25%-on tartjuk.
7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a homogén, szemcsés mosószer alapkompozícióhoz peroxi fehérítőrendszert keverünk.
8. A 7. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy peroxi fehérítőrendszerként nátrium-perkarbonátot használunk.
9. Legfeljebb 1,33:1 szilícium:alumínium atomarányú P típusú zeolit, *azzal jellemezve*, hogy 800°C hőmérsékleten eltávolítható nedvességtartalma legfeljebb 15 tömeg%.
10. A 9. igénypont szerinti MAP típusú zeolit, *azzal jellemezve*, hogy 800°C hőmérsékleten eltávolítható nedvességtartalma 5–15 tömeg%.
11. A 10. igénypont szerinti MAP típusú zeolit, *azzal jellemezve*, hogy 800°C hőmérsékleten eltávolítható nedvességtartalma 5–13 tömeg%.
12. A 9–11. igénypontok bármelyike szerinti MAP típusú zeolit, *azzal jellemezve*, hogy szilícium:alumínium atomaránya legfeljebb 1,15.