

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

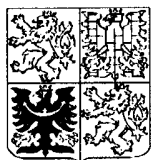
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

942-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **01. 10. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **04.10.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/539036**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12. 08. 98**
(Věstník č. 8/98)

(86) PCT číslo: **PCT/US96/15691**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/12956**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 11 D 11/00
C 11 D 17/06
C 11 D 3/12

(71) Přihlášovatel:

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY,
Cincinnati, OH, US;

(72) Původce:

France Paul Amaat, West Chester, OH, US;
Genskow Larry Rudolph, West Chester, OH,
US;
Beimesch Wayne Edward, Covington, KY,
US;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1,
Praha 4, 14000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob přípravy detergentních prostřed-
ků s nízkou sypnou hmotností aglomera-
cí s hydratovanou solí**

(57) Anotace:

Vynález se týká způsobu kontinuální výroby s nízkou sypnou hmotností detergentních aglomerátů. Výrobní postup se skládá z následujících kroků: /a/ aglomerace detergentní saponátové pasty a suchého výchozího detergentního materiálu, obsahujícího hydratovanou sůl, ve vysokorychlostním mixéru za vzniku detergentních aglomerátů a /b/ vysoušení detergentních aglomerátů za vzniku detergentního prostředku se sypnou hmotností nižší než 600 g/l.

CZ 942-98 A3

ZPŮSOB PŘÍPRAVY DETERGENTNÍCH PROSTŘEDKŮ NÍZKÉ
SYPNOL HMOTNOSTI
~~DENZITY~~ AGLOMERACÍ S HYDRATOVANOU SOLÍ

Oblast techniky:

Navrhovaný vynález se týká způsobu výroby detergentních prostředků nízké denzity. Konkrétně se vynález zabývá způsobem výroby detergentních aglomerátů nízké denzity, připravovaných smísením saponátové pasty a suchého výchozího detergentu ve vysokorychlostním mixéru a následným vysušením. Výsledkem tohoto procesu je sypký detergentní prostředek nízké denzity, který může být komerčně prodáván jako běžný nekompaktní detergentní prostředek, nebo může být použit jako přísada do „kompaktních“ detergentních prostředků s nízkým dávkováním.

Dosavadní stav techniky:

V poslední době byl zájem chemického průmyslu zabývajícího se čistícími prostředky obrácen k pracím práškům, které jsou „kompaktní“ a tudíž mohou být dávkovány v malých objemech. Aby bylo možné vyrábět tyto takzvané detergenty s nízkým dávkováním, bylo učiněno mnoho pokusů vyprodukovat detergent o vysoké denzitě, například 600 g/l a vyšší. Detergenty s nízkým dávkováním jsou v současné době velmi žádané, neboť šetří přírodní zdroje a navíc mohou být prodávány v malých baleních, což je pro zákazníky pohodlnější. Ovšem míra, do jaké jsou moderní detergentní prostředky požadovány v kompaktní formě, není ustálena. Mnoho zákazníků, především v rozvojových zemích, stále preferuje praní v prostředcích s vyšším dávkováním. V

souvislosti s tím existuje potřeba vyrábět moderní detergentní prostředky, s flexibilní konečnou denzitou finálního produktu.

Obecně existují dva základní způsoby přípravy detergentních granulí nebo prášků. První způsob přípravy zahrnuje sušení vodné suspenze detergentu rozprašováním v rozprašovací věži.

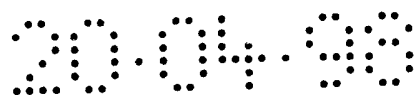
Výsledkem jsou vysoce porézní granule detergentu. Podle druhého způsobu jsou různé detergentní složky smíseny zasucha a poté navázány na nosič, jakým je například neiontový nebo aniontový saponát. V obou případech jsou nejdůležitějšími faktory, ovlivňujícími denzitu výsledných detergentních granulí denzita, tvar, poréznost a velikost povrchu výchozích materiálů, případně jejich chemické složení. Tyto parametry se ovšem mohou měnit pouze v omezeném rozsahu. Flexibilní denzity detergentního prášku může být tedy dosaženo pouze přidáním takových kroků do výroby, které vedou ke snížení denzity detergentních granulí.

Bylo učiněno mnoho pokusů o zavedení způsobů výroby, zvyšujících denzitu detergentních granulí nebo prášků. Zvláštní pozornost byla věnována zvyšování denzity u granulí sušených rozprašováním, a to zařazením dalšího kroku následujícího po sušení v rozprašovací věži. Jedna z metod například zahrnuje proces, při kterém jsou rozprašováním vysušené nebo granulované detergentní prášky obsahující tri-polyfosforečnan sodný a síran sodný zahuštěny a převedeny do kulovitého tvaru pomocí přístroje zvaného Marumerizer®. Tento přístroj se skládá z horizontální zdrsňelé rotující desky, umístěné uvnitř v základně vertikálního válce s hladkými stěnami. Tento proces je ovšem původně diskontinuální a tudíž je méně vhodný pro velkokapacitní výrobu detergentních prášků. V poslední době byly učiněny další pokusy o

zavedení kontinuálního způsobu zvyšování denzity detergentů po sušení v rozprašovací věži. Typicky takový proces vyžaduje jeden přístroj, který detergentní granule drtí a rozmělní na prášek a druhý, který zvyšuje denzitu rozmělněných granulí aglomerací. Ovšem zatímco je možné pomocí těchto procesů dosáhnout zvýšení denzity detergentů dalším zpracováním následujícím po sušení v rozprašovací věži, není možné s jejich pomocí dosáhnout požadované flexibility ve výrobě granulí s nízkou denzitou.

Navíc jsou všechny zmíněné procesy určeny ke zvyšování denzity, případně i dalším úpravám granulí sušených rozprašováním. Běžně jsou relativní množství a typy materiálů pro výrobu detergentních granulí, vhodných ke zpracování sušením v rozprašovacích věžích, omezená. Například je velmi obtížné dosáhnout vysokých hladin saponátů ve výsledném detergentním prostředku, což je vlastnost, která by umožnila vyrábět detergenty mnohem efektivnějším způsobem. Bylo by tedy žádoucí znát způsob jakým by byly detergentní přípravky vyráběny bez omezení konvenční technologií využívající sušení rozprašováním.

Závěrem je nutné říci, že v oboru existuje mnoho objevů týkajících se aglomerace detergentních směsí. Například byly učiněny pokusy s aglomerací detergentních látek smísením zeolitu a/nebo krystalických vrstvených křemičitanů v mixéru za vzniku sypkých aglomerátů. Zatímco tyto přístupy předpokládají, že zmíněné procesy budou použity pro produkci detergentních aglomerátů, neukazují žádný způsob, jakým mohou být výchozí detergentní materiály, kapalně, suché nebo ve formě pasty, účinně převedeny na hrudkovité sypké detergentní aglomeráty s nízkou denzitou.



Ve shodě s předešlými údaji je nezbytné zavést způsob kontinuální výroby detergentních prostředků nízké denzity přímo z výchozích surovin. Dále je také potřebné hledat procesy, které budou efektivnější, flexibilnější a ekonomičtější tak, aby bylo možné vyrábět ve velkém detergentní prostředky jak s nízkým, tak s vysokým dávkováním.

Následující odkazy se týkají zvyšování denzity u detergentních granulí sušených rozprašováním: Appel a kol., patent US č. 5,133,924 (Lever); Bortolotti a kol., patent US č. 5,160,657 (Lever); Johnson a kol., britský patent č. 1,517,713 (Unilever) a Curtis, evropská patentová přihláška č. 451,894. Další odkazy se týkají výroby detergentů aglomerací: Beerse a kol., patent US č. 5,108,646 (Procter & Gamble); Capeci a kol., patent US č. 5,366,652 (Procter & Gamble); Hollingsworth a kol., evropská patentová přihláška č. 351,937 (Unilever) a Swatling a kol., patent US č. 5,205,958.

Podstata vynálezu:

Navrhovaný vynález naplňuje zmíněnou potřebu zavedení způsobu výroby detergentních prostředků nízké denzity (menší než 600 g/l) přímo z výchozích surovin. Tento proces nevyužívá tradičních rozprašovacích věží a je tudíž účinnější, ekonomičtější a flexibilnější vzhledem k variabilitě vyráběných detergentních prostředků. Navíc je tento způsob výroby šetrnější k životnímu prostředí, protože nevyužívá rozprašovací věže, u nichž dochází k emisím částic a těkavých organických látek do atmosféry.

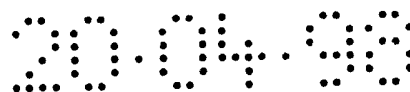
Tak, jak je použit zde, termín „aglomeráty“ označuje částice připravené aglomerací detergentních granulí nebo částic, které mají

převážně menší střední velikost částice, než vzniklý aglomerát. Tak, jak je použit zde, výraz „nejmenší dostatečné množství“ vody znamená takové množství, které je dostatečné aby napomohlo aglomeraci, typicky od 0,5 % do 10 % hmotnosti z celkové hmotnosti vody, která je obsažena ve směsi všech výchozích surovin. Pro všechny údaje udávané v procentech zde platí, že se jedná o hmotnostní procenta, pokud není uvedeno jinak. Všechny údaje o viskozitě, které jsou zde uvedeny byly měřeny při teplotě 70 °C při střížných rychlostech přibližně 10 až 50 s⁻¹, nejraději pak při 25 s⁻¹.

Podle jednoho z aspektů vynálezu následuje popis způsobu přípravy detergentních aglomerátů nízké denzity, tj. nižší než 500 g/l. proces se sestává z následujících kroků: (a) aglomerace detergentní saponátové pasty se suchým výchozím detergentním materiálem ve vysokorychlostním mixéru za vzniku detergentních aglomerátů, kde suchým výchozím detergentním materiálem je hydratovaná sůl a (b) vysoušení detergentních aglomerátů za vzniku detergentního prostředku s denzitou nižší než 500 g/l.

Následuje popis dalšího způsobu přípravy detergentních aglomerátů nízké denzity (nižší než 500 g/l) podle vynálezu.

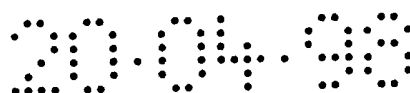
Proces se sestává z následujících kroků: (a) aglomerace detergentní saponátové pasty se suchým výchozím detergentním materiálem ve vysokorychlostním mixéru za vzniku detergentních aglomerátů, kde suchým výchozím detergentním materiálem je hydratovaná sůl vybraná ze skupiny, obsahující kyselinu citronovou, hydratované sírany, hydratované uhličitany, hydratované kyselé uhličitany, pentahydrát boraxu, Afghanite, Andersonite, AshcroftineY, Carletonite, DonnayiteY, Ferrisurite, Franzinite, Gaylussite,



Girvasite, Jouravskite, KamphaugiteY, Lepersonnite Gd, Liottite, MckelveyiteY, Sacrofanite, Schrockingerite, Tuscanite, Tyrolite, Vishnevite a jejich směsi; (b) smísení detergentních aglomerátů v mixéru se středními otáčkami, kde dochází k další aglomeraci detergentních aglomerátů a (c) vysoušení detergentních aglomerátů za vzniku detergentních prostředků s denzitou nižší než 500 g/l. Předmětem vynálezu jsou i detergentní prostředky nízké denzity, připravené kterýmkoliv ze zmíněných způsobů.

Předmětem vynálezu je dále proces nepřetržité výroby detergentních prostředků nízké denzity přímo z výchozích surovin. Předmětem vynálezu je dále způsob výroby, který je účinnější, flexibilnější a ekonomičtější a umožňuje velkokapacitní produkci detergentů jak s nízkým, tak s vysokým dávkováním. Tyto a další předměty a výhody vynálezu budou odborníkům zřejmé po přečtení následujícího detailního popisu vynálezu, příkladů provedení vynálezu a patentových nároků.

Navrhovaný vynález se týká způsobu přípravy tekutých detergentních aglomerátů s denzitou nižší než 600 g/l. Takové detergentní aglomeráty jsou připravovány z vysoce viskózní saponátové pasty s relativně vysokým obsahem vody, typicky okolo 10 %. Obecně řečeno, navrhovaný způsob je používán ve výrobě běžných detergentů, na rozdíl od detergentů s nízkým dávkováním, přičemž výsledné detergentní aglomeráty mohou být použity samostatně jako detergent, nebo jako detergentní příměs. Je zřejmé, že následující proces může být jak kontinuální, tak přetržitý v závislosti požadovaném využití.



V prvním kroku je výchozí detergentní materiál plněn do mixéru, kde probíhá aglomerace. Aby bylo dosaženo požadované denzity nižší než 600 g/l, probíhá první fáze aglomerace ve vysokorychlostním mixéru. Pokud je požadována další aglomerace, může následovat ještě další zpracování v mixéru s mírnějšími otáčkami. Výchozí detergentní materiály jsou aglomerovány v přítomnosti hydratované soli, jak bude popsáno dále, za vzniku aglomerovaných částic o denzitě nižší než 600 g/l, raději však nižší než 500 g/l, nejraději v rozmezí od 300 g/l do 450 g/l. Povaha a složení výchozích detergentních materiálů může být různé, jak bude dále podrobněji vysvětleno. Průměrná doba zpracování výchozích detergentních materiálů ve vysokorychlostním mixéru (např. Lodige Recycler CB 30, nebo podobný přístroj) je přibližně 2 až 45 s, zatímco doba případného zpracování v mixéru se středními nebo nízkými otáčkami (například Lodige Recycler KM 300 „radlicový“, nebo podobný přístroj) je v rozmezí od 0,5 do 15 minut.

Výchozím detergentním materiálem je nejčastěji vysoce viskózní saponátová pasta a suchý detergentní materiál, jehož složení je popsáno v následujícím textu. Suchý detergentní materiál pro přípravu nízkodenzitních („nadýchaných“) detergentních aglomerátů zahrnuje i hydratovanou sůl, u které bylo překvapivě prokázáno, že snižuje denzitu výsledných detergentních aglomerátů, připravených tímto způsobem. Je zřejmé, že hydratovaná sůl může být i součástí saponátové pasty. I tato možnost je vhodná a je součástí výzkumu. Předpokládá se, že hydratovaná sůl zvyšuje „nadýchanost“ a „lehkost“ aglomerátů během vysoušení v přístroji, který bude popsán v následujícím

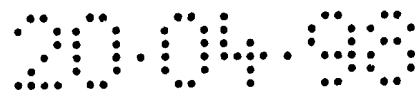
textu. Výsledkem procesu jsou aglomeráty požadované nízké denzity. Nepřetržitý způsob přípravy nízkodenzitních aglomerátů vyžaduje přídavek 1 - 20 %, raději však jen 3 - 10 % hydratovaných solí do vysokorychlostního mixéru. Dalším základním krokem přípravy je vysoušení aglomerátů vzniklých ve vysokorychlostním, nebo případně mírnějším mixéru (je-li použit). Toho může být dosaženo použitím širokého spektra přístrojů včetně, ale nikoliv pouze, vysoušení na fluidní vrstvě. Vysoušecí krok zvyšuje sypkost aglomerátů a způsobuje nebo způsobuje „nadýchané“ či „odlehčené“ fyzikální vlastnosti výsledných aglomerátů. Předpokládá se, že hydratovaná sůl, zainkorporovaná v aglomerátech vysychá během vysoušecího kroku extrémě rychle a „nafoukne se“ za vzniku lehké nízkodenzitní částice. Je tedy zjevné, že pro přípravu nízkodenzitních aglomerátů je nezbytné odpovídající vysoušení. Použitá teplota vysoušení pro kterýkoliv vysoušecí přístroj je mezi 50 až 300 °C, raději pak mezi 80 až 250 °C, nejraději mezi 100 a 250 °C.

Detergentní aglomeráty vyrobené tímto způsobem obsahují nejčastěji od 20 % do 55 % saponátu, raději však od 35 % do 55 %, nejraději potom od 45 % do 55 % saponátu. Porozita částic výsledného detergentního aglomerátu, připraveného způsobem podle vynálezu bývá v rozmezí od 5 % do 50 %, nejčastěji okolo 25 %. Dalším znakem hustých nebo zahuštěných aglomerátů je relativní velikost částice. Navrhovaným způsobem jsou typicky připravovány detergentní aglomeráty s průměrnou velikostí částice od asi 250 μm do 1 mm, nejčastěji mezi 400 μm a 600 μm . Tak jak je použit zde, výraz „průměrná velikost částice“ odpovídá jednotlivým aglomerátům, nikoliv jednotlivým částicím, nebo

detergentním granulím. Kombinace popsané porozity a velikosti částice odpovídá aglomerátům s denzitou nižší než 500 g/l, což je vlastnost zvláště výhodná při výrobě pracích prášků s různým dávkováním stejně jako při výrobě dalších pevných přípravků, například pro mytí nádobí.

Další doplňkové výrobní kroky:

Další možnou variací navrhovaného způsobu výroby je zpracování detergentních aglomerátů po vysoušení na fluidní vrstvě chlazením na fluidní vrstvě, nebo nějakým podobným, odborníkům známým způsobem. Dalším krokem může být přidání potahovacího činidla pro zvýšení sypkosti a/nebo minimalizaci překotné aglomerace detergentního prostředku v jednom nebo více následujících úsecích kontinuálního procesu výroby: (1) potahovací činidlo může být přidáno právě po zchlazení na fluidní vrstvě; (2) potahovací činidlo může být přidáno po vysušení na fluidní vrstvě a před chlazením na fluidní vrstvě; (3) potahovací činidlo může být přidáno mezi vysoušecím krokem a případným mixováním v mixéru středních rychlostí, a nebo (4) potahovací činidlo může být přidáno přímo do zmíněného mixéru a vysoušecího přístroje. Potahovací činidlo je nejčastěji vybráno ze skupiny obsahující hlinito křemičitany, křemičitany, uhličitany a jejich směsi. Potahovací činidlo nejen zvyšuje sypkost výsledného detergentního prostředku, která je zákazníky vyžadována, protože usnadňuje nabírání prostředku při jeho používání, ale také napomáhá kontrolovat průběh aglomerace tím, že zabraňuje nadměrné aglomeraci, nebo ji alespoň minimalizuje, především je-li přidán přímo do mixéru s mírnými otáčkami. Jak je odborníkům jistě dobře známo, nadměrná



aglomerace může vést k nežádoucím změnám vzhledu i tekutosti výsledného detergentního prostředku.

Dalším krokem, který může být zařazen do výroby, je rozprašování doplňkového pojiva během rozprašování a/nebo sušení. „Pojivé“ nebo „lepivé“ činidlo je přidáváno do detergentních složek přípravku pro zlepšení aglomerace. Pojivo je nejčastěji vybráno ze skupiny obsahující vodu, aniontové saponáty, neiontové saponáty, polyetylen glykol, polyvinyl pyrrolidonové polyakryláty, kyselinu citrónovou a jejich směsi. Další vhodné pojivé materiály, včetně těch, které zde byly zmíněny, jsou popsány v Beerse a kol., patent U.S. č. 5.108.646 (Procter & Gamble Co.).

Dalším krokem, který může být do procesu zařazen je detekce příliš velikých detergentních aglomerátů v měřicím zařízení, které může být mnoha typů včetně, ne však pouze, běžných zařízení měřících velikost částic konečného detergentního produktu.

Dále může být zařazen ještě jeden vysoušecí krok v jednom z výše zmíněných vysoušecích zařízení.

Na konci procesu výroby mohou být zařazeny další kroky pro konečnou úpravu detergentního prostředku, jako například postřik a nebo přimísení běžných přísad k detergentům. Příkladem může být rozprašování vonných látek, avivážních prostředků a enzymů do detergentních aglomerátů. Výsledkem je ještě komplexnější detergentní přípravek. Tyto dokončovací postupy včetně používaných materiálů jsou odborníkům dobře známé.

Detergentní saponátová pasta

Detergentní saponátová pasta, používaná v popsaném procesu, bývá nejčastěji ve formě vodné viskózní pasty, ačkoliv i další

formy jsou ve vynálezu uvažovány. Tato tzv. viskózní saponátová pasta má viskozitu od asi 5000 cps do 100 000 cps, nejčastěji pak 10 000 až 80 000 cps, a obsahuje nejméně 10 % vody, nejraději však 20 % a více. Viskozita je měřena při 70 °C a střižných rychlostech od 10 do 100 s⁻¹. Navíc saponátová pasta, pokud je použita, s výhodou obsahuje detergentní saponát v takových koncentracích, které byly dříve specifikovány, a vyvážené množství vody a dalších běžných detergentních přísad.

Saponát obsažený ve viskózní saponátové pastě je nejčastěji vybrán ze skupiny saponátů aniontových, neiontových, s obojetným iontem, amfolytických a kationtových a jejich vhodných směsí. Detergentní saponáty, které byly v popsáných procesech běžně používány jsou popsány v U.S. patentu č. 3,664,961, Norris, zveřejněném 23. května 1972 a U.S. patentu č. 3,919,678, Laughlin a kol., zveřejněném 30. prosince 1975. Mezi vhodné kationtové saponáty patří i ty, posané v U.S. patentu č. 4,222,905, Cockrell, zveřejněném 16. září 1980 a v U.S. patentu č. 4,239,659. Murphy, zveřejněném 16. prosince. Preferovanými saponáty jsou aniontové a neiontové, nejvíce preferovanými jsou aniontové saponáty.

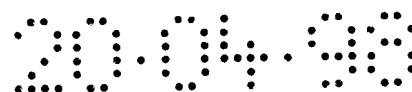
Vhodnými, nikoliv však limitujícími, příklady saponátů do detergentních saponátových past jsou běžné C₁₁ - C₁₈ alkyl benzen sulfonany („LAS“), primární, větvené a nepravidelné C₁₀ - C₂₀ alkyl sulfáty („AS“), C₁₀ - C₁₈ sekundární (2,3) alkyl sulfáty se vzorcem CH₃(CH₂)_x(CHOSO₃⁻M⁺)CH₃ a CH₃(CH₂)_y(CHOSO₃⁻M⁺)CH₂CH₃, kde x a (y+1) jsou celá kladná čísla, nejméně 7 a vyšší, nejraději však 9 a vyšší a M je ve vodě rozpustný kation, nejraději sodný, nenasycený sulfát, například derivát kyseliny

olejové, a nebo C_{10} až C_{18} alkyl alkoxy sulfáty („ AE_xS “; především EO 1-7 etoxy sulfáty).

Dalšími možnými příklady saponátů, použitelných do saponátových past podle vynálezu, jsou C_{10} - C_{18} alkyl alkoxy karboxyláty (především EO 1-5 etyloxykarboxyláty), C_{10} - C_{18} glycerol étery, C_{10} - C_{18} alkyl polyglykosidy a odpovídající sulfo polyglykosidy a C_{12} - C_{18} alfa-sulfo estery mastných kyselin. V případě potřeby mohou být použity i běžné neiontové a amfoterní saponáty, jako například C_{12} - C_{18} alkyl etyloxy deriváty („ AE “), včetně C_6 - C_{12} alkyl fenol alkyloxy derivátů (především etyloxy a smíšených etyloxy/propyloxy derivátů), C_{12} - C_{18} betainy a sulfobetainy („sultainy“), C_{10} - C_{18} amino oxidy a další podobné sloučeniny. Dále mohou být použity amidy C_{10} - C_{18} N-alkyl polyhydroxylových mastných kyselin. Typickým příkladem je C_{12} - C_{18} N-metyl glukamid, viz. WO 9,206,154. Dalšími cukernými deriváty mezi saponáty jsou amidy N-alkyloxy polyhydroxylových mastných kyselin, jako například C_{10} - C_{18} N-(3-metyloxypropyl) glukamid. N-propyl až N-hexyl C_{12} - C_{18} glukamidy mohou být použity pro snížení pěnivosti. Běžná C_{10} - C_{20} mýdla mohou být také použita. Pro dosažení vysoké pěnivosti jsou používána mýdla s věyveným C_{10} - C_{16} řetězcem. Zvláště vhodné jsou směsi aniontových a neiontových saponátů. Další běžně používané saponáty jsou popsány v odborné literatuře.

Suchý detergentní materiál

Výchozím suchým detergentním materiálem pro navrhovaný způsob výroby je nejčastěji hydratovaná sůl. V jednom z navrhovaných postupů je hydratovaná sůl vybrána ze skupiny obsahující kyselinu



citronovou, hydratované sírany, hydratované uhličitany, hydratované kyselé uhličitany, pentahydrát boraxu a jejich směsi. V dalším navrhovaném postupu je hydratovaná sůl vybrána ze skupiny obsahující Afghanite, Andersonite, AshcroftineY, Carletonite, DonnayiteY, Ferrisurite, Franzinite, Gaylussite, Girvasite, Jouravskite, KamphaugiteY, Lepersonnite Gd, Liottite, MckelveyiteY, Sacrofanite, Schrockingerite, Tuscanite, Tyrolite, Vishnevite a jejich směsi. Dále následuje popis zmíněných materiálů s jejich chemickými vzorci:

Afghanite: $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_8(\text{Si}, \text{Al})_{12}\text{O}_{24}(\text{SO}_4, \text{Cl}, \text{CO}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})$;

Andersonite: $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$;

AshcroftineY: $\text{K}_5\text{Na}_5(\text{Y}, \text{Ca})_{12}\text{Si}_{28}\text{O}_{70}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_8 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$, kde n je 3 nebo 8;

Carletonite: $\text{KNa}_4\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{18}(\text{CO}_3)_4(\text{OH}, \text{F}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$;

DonnayiteY: $\text{Sr}_3\text{NaCaY}(\text{CO}_3)_6 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$;

Ferrisurite: $(\text{Pb}, \text{Ca})_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH}, \text{F})(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$, kde n je celé číslo od 1 do 20;

Franzinite: $(\text{Na}, \text{Ca})_7(\text{Si}, \text{Al})_{12}\text{O}_{24}(\text{SO}_4, \text{CO}_3, \text{OH}, \text{Cl})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})$;

Gaylussite: $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$;

Girvasite: $\text{NaCa}_2\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2[\text{PO}_2(\text{OH})_2](\text{CO})_3(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$;

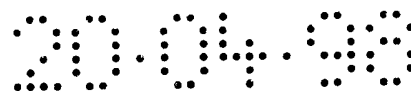
Jouravskite: $\text{Ca}_6\text{Mn}_2(\text{SO}_4, \text{CO}_3)_4(\text{OH})_{12} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$, kde n je 24 nebo 26;

KamphaugiteY: $\text{CaY}(\text{CO}_3)_2(\text{OH}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$;

LepersonniteGd: $\text{Ca}(\text{Gd}, \text{Dy})_2(\text{UO}_2)_{24}(\text{CO}_3)_8(\text{Si}_4\text{O}_{12})\text{O}_{16} \cdot 60(\text{H}_2\text{O})$;

Liottite: $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_8(\text{Si}, \text{Al})_{12}\text{O}_{24}(\text{SO}_4, \text{CO}_3, \text{Cl}, \text{OH})_4 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$, kde n je 1 nebo 2;

MckelveyiteY: $\text{Ba}_3\text{Na}(\text{Ca}, \text{U})\text{Y}(\text{CO}_3)_6 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$;



Sacrofanite: $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_9(\text{Si}, \text{Al})_{12}\text{O}_{24}[(\text{OH})_2, \text{SO}_4, \text{CO}_3, \text{Cl}_2]_x \cdot n(\text{H}_2\text{O})$,
kde x je 3 nebo 4 a n je celé číslo od 1 do 20;

Schrockingerite: $\text{NaCa}_3(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)\text{F} \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$;

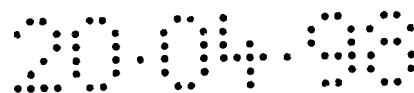
Tuscanite: $\text{CaCu}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_4 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$; a

Vishnevite: $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_6(\text{Si}, \text{Al})_{12}\text{O}_{24}(\text{SO}_4, \text{CO}_3, \text{Cl}_2)_{2-4} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$.

I další navrhované postupy zahrnují použití hydratované soli vybrané z uvedeného seznamu. Kromě již vyjmenovaných hydratovaných solí, které jsou vhodné pro použití v postupech podle vynálezu, je možné použít i další hydratované soli organického nebo anorganického původu, které jsou, nebo byly, hydratované alespoň jednou molekulou H_2O .

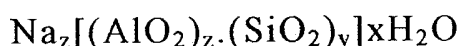
Je s výhodou, obsahuje-li suchý detergentní materiál hlinito-křemičitou složku, popisovanou v literatuře jako hlinito-křemičitý iontoměnič, a uhličitan sodný. Hlinito-křemičité iontoměniče, které byly použity jako detergentní složka přípravků se nejraději vyznačovaly jak vysokou Ca iontoměničovou kapacitou, tak rychlostí. Věří se, že vysoká Ca iontoměničová kapacita a rychlost závisí na několika navzájem provázaných faktorech, které souvisí se způsobem, jakým byly hlinito-křemičité iontoměniče vyrobeny. Proto jsou hlinito-křemičité iontoměniče používané podle vynálezu vyráběny ve shodě s U.S patentem č. 4,605,509, Corkill a kol. (Procter & Gamble).

Používané hlinito-křemičité iontoměniče jsou nejraději v „sodné“ formě, neboť ani draselná ani vodíková forma nevykazují tak vysokou Ca iontoměničovou kapacitu a rychlost. Navíc jsou hlinito-křemičité iontoměniče používány nejraději v přesušené formě, což umožňuje produkovat chrupavé detergentní aglomeráty, tak, jak je zde popsáno. Průměr částice použitých hlinito-

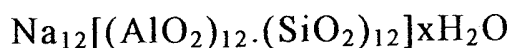


křemičitých iontoměníčů je takový, který optimalizuje jejich efektivitu jako detergentní složky přípravku. Termín „průměr částice“ tak jak je použit zde představuje průměrnou velikost částice daného hlinito-křemičitého iontoměníče, určenou běžnými analytickými metodami, například pomocí mikroskopu nebo skenovacího elektronového mikroskopu (SEM). Vhodná velikost částice daného hlinito-křemičitého iontoměníče je od 0,1 μm do 10 μm , raději pak od 0,5 μm do 9 μm . Nejvhodnější velikost částice je potom v rozmezí od 1 μm do 8 μm .

Používané hlinito-křemičité iontoměníče mají nejčastěji vzorec:



kde z a y jsou celá čísla od 6 výše, molární poměr z a y je přibližně od 1 do 5 a x je číslo od 10 do 264. Nejčastější podoba tohoto vzorce je potom:



kde x je číslo od 20 do 30, nejčastěji okolo 27. Tyto preferované hlinito-křemičitany jsou komerčně dostupné, například pod názvy Zeolite A, Zeolite B a Zeolite X. Kromě toho mohou být přirozeně se vyskytující nebo syntetické hlinito-křemičitany, vhodné pro použití podle vynálezu, připraveny metodou podle Krummel a kol. U.S. patent č. 3,985,669.

Hlinito-křemičitany, používané podle vynálezu jsou dále charakterizovány iontoměníčovou kapacitou, která činí nejméně 200 mg ekvivalentu tvrdosti CaCO_3 na gram přepočtené na bezvodý základ, a která je nejčastěji v rozmezí od 300 do 352 mg ekvivalentu tvrdosti CaCO_3 na gram. Poslední významnou charakteristikou použitých hlinito-křemičitanů je jejich Ca^{2+} iontoměníčová rychlost, která činí nejméně 2 zrna

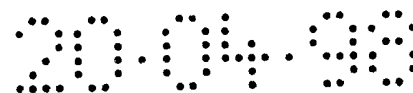
Ca^{2+} /galon/min./-gram/galon a nejčastěji je v rozmezí od 2 do 6 zrn Ca^{2+} /galon/min./-gram/galon.

Doplňkové detergentní složky

Výchozí suchý detergentní materiál podle vynálezu může obsahovat doplňkové detergentní složky, a/nebo mohou být doplňkové složky přidány k detergentnímu přípravku během jednotlivých výrobních kroků. Doplňkovými materiály jsou další detergentní složky, bělidla, bělicí aktivátory, látky podporující, nebo naopak snižující pěnivost, látky, zabráňující ztrátě lesku, antioxidanty, látky rozpouštějící a uvolňující nečistoty, germicidy, regulátory pH, doplňkové alkalické látky, chelatační činidla, smektické jíly, enzymy, enzymové stabilizátory a parfémy, viz. Baskerville, Jr. a kol. U.S. patent č. 3,936,537 zveřejněný 3. února 1976.

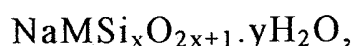
Dalšími složkami mohou být například různé ve vodě rozpustné alkalické kovy, amonné, nebo substituované amonné fosforečnany, polyfosforečnany, soli fosfonových kyselin a jejich polymery, uhličitany, boritany, polyhydroxy sulfonany, polyacetáty, soli karboxylových kyselin a jejich polymery. Preferované jsou soli citovaných sloučenin, nejraději fosforečné a uhličitě soli a soli C_{10} - C_{18} mastných kyselin a jejich polymerů s alkalickými kovy, nejraději se sodíkem, a jejich směsi. Nejčastěji používané jsou tripolyfosforečnan sodný, pyrofosforečnan tetrasodný, citran, vínán, mono- a di-jantarany a jejich směsi (viz níže).

Ve srovnání s amorním křemičitanem sodným vykazuje krystalický vrsvený křemičitan sodný prokazatelně zvýšenou Ca a Mg iontoměničovou kapacitu. Navíc krystalický křemičitan sodný preferuje hořečnaté ionty před vápenatými, což je vlastnost,



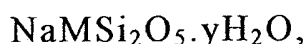
nezbytná k odstranění téměř veškeré „tvrdosti“ vody. Krystalické vrstvené křemičitany sodné jsou ovšem dražší, než amorfni křemičitany, nebo kterékoli další složky. A proto, aby bylo možné vyrábět ekonomicky dostupné prací prášky, musí být velmi pečlivě určeno potřebné množství krystalických vrstvených křemičitanů sodných.

Krystalické vrstvené křemičitany sodné, vhodné pro použití podle vynálezu mají většinou vzorec:



kde M je sodíkový nebo vodíkový atom, x je číslo od asi 1,9 do 4 a y je číslo přibližně od 0 do 20.

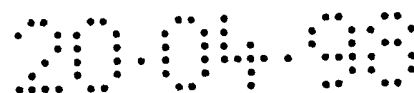
Nejčastěji jsou používány křemičitany sodné se vzorcem:



kde M je sodíkový nebo vodíkový atom 4 a y je číslo přibližně od 0 do 20. Takové a i další krystalické křemičitany sodné jsou diskutovány v Corkill a kol. U.S. patent č. 4,605,509.

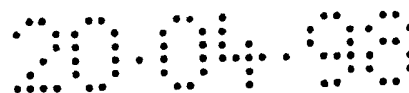
Typickými příklady anorganických fosforečných složek přípravku podle vynálezu jsou sodné a draselné tripolyfosfáty, pyrofosfáty, polymerní metafosfáty se stupněm polymerizace přibližně 6 až 21 a ortofosfáty. Příkladem polyfosfonových složek mohou být sodné a draselné soli kyseliny etylen difosfonové, sodné a draselné soli etan 1-hydroxy-1,1-difosfonové kyseliny a sodné a draselné soli etan.1,1,2-trifosfonové kyseliny. Další fosforečné složky detergentních přípravků jsou popsány v U.S. patentech č. 3,159,581; 3,213,030; 3,422,021; 3,422,137; 3,400,176 a 3,400,148.

Příklady anorganických složek bez obsahu fosforu mohou být např. tetraboritan dekahydrát nebo křemičitany s hmotnostním poměrem



SiO_2 a oxidu alkalického kovu v rozmezí přibližně 0,5 - 4, nejčastěji pak 1 až 2,4. Ve vodě rozpustné nefosforové organické složky podle vynálezu zahrnují různé amonné a substituované amonné polyacetáty, soli karboxylových, polykarboxylových nebo polyhydroxy sulfonových kyselin, a nebo jejich soli s alkalickým kovem. Příkladem mohou být sodné, draselné, lithné, amonné či substituované amonné soli kyselin etylen diamin tetraoctové, nitrilotrioctové, oxydijantarové, mellitové, benzen polykarboxylové nebo citrónové.

Polymerní složky přípravků na bázi karboxylových kyselin jsou diskutovány v U.S. patentu č. 3,308,067, Diehl, zveřejněném 7. března 1967. Tyto materiály zahrnují ve vodě rozpustné soli homo- nebo kopolymerů alifatických karboxylových kyselin jako např. kyseliny maleinové, itakonové, mesakonové, fumarové, akonitové, citrakonové a metylen malonové. Některé z těchto sloučenin mohou být použity jako ve vodě rozpustný aniontový polymer tak, jak bylo popsáno, ale pouze ve směsi s nemýdlovým aniontovým saponátem. Dalšími vhodnými polykarboxyláty pro použití podle vynálezu jsou polyacetalové karboxyláty popsané v U.S. patentu 4,144,226, Crutchfield a kol., zveřejněném 13. března 1979 a v U.S. patentu 4,246,495 Crutchfield a kol., zveřejněném 27. března 1979. Tyto polyacetalové karboxyláty mohou být připraveny smísením esteru glyoxylové kyseliny a iniciátoru polymerizace v polymerizačních podmínkách. Výsledný ester polyacetalového karboxylátu je poté chemicky upraven na koncových skupinách, čímž je polyacetalový karboxylát stabilizován proti rychlé depolymerizaci v alkalických podmínkách, je převeden na odpovídající sůl a přidán k detergentnímu prostředku. Zvláště vhodnými polykarboxylátovými



složkami jsou étery solí karboxylových kyselin obsahující kombinaci tartarát monosukcinátu a tartarát disukcinátu, popsané v U.S. patentu 4,633,071, Bush a kol., zveřejněném 5. května 1987. Bělicí činidla a aktivátory jsou popsány v U.S. patentu č. 4,412,934, Chung a kol, zveřejněném 1. listopadu 1983 a v dalším U.S. patentu č. 4,483,781, Hartman, zveřejněném 20. listopadu 1984. Chelatační činidla jsou také popsána v U.S. patentu č. 4,633,071, Bush a kol, 1987, a to v kap. 17, ř.54 až kap. 18, ř. 68. Modifikátory pěnivosti patří mezi další možné přísady a jsou popsány v U.S. patentu č. 3,933,672, Bartoletta a kol. zveřejněném 20. ledna 1976 a U.S. patentu č. 4,136,045, Gault a kol., zveřejněném 23. ledna 1979.

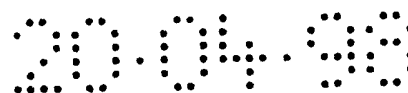
Vhodné smektické jíly pro použití podle vynálezu jsou popsány v U.S. patentu č. 4,762,645, Tucker a kol., zveřejněném 9. srpna 1988, a to v kap. 6 ř. 3 až po kap. 7 ř. 24. vhodné doplňkové detergentní složky jsou jmenovány v Baskervillově patentu kap.13, ř. 54 až kap. 16, ř. 16 a v U.S. patentu č. 4,633,071, Bush a kol., zveřejněném 5. května 1987.

Pro lepší ilustraci navrhovaného vynálezu následují příklady provedení vynálezu, které však nejsou v žádném případě limitující.

Příklady provedení vynálezu:

Příklad 1

Tento příklad popisuje sériový způsob výroby detergentního prostředku. Nízkodenzitní aglomerovaný detergentní prostředek je připraven za použití vysokorychlostního potravinářského mixéru CuisenartTM. Nejprve je mixér naplněn směsí suchých detergentních prášků, konkrétně uhličitanu sodného (průměrná velikost částice 5



- 30 μm , připraveného pomocí Air Classified Mill), nízkodenzitního tripolyfosfátu sodného (dodávaný společností FMC Corporation) a pentahydrátu boraxu (dodávaný USBORAX). Na povrch práškové směsi je po 15 s mixování při vysokých otáčkách přidána vodná saponátová pasta obsahující 70 % hmotnosti alkylsírany sodného odvozeného z kokosového oleje (C_nAS) a 30 % vody. Vzorec C_nAS je $\text{C}_x\text{H}_y\text{OSO}_3\text{Na}$, kde $x = 12, 14$ a 16 a $y = 2x+1$. Saponátová pasta je přidávána dokud se v mixéru nevytvoří oddělené aglomeráty či granule. Vodou nasycené aglomeráty jsou potom převedeny do NIROTM, přístroje pro vysoušení na fluidní vrstvě. Aglomeráty jsou vysoušeny při teplotě vzduchu 200 °C a proudění vzduchu 0,98 m/s, dokud není dosaženo teploty odčerpávaného vzduchu 158 °C.

Složení aglomerátů je uvedeno v tabulce I.

TABULKA I
(% hmotnosti)

Složka	I
C_nAS	34,0
čistý uhličitán sodný	20,6
STPP	24,8
pentahydrát boraxu („nabobtnalý“)*)	20,6
Sypná hmota před vysušením (g/l)	627
Sypná hmota po vysušení (g/l)	363

*) „nabobtnalý“ v tomto případě znamená, že pentahydrát boraxu není vysušený, ale je ve své hydratované formě. Zcela neočekávaně byla výsledná sypná hmota aglomerátů po vysušení 363 g/l a aglomeráty se vyznačovaly dobrou schopností srážet rozpuštěné nečistoty („cake strength“) a sypkostí.

Srovnávací příklady 2-3

V těchto příkladech byly detergentní prostředky připraveny postupem jako v příkladu 1, ale bez přidání hydratované soli, a proto zde slouží jako srovnávací. V tabulce II jsou uvedena složení přípravků II a III.

TABULKA II
(% hmotnosti)

Složka	II	III
CnAS	39,0	33,8
čistý uhličitan sodný	30,5	20,6
STPP	30,5	25,0
pentahydrát boraxu („nenabobtnalý“*)	-	20,6
Sypná hmota před vysušením (g/l)	565	572
Sypná hmota po vysušení (g/l)	561	588

*) „nenabobtnalý“ v tomto případě znamená, že pentahydrát boraxu byl před použitím vysušen. Sypná hmota výsledných aglomerátů je prokazatelně vyšší, neboť částice se při sušení „nenafouknou“, čímž by svoji denzitu snížily. To je způsobeno skutečností, že sůl

(pentahydrát boraxu), která je v příkladu 2 použita, není hydratovaná.

Po přečtení tohoto detailního popisu vynálezu budou odborníkům jistě zřejmé mnohé další varianty navrhovaného procesu. Popis vynálezu ani příklady provedení vynálezu nejsou v žádném případě limitující.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy nízkodenzitního detergentního prostředku, vyznačující se tím, že se skládá z následujících kroků:

(a) aglomerace detergentní saponátové pasty a suchého výchozího materiálu ve vysokorychlostním mixéru za vzniku detergentních aglomerátů, přičemž výchozí suchý detergentní materiál obsahuje hydratovanou sůl, a

(b) vysušení zmíněných detergentních aglomerátů za vzniku detergentního prostředku s denzitou nižší než 600 g/l.

2. Způsob podle nároku 1 vyznačující se tím, že denzita výsledného detergentního prostředku je nižší než 500 g/l.

3. Způsob podle nároků 1 a 2 vyznačující se tím, že suchý výchozí materiál je dále charakterizovaný obsahem dalších složek vybraných ze skupiny, obsahující hlinitokřemičitany, krystalické křemičitany, bezvodý uhličitán sodný a jejich směsi.

4. Způsob podle nároků 1, 2 a 3 vyznačující se tím, že zmíněná hydratovaná sůl je vybraná ze skupiny obsahující kyselinu citrónovou, hydratované sírany, hydratované uhličitany, hydratované kyselé uhličitany, pentahydrát boraxu a jejich směsi.

5. Způsob podle nároků 1, 2 a 3 vyznačující se tím, že zmíněná hydratovaná sůl je vybraná ze skupiny obsahující Afghanistanite, Andersonite, AshcroftineY, Carletonite, DonnayiteY, Ferrisurite, Franzinite, Gaylussite, Girvasite, Jouravskite, KamphaugiteY, Lepersonnite Gd, Liottite, MckelveyiteY, Sacrofanite, Schrockingerite, Tuscanite, Tyrolite, Vishnevite a jejich směsi.

6. Způsob podle nároků 1 až 5 v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e průměrná doba zpracování zmíněných detergentních aglomerátů ve zmíněném vysokorychlostním mixéru je v rozmezí od 2 do 45 sekund.
7. Způsob podle nároků 1 až 6 v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e viskozita zmíněné saponátové pasty je v rozmezí 5 000 až 100 000 cps.
8. Způsob podle nároků 1 až 7 v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e zmíněná saponátová pasta se skládá z vody a saponátu, vybraného ze skupiny, obsahující saponáty aniontové, neiontové, s obojetným iontem, amfolytické a kationtové a jejich směsi.
9. Způsob podle nároků 1 až 8 v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e do procesu výroby je zařazen krok zpracování aglomerátů v mixéru s mírnými otáčkami, ve kterém dochází ještě k další aglomeraci. Tento krok následuje po aglomeračním kroku a předchází vysoušení vzniklých aglomerátů.
10. Způsob přípravy nízkodenzitních detergentních aglomerátů v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e se skládá z následujících kroků:
(a) aglomerace detergentní saponátové pasty a suchého výchozího materiálu ve vysokorychlostním mixéru za vzniku detergentních aglomerátů, přičemž výchozí suchý detergentní materiál obsahuje hydratovanou sůl vybranou ze skupiny obsahující kyselinu citrónovou, hydratované sírany, hydratované uhličitany, hydratované kyselé uhličitany, pentahydrát boraxu, Afghanistanite, Andersonite, AshcroftineY, Carletonite, DonnayiteY, Ferrisurite, Franzinite, Gaylussite, Girvasite, Jouravskite, KamphaugiteY, Lepersonnite Gd, Liottite, MckelveyiteY, Sacrofanite, Schrockingerite, Tuscanite, Tyrolite, Vishnevite a jejich směsi.

(b) zpracování zmíněných detergentních aglomerátů v mixéru s mírnými otáčkami, kde dochází k další aglomeraci a

(c) vysoušení detergentních aglomerátů za vzniku nízkodenzitního detergentního prostředku s denzitou nižší než 500 g/l.