



(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(21) A bejelentés ügyszáma: P 92 02101
(22) A bejelentés napja: 1992. 06. 24.
(30) Elsőbbségi adatok:
9113675.4 1991. 06. 25. GB

(40) A közzététel napja: 1993. 03. 01.
(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1999. 08. 30.

(11) Lajstromszám:

216 715 B

(51) Int. Cl.⁶

C 11 D 3/37

(72) Feltalálók:

Chapple, Andrew Paul, Wrexham, Clwyd (GB)
Emery, William Derek, Wirral, Merseyside (GB)
Knight, Peter Cory, Wirral, Merseyside (GB)

(73) Szabadalmas:

UNILEVER N. V., Rotterdam (NL)

(74) Képviseelő:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,
Budapest

(54)

Szemcsés detergenskompozíció

KIVONAT

A találmány szerinti szabadon folyó, szemcsés detergenskompozíció

(i) vízmentes alapon számítva 10–100 tömeg% zeolitot tartalmazó szemcsés hordozóanyagot és

(ii) folyadék, viszkózus folyadék, olaj vagy viasz jellegű detergens-alkotórészt

tartalmaz. A találmány szerinti detergens zeolitiként legfeljebb 1,33 szilícium:alumínium arányú, MAP típusú zeolitot tartalmaz, és a detergens-alkotórész MAP típusú zeolithoz viszonyított tömegaránya legalább 0,01:1.

A találmány tárgya szabadon folyó, szemcsés detergenskompozíció, amely

(i) vízmentes alapon számítva 10–100 tömeg% zeolitot tartalmazó szemcsés hordozóanyagot és

(ii) folyadék, viszkózus folyadék, olaj vagy viasz jellegű detergens-alkotórész tartalmaz.

A kristályos alkálifém-alumínium-szilikát (zeolit) azon képessége, hogy vizes oldatból kalciumionokat megköt, ahhoz vezetett, hogy ismert módon detergensalkotórészeként használt foszfátokat helyettesít. Zeolitot tartalmazó sajátos detergenskompozíciókat részletesen ismertet a szakirodalom, így az 1 473 201 számú nagy-britanniai szabadalmi leírás, és ezek a kompozíciók Európa, Japán és az USA számos részén kereskedelmi forgalomban vannak.

Bár a zeolit számos kristályos alakja ismert, detergenshez előnyösen mindig A típusú zeolitot használnak, a zeolit egyéb, így X vagy P(B) típusairól megállapították, hogy nem kielégítő vagy túl lassú kalciumfelvételük folytán nem kedvezőek. Az A típusú zeolitnak az az előnye, hogy a maximálisan lehetséges alumínium:szilícium arányt vagy az elméletileg lehetséges, minimális 1,0 értékű szilícium:alumínium arányt, így „maximális mennyiségű alumíniumot” tartalmazó szerkezet, így vizes oldatból kalciumion-fellevő képessége eredendően nagyobb, mint az X és P típusú zeolitoké, amelyek általában kisebb arányban tartalmaznak alumíniumot (vagy amelyekben a szilícium:alumínium arány nagyobb).

A 384 070 számú európai közrebecsátási irat új P típusú (maximális mennyiségű alumíniumot tartalmazó P típusú vagy MAP típusú zeolitot) ismertet, amelynek szilícium:alumínium aránya különösen kicsi, nem haladja meg az 1,33 értéket, és előnyösen nem nagyobb, mint 1,15. Igazolták, hogy ez az anyag sokkal hatásosabb detergensképző, mint a hagyományos 4A típusú zeolit.

A 3 112 176 számú USA-beli szabadalmi leírás új típusú zeolit metakaolinból történő előállítására vonatkozik, amely zeolitban a szilícium:alumínium arány megközelítőleg 1:1, és a zeolit kivételesen nagy kapacitást mutat bázikus anyagok és olaj megkötése szempontjából. Ez a zeolit olyan röntgendiffrakciós vizsgálati eredményeket mutat, mint amelyek a P típusú zeolitra jellemzőek. Az anyag viszonylag nagy mennyiségű titánszennyezést tartalmaz (ami a metakaolin kiindulási anyagból származik). Javasolt alkalmazási területei a vegyiparban és a cukorgyártásban alkalmazott vízkezelés, továbbá műanyag- és gumigyártmányok előállítása során pigmentként vagy töltőanyagként történő alkalmazás.

Az A típusú zeolitot detergenskompozíciók folyékony alkotórészei, így nemionos felületaktív anyagok hordozóanyagaként is alkalmazzák; az 1 504 212 számú nagy-britanniai szabadalmi leírás por alakú A típusú zeolitnak nemionos felületaktív anyagok lehetséges hordozóanyagaként történő alkalmazását írja le. A 149 264 számú európai közrebecsátási irat A típusú zeoliton alapuló, porlasztással szárított szemcsés anyagot ismertet

nagy mennyiségű folyadék, viszkózus folyadék, olaj vagy viasz jellegű detergens-alkotórészek, így nemionos felületaktív anyagok hordozójaként; a kapott járulékos termékek szabadon folyó porok.

5 Meglepő módon azt állapítottuk meg, hogy a MAP típusú zeolit mind por alakban, mind granulált formában, egyéb anyagokkal együtt vagy egyéb anyagok nélkül lényegesen felülmúlja az A típusú zeolitot folyadék, viszkózus folyadék, olaj vagy viasz jellegű detergens-alkotórészek, így nemionos felületaktív anyagok hordozójaként, ami lehetővé teszi nagy mennyiségű ilyen alkotórészeket tartalmazó stabil, szabadon folyó porok előállítását.

10 A találmány lényege szabadon folyó, szemcsés detergenskompozíció, amely

15 (i) vízmentes alapon számítva 10–100 tömeg% zeolitot tartalmazó szemcsés hordozóanyagot és

(ii) folyadék, viszkózus folyadék, olaj vagy viasz jellegű detergens-alkotórészt tartalmaz.

20 A találmány szerinti termék zeolitiként legfeljebb 1,33 szilícium:alumínium arányú, MAP típusú zeolitot tartalmaz, és a detergens-alkotórész MAP típusú zeolithoz viszonyított tömegaránya legalább 0,01:1.

25 A találmány szabadon folyó, szemcsés detergenskompozíciót biztosít, amely önmagában kész detergens termék lehet, vagy pedig egy összetettebb termék. A találmány azon a megfigyelésen alapszik, hogy a MAP típusú zeolit az A típusú zeolittal összehasonlítva nem várt módon lényegesen nagyobb adszorpciós és hordozókapacitást mutat folyadék, viszkózus folyadék, olaj vagy viasz jellegű alkotórészek tekintetében.

30 A találmány szerinti kompozíciónak két alapvető alkotórésze van: i) szemcsés hordozóanyag és ii) a hordozón adszorbeált folyadék, viszkózus folyadék, olaj vagy viasz jellegű alkotórész. Adott vagy kívánt esetben egyéb detergens-alkotórészek is jelen lehetnek.

35 A detergens-alkotórész MAP típusú zeolithoz viszonyított aránya legalább 0,01:1, előnyösen 0,01:1 és 1,4:1 között van, még előnyösebben a 0,01:1 és 0,75:1 közötti tartományban lehet. A fenti arány értéke előnyösen legalább 0,01:1, előnyösebben legalább 0,35:1, még előnyösebben 0,45:1, és elérheti az 1:1 vagy akár az 1,4:1 értéket; azonban a MAP típusú zeolit teljes hordozóanyag-kapacitását nem hasznosító, kisebb arányú kompozíciók is a találmány oltalmi körébe tartoznak. A fenti arány legelőnyösebb értéke 0,1:1 és 1:1 között van.

40 A találmány szerinti kompozíciók a szemcsés hordozóanyag és a detergens-alkotórész össztömegére vonatkoztatva 2–45% detergens-alkotórészt tartalmaznak.

A szemcsés hordozóanyag

45 A szemcsés hordozóanyag teljes mértékben vagy részben MAP típusú zeolítból áll.

MAP típusú zeolit

50 MAP (maximális mennyiségű alumíniumot tartalmazó P) típusú zeolitot és detergenskompozíciókban történő alkalmazását a 384 070 számú európai közrebecsátási iratban ismertetik. Az idézett helyen olyan

P zeolit típusú alkálifém-alumínium-szilikátként határozzák meg, amelynek szilícium:alumínium aránya nem haladja meg az 1,33 értéket, előnyösen a 0,9–1,33 tartományban, még előnyösebben a 0,9–1,2 tartományban van.

Különös érdeklődésre tarthat számot az a MAP típusú zeolit, amelynek szilícium:alumínium aránya nem haladja meg az 1,15 értéket, és különösen előnyös az a MAP típusú zeolit, amelynek szilícium:alumínium aránya nem nagyobb, mint 1,07.

A MAP típusú zeolit kalciummegkötő képessége 1 g vízmentes alumínium-szilikátra vonatkoztatva legalább 150 mg kalcium-oxid az 1 473 201 számú nagybritanniai szabadalmi leírásban ismertetett szabványos eljárással mérve, amely eljárást a 384 070 számú európai közrebocsátási irat is ismertet I. módszerként. A kalciummegkötő képesség szokásosan legalább 160 mg CaO/g, és elérheti a 170 mg CaO/g értéket. A 384 070 számú európai közrebocsátási iratban II. módszer néven leírt eljárással meghatározott „effektív kalciummegkötő képesség” értéke a MAP típusú zeolit esetén általában legalább 145 mg CaO/g, előnyösen legalább 150 mg CaO/g.

Bár egyéb zeolitokhoz hasonlóan a MAP típusú zeolit is tartalmaz hidratációs vizet, a találmány szempontjából a zeolit mennyiségét és arányát általában eleméleti vízmentes anyagként adjuk meg. A hidratált MAP típusú zeolitban környezeti hőmérséklet és nedvességtartalom mellett jelen lévő víz mennyisége általában 20 tömeg%.

A MAP típusú zeolit szemcsemérete

A találmány szempontjából előnyös MAP típusú zeolit különösen finom eloszlású és (a későbbiekben meghatározott) d_{50} -értéke a 0,1 és 5,0 μm , előnyösebben a 0,4 és 2,0 μm , legelőnyösebben a 0,4 és 1,0 μm közötti tartományban van.

A „ d_{50} ” mennyiség azt jelöli, hogy a szemcsék 50 tömeg%-ának átmérője kisebb, mint a megadott szám, és léteznek a megfelelő „ d_{80} ”, „ d_{90} ” és hasonló mennyiségek is. A különösen előnyös anyagok d_{90} -értéke 3 μm -nél kisebb, valamint d_{50} -értéke kisebb, mint 1 μm .

A szemcseméret meghatározására különböző eljárások ismeretese, és ezek valamelyest eltérő eredményeket szolgáltatnak. A leírásban a szemcseméret eloszlását és (a tömegre vonatkoztatott) átlagértékeket Malvern Mastersizer márkanévű berendezéssel határoztuk meg 45 mm-es lencse alkalmazásával, miután ioncserélt vízben diszpergáltuk és 10 perc időtartamig ultrahanggal kezeltük a vizsgálandó anyagot.

Előnyös, azonban nem alapvető fontosságú, hogy a MAP típusú zeolit nemcsak kis átlagos szemcseméretű alakban legyen, hanem nagy részecskéket csekély arányban tartalmazzon, vagy azoktól lényegében mentes legyen. Így a szemcseméret-eloszlás kedvezően olyan, hogy a szemcsék legalább 90 tömeg%-a, előnyösen legalább 95 tömeg%-a kisebb, mint 10 μm ; legalább 85 tömeg%-a, előnyösen legalább 90 tömeg%-a kisebb, mint 6 μm ; és legalább 80 tömeg%-a, előnyösen legalább 85 tömeg%-a kisebb, mint 5 μm .

Por alakú MAP típusú zeolit

A találmány első kiviteli alakjának megfelelően a hordozóanyag egyszerűen por alakú MAP típusú zeolit. A por alakú MAP típusú zeolitról megállapították, hogy kitűnő hordozóanyag: a szabadon folyó jelleg elvesztéséig felvett (g/g vízmentes zeolitra vonatkoztatott) ásványolaj mennyisége 1,2–1,9-szerese a kereskedelmi forgalomban kapható, por alakú A típusú zeolitra vonatkozó megfelelő mennyiségnek.

10 Kívánt esetben a MAP típusú zeolit porával elkeverve egyéb por alakú detergens-alkotórészek is jelen lehetnek.

MAP típusú zeolit granulált alakban

15 A MAP típusú zeolit szemcsemérete kicsi, és az anyag kényelmesebben kezelhető, ha nagyobb szemcsék képzése céljából porlasztásos szárítás vagy egyéb, oszlopot nem alkalmazó eljárás útján granulálják.

20 A típusú zeoliton alapuló, ilyen típusú granulált anyagok jól ismertek és a kereskedelmi forgalomban kaphatók, ilyenek a Wessalith CS és CD márkanévű termékek (gyártó cég: Degussa AG, NSZK).

A találmány egy másik változata szerint ezért a hordozóanyag olyan granulátum, amely 10–80 tömeg%, előnyösen 50–80 tömeg% MAP típusú zeolitról áll.

25 A porlasztással szárított granulátumokon kívül a találmány ezen változata oszlopot nem alkalmazó eljárásokkal, így szárazkeveréssel és granulálással előállított szemcsés hordozóanyagokra is kiterjed.

30 A találmány fenti változatainak megfelelő készítményeket előállíthatjuk úgy, hogy a (por vagy granulátum) hordozóanyagot egy vagy több folyadék, viszkózus folyadék, olaj vagy viasz jellegű alkotórészsel permetezik be. Az ilyen készítmények általában összetettebb termékekhez használatosak inkább, mint önálló detergensként.

MAP típusú zeolitot tartalmazó detergens alappor

A találmány értelmében eljárhatunk úgy is, hogy a MAP típusú zeolitot detergensaktivitású anyagokat és adott esetben egyéb összeférhető alkotórészeket, így kiegészítő alkotókat, nátrium-szilikátot, fluoreszkáló anyagokat és anyagok ismételt leválását meggátló polimereket tartalmazó detergens alapporba visszük be. Ilyen alapport előállíthatunk porlasztásos szárítással, azonban használhatunk oszlopot nem alkalmazó eljárásokat, így szárazkeverést vagy granulálást is. A MAP típusú zeolit mennyisége az alapporban alkalmasan 10–80 tömeg% lehet.

50 Az alapport ezt követően kezelhetjük egy vagy több folyadék, viszkózus folyadék, olaj vagy viasz jellegű detergens-alkotórészsel.

55 A kapott szemcsés kompozíció lehet már teljesen formált detergenskompozíció, vagy kívánt esetben a végtermék előállítására ismert módon további szemcsés alkotórészeket keverhetünk (utánadagolhatunk) ahhoz.

MAP típusú zeolit nagy ömlesztett sűrűségű agglomerátumban

60 A találmány első kiviteli alakjának további változata nagy fordulatszámú keverő/granuláló berendezésben

előállított, nagy ömlesztett sűrűségű szemcsés anyag. A találmány ezen kiviteli alakjának megfelelően agglomerátum vagy nagy ömlesztett sűrűség elérésére (általában por alakú) MAP típusú zeolitot a folyadék, vizkózus folyadék, olaj vagy viasz jellegű detergens-alkotórészsel keverjük és granuláljuk nagy fordulatszámú keverő/granuláló berendezésben, adott esetben egyéb alkotórészekkel együtt.

Megfelelő agglomerátum eléréséhez szükséges lehet kötőanyag bevitel. Alkalmos kötőanyagok lehetnek többek között polikarboxilát-polimerek, így akrilsav és/vagy maleinsav polimerei vizes oldatban; valamint szervesetlen sók, így nátrium-karbonát vagy nátrium-szilikát vizes oldatai. Detergensaktivitású vegyületek is szolgálhatnak kötőanyagként, és bizonyos kompozíciók már tartalmaznak olyan alkotórészeket, így detergensaktivitású vegyületeket, amelyek további kötőanyagok hozzáadását szükségtelenné teszik. Az agglomeráció létrehozásához szükséges lehet további víz, valamint a víz hozzáadását követő szárítási művelet.

A termék (agglomerátum) alkalmasan tartalmazhat 20–80 tömeg% MAP típusú zeolitot, 15–40 tömeg% folyadék, vizkózus folyadék, olaj vagy viasz jellegű detergens-alkotórészt, valamint a 100 tömeg%-hoz szükséges mennyiségben kötőanyagot, vizet és adott esetben egyéb alkotórészeket.

Az eljárást lefolytathatjuk nagy fordulatszámú, szakaszos keverő/granuláló berendezésben, amely mind keverő-, mind aprítóhatást kifejt, a 340 013 számú európai közrebocsátási iratban ismertetett módon. Előnyös, ha a keverő és az aprító egymástól függetlenül és egymástól függetlenül változtatható sebességgel működtethető. Egy ilyen keverőberendezés egyesíthet nagy energiájú keverést aprítási művelettel, használható azonban egyéb, enyhébb keverési módban is, akár úgy, hogy az aprító működésben van vagy nincs. Az ismertetett berendezés ezért nagyon sokoldalúan és rugalmasan alkalmazható.

A szakaszos, nagy fordulatszámú keverő/granuláló berendezés előnyös típusa medence alakú, és előnyösen függőleges helyzetű keverőtengellyel van ellátva. Különösen előnyös keverők a Fukae FS–G márkanévű keverőberendezések (gyártó cég: Fukae Powtech Kogyo Co., Japán). Ez a berendezés lényegében felső nyílásán át hozzáférhető, medence alakú tartály, amely alján függőleges helyzetű keverővel, az egyik oldalfalon pedig aprítóval van ellátva. A keverő és az aprító egymástól függetlenül és egymástól függetlenül változtatható sebességgel működtethető.

A fentiek értelmében a Fukae típusú keverő szakaszos működtetést kíván. Egy másik változatként alkalmazhatunk folyamatos eljárásokat, ehhez folyamatos működésű, nagy fordulatszámú keverő/granuláló berendezést, így a Lödige Recycler kereskedelmi nevű berendezést alkalmazzuk, amit adott esetben közepes fordulatszámú, folyamatos üzemi keverő/granuláló berendezés, így a Lödige Ploughshare alkalmazása követ. Alkalmos eljárásokat ismertetnek a 367 339, a 3 190 251 és a 420 317 számú európai közrebocsátási iratok.

A találmány ezen megoldásának egyik változatában a nagy fordulatszámú keverő/granuláló berendezést arra használjuk, hogy egy anionos felületaktív anyag savas prekursorát, így lineáris alkil-benzolsulfonsavat vagy egy primer alkohol kénsavas alakját in situ semlegesítsünk semlegesítő hatású lúgos só, így nátrium-karbonátot és MAP típusú zeolitot tartalmazó szilárd keverékkel. Ilyen típusú eljárásokat ismertet a 352 135 és a 420 317 számú európai közrebocsátási irat.

Ha ezt követően szárítási lépésre van szükség, azt kényelmesen és hatásos módon folytathatjuk le örvényágyas berendezésben.

A kapott granulátum ömlesztett sűrűsége általában legalább 700 g/l. Ezt használhatjuk önmagában teljes detergenskompozícióként, vagy összekeverhetjük külön előállított egyéb komponensekkel vagy keverékekkel, és így egy végtermék elsődleges vagy mellékes részét állítjuk elő.

A folyadék, vizkózus folyadék, olaj vagy viasz jellegű detergens-alkotórész

Ez az alkotórész lehet bármilyen anyag, amely funkciót tölt be, és kívánt esetben szemcsés detergenskompozíciók része.

Ez az alkotórész lehet detergensaktivitású vegyület (felületaktív anyag), amely viszont lehet anionos, nemionos, belső só, amfoter vagy kationos jellegű.

A találmány különösen hasznos arra, hogy folyékony vagy mobil felületaktív anyagokat vagy felületaktív anyagok keverékét detergens porokba bejuttassuk. Különösen értékesnek találtuk abból a szempontból, hogy nagy mennyiségű mobil, nemionos felületaktív anyagokat vagy anionos és nemionos felületaktív anyagok mobil keverékeit detergens porokba bejuttassuk.

Nemionos felületaktív anyagok jól ismertek a szakember számára. Különösen előnyösek az etoxilezett nemionos felületaktív anyagok. Ezek alkalmas vegyületei magukban foglalnak 10–20 szénatomos alifás, 1 mol alkoholra vonatkoztatva 1–20 mol etilén-oxiddal etoxilezett alkoholokat; közelebről 12–15 szénatomos primer vagy szekunder alifás, 1 mol alkoholra vonatkoztatva 1–10 mol etilén-oxiddal etoxilezett alkoholokat. A találmány szempontjából különösen előnyösek azok az alkoholok, amelyeknek átlagos etoxilezési mértéke 10-nél kisebb, minthogy ezek mozgékonyabbak, mint az erősebben etoxilezett anyagok.

A találmány az etoxilezett típusokon kívül egyéb nemionos felületaktív anyagokra is alkalmazható, így alkil-poliglikozidokra; O-alkanoil-glükozidokra (423 968 számú európai közrebocsátási irat); és alkil-szulfoxidokra (9 116 933 4 számú nagy-britanniai közrebocsátási irat).

Anionos és nemionos felületaktív anyagok mozgékony elegyeit és nemionos felületaktív anyagoknak anionos felületaktív anyagok savas prekursoraival alkotott keverékeit ismertet a 265 203 számú európai szabadalmi leírás.

A találmány szellemében alkalmazható különösen előnyös folyadék, vizkózus folyadék, olaj vagy viasz

jellegű detergens-alkotórész etoxilezett nemionos felületaktív anyag és primer vagy szekunder alkohol-szulfát elegye.

A találmány egyik kiviteli alakjával kapcsolatban említettek szerint a folyadék, viszkózus folyadék, olaj vagy viasz jellegű detergens-alkotórész anionos felületaktív anyag savas prekursora, így lineáris alkil-benzol-szulfonsav is lehet. Ebben az esetben a keverést, granulálást vagy egyéb eljárás műveletet általában a semlegesítés kíséri, így a végtermék a felületaktív anyagot semlegesített alakban, sóként tartalmazza.

A találmány szerinti szemcsés detergens készítményekben beépülve jelen lehetnek egyéb alkotórészek, így habzásszabályozó szilikonok, viaszok vagy szénhidrogének; textilszálakat lágyító vegyületek; enzimek és illatosítóanyagok.

Folyási tulajdonságok

A találmány szerinti kompozíciók kitűnő folyási tulajdonságot mutatnak még abban az esetben is, ha nagy arányban tartalmaznak folyadék, viszkózus folyadék, olaj vagy viasz jellegű detergens-alkotórészt.

A találmánnyal összefüggésben a por folyását dinamikus folyási sebességként, ml/s mértékegységben definiáljuk, amelynek értékét a következő eljárással határozzuk meg. Az alkalmazott berendezés hengeres, 35 mm belső átmérőjű és 600 mm hosszúságú üvegcsővet tartalmaz. A csövet olyan helyzetben rögzítjük, hogy hosszanti iránya függőleges legyen. A cső alsó végét 15° belső szögű és 22,5 mm átmérőjű alsó kilépőnyílással ellátott, poli(vinil-klorid)-anyagú sima kúppal zárjuk el. Egy első, rúd alakú érzékelőt a kilépőnyílás fölött, attól 150 mm távolságban, egy második, rúd alakú érzékelőt az első érzékelő fölött, attól 250 mm távolságban helyezünk el.

Valamely porminta dinamikus folyási sebességének meghatározására a kilépőnyílást átmenetileg elzárjuk, amit megtehetünk egy kartondarabbal történő elzárással is, és egy tölcséren keresztül port töltünk be a henger felső nyílásán mindaddig, míg a por szintje 10 cm-rel magasabban van, mint a felső érzékelő; a tölcsér és a cső között elhelyezett távtartó biztosítja a töltés egyenletességét. Ezután kinyitjuk a nyílást, és elektronikus eszközökkel meghatározzuk azt az időtartamot (másodpercekben), ami ahhoz szükséges, hogy a por szintje a felső érzékelőtől az alsó érzékelőig süllyedjen. A mérést általában két vagy három alkalommal megismételjük, és meghatározzuk az átlagértéket. Ha V a cső térfogata (ml-ben) a felső és alsó érzékelők között, a dinamikus folyási sebességet (DFR, ml/s mértékegységben) a következő egyenlet adja meg:

$$DFR = \frac{V}{t} \text{ (ml/s).}$$

Az átlagolást és a számítást elektronikusan végezzük, és közvetlenül kijelezve megkapjuk a DFR értékét.

A találmány szerinti kompozíciók dinamikus folyási sebessége általában legalább 90 ml/s, előnyösen legalább 100 ml/s.

Nemionos felületaktív anyag „kivérzése”

A találmány értelmében alkalmazott hordozóanyagoknak nemcsak az A típusú zeoliton alapuló hasonló anyagokét meghaladó kapacitása van folyékony alkotórészek, így nemionos felületaktív anyagok felvétele tekintetében; hanem a tárolás során az ilyen alkotórészek szivárgása vagy kivérzése terén csökkent hajlamot mutatnak. Mozcékony alkotórész, így nemionos felületaktív anyag detergens porban bekövetkező kivérzése azt eredményezheti, hogy a mozcékony alkotórész átjárja a csomagolást, amit belül és kívül elszínez, ami nemkívánatos jelenség.

Egyéb detergens-alkotórészek

A találmány szerinti szemcsés kompozíciók alkothatnak teljes detergenskompozíciót vagy annak fő vagy mellékes részét.

Teljes formálású detergenskompozíciók a találmány értelmében tartalmazhatnak bármilyen szokásos, alkalmas alkotórészeket, így detergensaktivitású vegyületeket (felületaktív anyagokat), amelyek lehetnek anionos, nemionos, kationos vagy amfoter jellegűek vagy belső sók; zsírsavszappanokat; a MAP típusú zeoliton kívül a termék felépítésében részt vevő szerves vagy szervetlen sókat, így egyéb, A vagy X típusú zeolitokat; egyéb szervetlen sókat, így nátrium-szilikátot és nátrium-szulfátot; ismételt leválást meggátló anyagokat, így cellulózszármazékokat és akrilsav/maleinsav polimereket; fluoreszcens anyagokat, fehérítőket, fehérítőprekurzorokat és fehérítőstabilizátorokat; enzimeket; színezékeket; színezett alkotókat és illatosítóanyagokat. A fenti lista csak példa jellegű felsorolást ad.

A következőkben a találmányt példákkal szemlélítjük, amelyekben egyéb utalás hiányában a részeként vagy százalékban megadott adatok tömegre vonatkoznak. A számokkal jelölt minták a találmány szerinti minták, míg a betűkkel jelölt példák összehasonlításhoz szolgálnak.

A példákban használt MAP típusú zeoliton a 384 070 számú európai közrebecsátási irat 1–3. példájában leírthoz hasonló módon állítjuk elő. Az alkalmazott MAP típusú zeolit szilícium:alumínium aránya 1,07. Malvern Mastersizer típusú berendezéssel meghatározott szemcsemérete (d_{50}) 0,8 μm .

Egyéb utalás hiányában A típusú zeolitiként Wessalith P márkanévű port (gyártó cég: Degussa) alkalmazunk.

Nemionos felületaktív anyagként Synperonic A7 és A3 márkanévű termékeket (gyártó cég: ICI) alkalmazunk, amelyek 12–15 szénatomos, 7–3 mol etilén-oxidat etoxilezett alkoholok.

Akrilsav/maleinsav kopolimerként Sokalan CP5 márkanévű terméket (gyártó cég: BASF) használunk.

1. példa. A–E összehasonlító példák

MAP típusú zeolit (1. példa) és 5 különböző, kereskedelmi forgalomban kapható A típusú zeolit (A–E összehasonlító példák) mintáit olajjal titráljuk a BS 3483 számú szabványban ismertetett módszert alkalmazva (Part B7: 1982). Mindegyik minta 100 g, 20 tömeg% víztar-

talmú hidratált anyagot tartalmaz (ami 80 g elvileg vízmentes anyagnak felel meg).

Az A típusú zeolityanyagok a következők:

Példa	Kereskedelmi név	Gyártó cég
A	Wessalith* P	Degussa
B	Doucil* P	Crosfield
C	Birac*	Birac
D	Soprolit*	Montedison
E	IZL	Industrial Zeolites

* védjegy

Az olajabszorpció eredményei a következők:

	Zeolit	Titrlás (g olaj/ minta)	% olaj a terméken	Olaj/víz- mentes zeolit arány
I	MAP	57	41,6	0,71
A	A	36	31,0	0,45
B	A	38	32,2	0,48
C	A	38	32,2	0,48
D	A	29	26,6	0,36
E	A	44	35,5	0,55

2. példa, F összehasonlító példa

Detergens alapporokat készítünk a következő (tömeg%-ban megadott) formálásoknak megfelelően vizet az összedvességre vonatkozó adat tünteti fel:

	2	F
Lineáris alkil-benzolszulfonát	12,20	12,20
7EO nemionos felületaktív anyag	5,60	5,60
Kókuszdíó/faggyú alapú szappan	3,40	3,40
4A típusú zeolit (vízmentesként)	–	36,40
MAP típusú zeolit (vízmentesként)	36,40	–
Akrilsav/maleinsav kopolimer	5,50	5,50
Nátrium-alkáli-szilikát	0,80	0,80
Nátrium-karbonát	22,10	22,10
SCMC (nátrium-karboxi-metil-cellulóz)	1,00	1,00
Fluoreszkáló anyag	0,40	0,40
Nedvesség (névleges)*	12,40	12,40
	100,00	100,00

* A zeolitokat (45,50 tömeg% mértékben) hidratált alakban használjuk, azonban vízmentes anyagként vannak megadva, a hidratációs vizet az összedvességre vonatkozó adat tünteti fel.

Ömlesztett anyagként ezekre a porokra a következő sűrűség határozható meg:

Ömlesztett anyag sűrűsége (g/l) 377 386

A porok 250 g tömegű mintáira ezután forgótányéros berendezésben különböző mennyiségű, 3EO típusú (folyékony) nemionos felületaktív anyagot porlasztunk. A nemionos felületaktív anyag porlasztása után a kapott porokat néhány órán keresztül állni hagyjuk, majd meghatározzuk azok dinamikus folyási sebességét. Az eredmények a következők:

	Adagolt nemionos felületaktív anyag (g)	% nemionos felületaktív anyag (a termékben)	Nemionos felületaktív anyag/(vízmentes) zeolit arány	Dinamikus folyási sebesség (ml/s)	
				2	F
5	0	0	–	120	121
	10	3,85	0,11	114	83
10	15	5,66	0,16	–	69
	20	7,41	0,22	111	23
	25	9,09	0,27	103	–
	30	10,71	0,33	101	–
15	35	12,28	0,38	98	–
	40	13,79	0,44	97	–
	45	15,25	0,49	94	–
	50	16,67	0,55	99	–
20	55	18,03	0,60	23	–

Ezek az eredmények egyértelműen azt mutatják, hogy a MAP típusú alappor lényegesen nagyobb mennyiségű nemionos felületaktív anyag felvételére alkalmas, mielőtt ez a folyási képességét hátrányosan befolyásolná.

3. példa, G összehasonlító példa

A 2. példát ismétljük meg, ennek során zeolitot nagyobb arányban tartalmazó porokat alkalmazunk. A formálásokat a következők szerint készítjük:

	3	G
Lineáris alkil-benzolszulfonát	10,30	10,30
7EO nemionos felületaktív anyag	4,70	4,70
Kókuszdíó/faggyú alapú szappan	2,80	2,80
35 4A típusú zeolit (vízmentesként)	43,10	–
MAP típusú zeolit (vízmentesként)	4,60	4,60
Akrilsav/maleinsav kopolimer	0,70	0,70
Nátrium-alkáli-szilikát	18,70	8,70
40 Nátrium-karbonát	0,90	0,90
SCMC (nátrium-karboxi-metil-cellulóz)	0,30	0,30
Fluoreszkáló anyag	13,90	13,90
Víz (névleges)	12,40	12,40
45	100,00	100,00

Ömlesztett anyagként ezekre a porokra a következő sűrűség határozható meg:

Ömlesztett anyag sűrűsége 370 397

A folyási sebességre vonatkozó mérési adatok a következők:

	Adagolt nemionos felületaktív anyag (g)	% nemionos felületaktív anyag (a termékben)	Nemionos felületaktív anyag/(vízmentes) zeolit arány	Dinamikus folyási sebesség (ml/s)	
				3	G
55	0	0	–	122	120
60	28	10,07	0,23	–	82

Táblázat (folytatás)

Adagolt nemionos felületaktív anyag (g)	% nemionos felületaktív anyag (a termékben)	Nemionos felületaktív anyag/(vízmentes) zeolit arány	Dinamikus folyási sebesség (ml/s)	
			3	G
36	12,59	0,33	118	83
40	13,79	0,37	114	86
44	14,97	0,41	114	55
60	19,35	0,56	112	–
68	21,38	0,63	107	–
76	23,17	0,71	24	–

A vizsgálati eredmények ismét egyértelműen igazolják, hogy a MAP típusú zeolit alappor nagyobb mennyisége nemionos felületaktív anyag felvételére alkalmas.

4. példa, H összehasonlító példa

Nagy ömlesztett sűrűségű detergens alapporokat készítünk oly módon, hogy a 3. és G. példák szerinti, porlasztással szárított alapporokat granuláljuk és tömörítjük Fukae FS–30 típusú, nagy fordulatszámú keverő/granuláló berendezéssel (3EO típusú) nemionos felületaktív anyag jelenlétében. A berendezés keverőjének fordulatszámát 300 fordulat/perc értéken, az aprító fordulatszámát 3000 fordulat/perc értéken tartjuk, a hőmérsékletet vízköpeny segítségével 60 °C-ra szabályozzuk, a granulálási idő pedig 2 perc. Az adagolt nemionos felületaktív anyag mennyiségét úgy szabályozzuk, hogy kielégítő granulálást kapjunk.

A végső kompozíciók összetételére és tulajdonságaira vonatkozó adatok a következők:

	4	H
3. példa szerinti alappor	86,10	–
C összehasonlító példa szerinti alappor	–	90,80
3EO típusú nemionos felületaktív anyag	13,90	9,20
	100,00	100,00
Adagolt nemionos felületaktív anyag: zeolit arány	0,37	0,23
Ömlesztett anyag sűrűsége (g/l)	810	830
Dinamikus folyási sebesség (ml/s)	120	120
Átlagos szemcseméret (µm)	450	420

5. példa, J összehasonlító példa

Az alább (tömeg%-ban) megadott formálású, nagy ömlesztett sűrűségű porokat állítjuk elő oszlopot nem alkalmazó eljárással Fukae FS–30 típusú, nagy fordulatszámú keverő/granuláló berendezés alkalmazásával.

	5	J
A típusú zeolitpor (hidratált*)	–	68,49
MAP típusú zeolitpor (hidratált*)	63,29	–
Akrilsav/maleinsav kopolimer (4%-os vizes oldat)	6,33	6,85

7EO típusú nemionos felületaktív anyag

	24,05	20,55
Víz	6,33	4,11
	100,00	100,00

5 * Víztartalom: 20 tömeg%.

Először a zeolitport adagoljuk a keverő/granuláló berendezésbe, majd a vizes polimer oldatot és a folyékony nemionos felületaktív anyagot, ennek során a keverőt 100 fordulat/perc, az aprítót 3000 fordulat/perc fordulatszámmal működtetjük. A berendezés hőmérsékletét vízköpeny segítségével 25 °C-ra szabályozzuk. Ezt követően adagoljuk be az agglomeráció kiváltásához szükséges víz mennyiségét, ennek során a keverőt 200 fordulat/perc, az aprítót 3000 fordulat/perc fordulatszámmal működtetjük. A műveletet minden esetben 1,5 perc időtartamig végezzük.

A termékeket ezután örvényágyas szárítóberendezésben megszáritjuk, ennek során az alábbi összetételű és tulajdonságú, sűrű, szabadon folyó granulátumot kapjuk.

	5	J
7EO típusú nemionos felületaktív anyag	26,8	22,4
A típusú zeolit (vízmentes anyagként)	–	59,7
MAP típusú zeolit (vízmentes anyagként)	56,8	–
Akrilsav/maleinsav kopolimer	2,8	3,0
Víz (névlegesen)	14,1	14,9
30 Nemionos felületaktív anyag: zeolit arány	0,47	0,37
Ömlesztett anyag sűrűsége (g/l)	845	870
Dinamikus folyási sebesség (ml/s)	147	146
35 Átlagos szemcseméret (µm)	1350	1160

6. és 7. példák, K összehasonlító példa

Ezek a példák szemléltetik a nemionos felületaktív anyag csökkent „kivérzését” a MAP típusú zeolitot tartalmazó hordozóanyagokból a 4A típusú zeolitot tartalmazó hordozóanyagokhoz képest.

Az alkalmazott vizsgálat lehetővé teszi 3 hét időtartamú, 37 °C hőmérsékleten végzett tárolás során végbemelő kivérzés mértékének megbecslését azáltal, hogy meghatározzuk egy porral töltött oszlop aljára és tetejére helyezett, előzőleg meghatározott tömegű szűrőpapírok által abszorbeált nemionos felületaktív anyag mennyiségét.

Mindegyik porból 400 g tömegű mintát mérünk be. Egy 15 cm átmérőjű hengeres tartály aljára 1 cm vastagságban port öntünk, majd a por tetejére egy pontosan meghatározott tömegű szűrőpapírt (Schleicher és Schull No. 589) helyezünk. A szűrőpapír fölé 5 cm vastagságban port töltünk, majd egy második, pontosan meghatározott tömegű szűrőpapírral fedjük be. A por minta maradékával befedjük a második szűrőpapírt. A tartályt légmentesen lezárjuk, és száraz atmoszférában 37 °C hőmérsékleten 3 hét időtartamig tároljuk. A tárolási időszak eltelte után a szűrőpapírokat eltávolítjuk és megmérjük, kiszámítjuk a tömeg növekedését, majd a két értéket átlagoljuk.

A vizsgált porokat az 5. példában leírt módon, Fukae típusú berendezésben végzett granulálással állítjuk elő.

A kompozíciókat és a kapott eredményeket a következő táblázat foglalja össze. Nemionos felületaktív anyagként Synperocin A3 típusú gyártmányt alkalmazunk. A megadott mennyiségek tömeg%-ban értendők.

	K	6	7
4A típusú zeolit (vízmentes)	32	26,8	22,4
MAP típusú zeolit (vízmentes)	–	32	32
Nátrium-karbonát	15	–	7,5
3EO típusú nemionos felületaktív anyag	17	17	17
Nemionos felületaktív anyag: zeolit arány	0,53	0,53	0,53
A szűrőpapír tömegének növekedése (g)	88	59	57

4A típusú zeolit alkalmazása esetén nátrium-karbonátra van szükség az eredményes granulálás elérése érdekében (K összehasonlító minta), míg ugyanazon mennyiségű MAP típusú zeolit nem igényli nátrium-karbonát alkalmazását (6. példa). A 6. és 7. példa összehasonlítása azt mutatja, hogy a nátrium-karbonát alig vagy nem befolyásolja a kivérzést, így a MAP típusú zeolittal kapott jobb eredményeket nem a nátrium-karbonát hiánya okozza.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Szabadon folyó, szemcsés detergenskompozíció amely

(i) vízmentes alapon számítva 10–100 tömeg% zeolittal tartalmazó szemcsés hordozóanyagot és

(ii) folyadék, viszkózus folyadék, olaj vagy viasz

tartalmaz, *azzal jellemezve*, hogy zeolitiként legfeljebb 1,33 szilícium:alumínium arányú, MAP típusú zeolittal tartalmaz, és a detergens-alkotórész MAP típusú zeolithoz viszonyított tömegaránya legalább 0,01 : 1.

2. Az 1. igénypont szerinti detergenskompozíció, *azzal jellemezve*, hogy a detergens-alkotórész MAP típusú zeolithoz viszonyított tömegaránya 0,01 : 1 és 1,4 : 1 között van.

3. A 2. igénypont szerinti detergenskompozíció, *azzal jellemezve*, hogy a detergens-alkotórész MAP típusú zeolithoz viszonyított tömegaránya 0,01 : 1 és 0,75 : 1 között van.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti detergenskompozíció, *azzal jellemezve*, hogy a detergens-alkotórész MAP típusú zeolithoz viszonyított tömegaránya legalább 0,1 : 1.

5. A 4. igénypont szerinti detergenskompozíció, *azzal jellemezve*, hogy a detergens-alkotórész MAP típusú zeolithoz viszonyított tömegaránya 0,1 : 1 és 1 : 1 között van.

6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti detergenskompozíció, *azzal jellemezve*, hogy a detergens-alkotórész MAP típusú zeolithoz viszonyított tömegaránya legalább 0,35 : 1.

7. A 6. igénypont szerinti detergenskompozíció, *azzal jellemezve*, hogy a detergens-alkotórész MAP típusú zeolithoz viszonyított tömegaránya 0,45 : 1.

8. Az 1–7. igénypontok bármelyike szerinti detergenskompozíció, *azzal jellemezve*, hogy $d_{50} = 0,1–5,0$ μm szemcseméretű MAP típusú zeolittal tartalmaz.

9. A 8. igénypont szerinti detergenskompozíció, *azzal jellemezve*, hogy $d_{50} = 0,4–1,0$ μm szemcseméretű MAP típusú zeolittal tartalmaz.

10. Az 1–9. igénypontok bármelyike szerinti detergenskompozíció, *azzal jellemezve*, hogy legalább 90 tömeg% mennyiségben 10 μm -nél kisebb, legalább 85 tömeg% mennyiségben 6 μm -nél kisebb és legalább 80 tömeg% mennyiségben 5 μm -nél kisebb szemcseméretű MAP típusú zeolittal tartalmaz.

11. A 10. igénypont szerinti detergenskompozíció, *azzal jellemezve*, hogy legalább 95 tömeg% mennyiségben 10 μm -nél kisebb, legalább 90 tömeg% mennyiségben 6 μm -nél kisebb és legalább 85 tömeg% mennyiségben 5 μm -nél kisebb szemcseméretű MAP típusú zeolittal tartalmaz.

12. Az 1–11. igénypontok bármelyike szerinti detergenskompozíció, *azzal jellemezve*, hogy a hordozóanyag és a detergens-alkotórész össztömegére vonatkoztatva 2–45 tömeg% detergens-alkotórészt tartalmaz.

13. Az 1–12. igénypontok bármelyike szerinti detergenskompozíció, *azzal jellemezve*, hogy por alakú MAP típusú zeolittal tartalmaz.

14. Az 1–12. igénypontok bármelyike szerinti detergenskompozíció, *azzal jellemezve*, hogy szemcsés hordozóanyagként granulátumot tartalmaz, amely a hordozóanyag tömegére vonatkoztatva 10–80 tömeg% mennyiségben MAP típusú zeolittal áll.

15. A 14. igénypont szerinti detergenskompozíció, *azzal jellemezve*, hogy szemcsés hordozóanyagként granulátumot tartalmaz, amely a hordozóanyag tömegére vonatkoztatva 50–80 tömeg% mennyiségben MAP típusú zeolittal áll.

16. A 14. vagy 15. igénypont szerinti detergenskompozíció, *azzal jellemezve*, hogy szemcsés hordozóanyagként porlasztással szárított anyagot tartalmaz.

17. A 14. igénypont szerinti detergenskompozíció, *azzal jellemezve*, hogy a porlasztással szárított, szemcsés hordozóanyag a hordozóanyag tömegére vonatkoztatva 10–80 tömeg% mennyiségben MAP típusú zeolittal, egy vagy több detergensaktivitású vegyületből és adott esetben egyéb összeférhető detergens-alkotórészből álló, detergens alapú port tartalmaz.

18. A 17. igénypont szerinti detergenskompozíció, *azzal jellemezve*, hogy szárazon elkevert vagy granulált szemcsés hordozóanyagot tartalmaz.

19. A 18. igénypont szerinti detergenskompozíció, *azzal jellemezve*, hogy a szemcsés hordozóanyag a hordozóanyag tömegére vonatkoztatva 10–80 tömeg% mennyiségben MAP típusú zeolittal, egy vagy több detergensaktivitású vegyületből és adott esetben egyéb összeférhető detergens-alkotórészből álló, szárazon elkevert vagy granulált detergens alapú port tartalmaz.

20. Az 1–19. igénypontok bármelyike szerinti detergenskompozíció, *azzal jellemezve*, hogy a szemcsés hordozóanyagra cseppfolyós vagy cseppfolyósított alakban felvitt folyadék, viszkózus folyadék, olaj vagy viasz jellegű detergens-alkotórészt tartalmaz.

21. Az 1–12. igénypontok bármelyike szerinti detergenskompozíció, *azzal jellemezve*, hogy nagy fordulatszámú keverő/granuláló berendezésben összekevert és granulált MAP típusú zeolitot, detergens-alkotórészt és adott esetben egyéb alkotórészeket tartalmaz.

22. A 21. igénypont szerinti detergenskompozíció, *azzal jellemezve*, hogy 20–80 tömeg% MAP típusú zeolitot, 15–40 tömeg% folyadék, viszkózus folyadék, olaj vagy viasz jellegű detergens-alkotórészt és adott esetben kötőanyagot, vizet és egyéb alkotórészeket tartalmaz a kompozíció tömegére vonatkoztatva.

23. A 21. vagy 22. igénypont szerinti detergenskompozíció, *azzal jellemezve*, hogy ömlesztett állapotban legalább 700 g/l sűrűségű szemcsés kompozíciót tartalmaz.

24. Az 1–23. igénypontok bármelyike szerinti detergenskompozíció, *azzal jellemezve*, hogy folyadék, visz-

kózus folyadék, olaj vagy viasz jellegű detergens-alkotórészként nemionos felületaktív anyagot tartalmaz.

25. Az 1–24. igénypontok bármelyike szerinti detergenskompozíció, *azzal jellemezve*, hogy folyadék, viszkózus folyadék, olaj vagy viasz jellegű detergens-alkotórészként nemionos felületaktív anyagból és anionos felületaktív anyagból vagy annak savas prekurzorából álló keveréket tartalmaz.

26. A 25. igénypont szerinti detergenskompozíció, *azzal jellemezve*, hogy folyadék, viszkózus folyadék, olaj vagy viasz jellegű detergens-alkotórészként etoxilezett nemionos felületaktív anyagból és primer vagy szekunder alkohol-szulfátból álló keveréket tartalmaz.

27. A 24–26. igénypontok bármelyike szerinti detergenskompozíció, *azzal jellemezve*, hogy nemionos felületaktív anyagként 10–20 szénatomos alifás, 1 mol alkoholra vonatkoztatva 1–20 mol etilén-oxiddal etoxilezett alkoholt tartalmaz.

28. A 27. igénypont szerinti detergenskompozíció, *azzal jellemezve*, hogy nemionos felületaktív anyagként 12–15 szénatomos alifás, 1 mol alkoholra vonatkoztatva 1–10 mol etilén-oxiddal etoxilezett alkoholt tartalmaz.