

Область техники

Настоящее изобретение относится к получению высушенных без распыления моющих составов или компонентов в виде частиц высокой объемной плотности и особенно к составам с низким содержанием влаги, содержащим детергент-функциональные полимеры.

Предпосылки к созданию изобретения

Включение разнообразных полимеров в моющие составы в виде частиц для различных целей хорошо известно. Полимеры могут быть включены в состав, в частности, в качестве модифицирующих добавок и секвестрантов и в качестве агентов, освобождающих грязь. Примеры модифицирующих добавок-полимеров включают поликарбоксилаты, например полимеры акрилата и акрилата/малеата; примеры освобождающих грязь полимеров включают привитые сополимеры полиэтиленгликоля/ поливинилацетата и освобождающие грязь сложные полиэфиры, полученные из терефталевой кислоты и полиэтиленгликоля.

Детергент-функциональные полимеры для включения в моющие порошки поставляются, в основном, в виде водных растворов различных концентраций. В водных растворах вода не выполняет никакой иной функции, кроме снижения вязкости во время и после процесса полимеризации. Если она находится в избытке по отношению к требованиям конечного моющего продукта, она должна быть удалена производителем детергента либо до, либо во время ее введения в продукты.

Традиционные моющие порошки низкой и средней плотности получали и получают сухой распылением водной суспензии всех ингредиентов, которые являются достаточно нечувствительными к нагреванию, включая большинство детергент-функциональных полимеров. Это высокотемпературный процесс, в котором удаляются большие количества воды. В этом процессе вода, связанная с полимером, представляет незначительное добавление к общей влаге суспензии и мало влияет или не влияет на эффективность процесса или энергетические затраты.

Компактные или концентрированные порошки, которые сейчас формируют значительную часть рынка, получают, однако, процессами небашенного смешивания и гранулирования, которые обычно исключают высокотемпературную обработку, при которой удалялась бы вода.

В таких процессах, в основном, желательно, чтобы содержание влаги поддерживалось бы таким низким, как только возможно, как для облегчения гранулирования, которое требует осторожно контролируемого баланса жидких и твердых ингредиентов, так и для обеспечения того, чтобы конечный продукт также имел настолько низкое, как это возможно, содержание влаги. Низкое содержание влаги является особенно важным для составов, к которым должны

быть добавлены чувствительные к влаге отбеливающие ингредиенты, особенно перкарбонат натрия.

После смешивания и гранулирования может следовать отдельная стадия сушки, например в псевдооживленном слое, но это требует дополнительного оборудования и расхода дополнительной энергии.

Следовательно, при получении компактных порошков высокой объемной плотности введение полимеров в виде водных растворов является не идеальным. Только небольшие количества могут быть использованы без нанесения ущерба технологическим свойствам, а получающиеся порошки, как было обнаружено, оставляют осадки на стираемых вещах.

Просто сушка водного полимерного раствора, сама по себе, при попытке получить сухой 100%-ный полимерный материал, не приемлема для большинства полимеров, так как приводит к образованию геля, липкой или каучукоподобной массы или гигроскопичного материала, обращение с которым затруднено или невозможно. Сушка сама по себе является также трудной и энергоемкой.

Возможный альтернативный подход - это сушить водный полимерный раствор в сочетании с другими материалами, особенно с неорганическими или органическими солями, но этот способ также наталкивается на трудности. Применение растворимых солей может приводить к высаливанию полимера в каучукоподобные куски и шары, в то время как неорганические соли, такие как цеолит, дают продукты, которые очень медленно разлагаются и растворяются при промывке; этот путь ведет к получению материалов только с низким уровнем содержания полимера (10 мас.% или ниже), и снова необходима энергоемкая стадия сушки.

В настоящее время обнаружено, что детергент-функциональные полимеры могут быть легко и успешно включены в моющие составы или компоненты в виде частиц в виде неводного жидкого премикса (предварительно приготовленной смеси), т.е. премикса, полученного способом, в котором вместо воды используют неводный разбавитель для уменьшения вязкости полимера во время процесса полимеризации.

EP 622454A (Procter & Gamble) раскрывает структурированные перекачиваемые поверхностно-активные премиксы, содержащие в качестве структурирующих агентов некоторые полимеры, полученные из мономеров, содержащих гидроксильные группы или поливинилпирролидон/ или поливинилпирридин-N-оксид, или сахара, или искусственные подслащиватели. Премиксы могут содержать значительные количества воды. Премиксы используют при получении гранулированных моющих составов для прачечных, компонентов высокой объемной плотности, содержащих неионные поверхностно-активные вещества.

Краткое описание изобретения

Таким образом, данное изобретение обеспечивает способ получения путем процесса нераспылительной сушки моющего состава или компонента в виде частиц, имеющего объемную плотность, по меньшей мере, 600 г/л и включающего модифицирующую добавку-полимер, и/или освобождающий грязь полимер, данный способ включает стадию смешивания и гранулирования жидких и твердых ингредиентов в высокоскоростном смесителе/грануляторе, где полимер включают в состав путем введения в качестве жидкого ингредиента на стадии смешивания и гранулирования неводного премикса полимера с неводным разбавителем.

Изобретение также обеспечивает моющий состав или компонент в виде частиц, имеющий объемную плотность, по меньшей мере, 600 г/л и содержащий модифицирующую добавку-полимер и/или освобождающий грязь полимер, полученный способом, как определено в предыдущем параграфе.

Изобретение также обеспечивает применение неводного премикса модифицирующей добавки-полимера и/или освобождающего грязь полимера с неводным разбавителем при получении путем смешивания и гранулирования в высокоскоростном смесителе/грануляторе высушенного без распыления моющего состава в виде частиц, имеющего объемную плотность, по меньшей мере, 600 г/л и содержащего модифицирующую добавку-полимер и/или освобождающий грязь полимер.

Изобретение особенно применимо к моющим составам, имеющим величину относительной влажности при 1 атмосфере и 20°C, не превышающую 30%.

Подробное описание изобретения

Модифицирующая добавка или освобождающий грязь полимер

Полимеры, используемые в качестве модифицирующих добавок и секвестрантов, а также в качестве порошковых структурообразователей, являются все вышеуказанными поликарбоксилатными полимерами. Предпочтительными поликарбоксилатными полимерами являются эффективные связующие ионов кальция, предпочтительно имеющие pK_{Ca}^{24+} , по меньшей мере, 5,5, как измерено с помощью чувствительного к кальцию электрода, например как описано M.Floor et al.. Carbohydrate Research, 203 (1990) с.19-32.

Эти материалы являются полимерами ненасыщенных монокарбоновых кислот и/или ненасыщенных дикарбоновых кислот. Подходящие монокарбоновые мономеры включают акриловую, метакриловую, винилуксусную и кротовую кислоты; подходящие дикарбоновые мономеры включают малеиновую, фумаровую, итаконовую, мезаконовую и цитраконовую кислоту и их ангидриды. Полимеры могут также содержать звенья, полученные из некарбоновых

мономеров, предпочтительно в незначительных количествах. Полимеры могут быть в форме кислоты, соли или в частично нейтрализованной форме.

Особенно предпочтительными являются сополимеры акриловой и малеиновой кислот, например Sokalan (Товарный Знак) CP5 (солевая форма) и CP45 (частично нейтрализованная форма) (70% акриловой, 30% малеиновой) и CP7 (50% акриловой, 50% малеиновой). Другими подходящими полимерами являются гомополимеры акриловой кислоты, например Sokalan (Товарный Знак) PA40; полимеры малеиновой кислоты с простым метилвиниловым эфиром, например Sokalan (Товарный Знак) CP2, и полимеры акриловой кислоты с олефином, например Sokalan (Товарный Знак) CP9.

Предпочтительным освобождающим грязь полимером для использования в гранулированных добавках и моющих составах данного изобретения является привитой сополимер, в котором группы поливинилацетата и/или гидролизованного поливинилацетата (поливинилового спирта) привиты на основную цепь полиалкиленоксида (предпочтительно полиэтиленоксида).

Полимеры этого типа описаны и заявлены в EP 219048B (BASF). Эти полимеры получают прививкой полиалкиленоксида молекулярной массы (среднечисловая) 2000-100000 винилацетатом, который может быть гидролизован до степени вплоть до 15%, при массовом отношении полиалкиленоксида к винилацетату от 1:0,2 до 1:10. Полиалкиленоксид может содержать звенья этиленоксида, пропиленоксида и/или бутиленоксида, предпочтительным является полиэтиленоксид.

Предпочтительно, полиалкиленоксид имеет среднечисловую молекулярную массу от 4000 до 50000, и массовое отношение полиалкиленоксида к винилацетату составляет от 1:0,5 до 1:6. Особенно предпочтительными являются полимеры, полученные из полиэтиленоксида молекулярной массы 2000-50000 и имеющие массовое отношение полиэтиленоксида к винилацетату от 1:0,5 до 1:6.

Материал в рамках этого определения, на основе полиэтиленоксида молекулярной массы 6000 (эквивалент 136 звеньев этиленоксида), содержащий приблизительно 3 части по массе звеньев винилацетата на 1 часть по массе полиэтиленоксида и имеющий, сам по себе, молекулярную массу 24000, является коммерчески доступным от фирмы BASF как Sokalan (Товарный Знак) HP22.

Другие освобождающие грязь полимеры, которые могут быть введены способом данного изобретения, включают сложные полиэфиры на основе ароматических дикарбоновых кислот, например терефталевой кислоты, и полиэтиленгликоля.

Примеры так называемых PET/ПОЕТ (полиэтилентерефталат/полиоксиэтилентерефталат)

полимеров описаны в US 3557039 (ICI), GB 1467098 и TH 1305A (Procter & Gamble). Полимеры этого типа являются коммерчески доступными, например как Permalose, Aquaperle и Mil-ease (Товарные Знаки) (ICI) и Repel-O-Tex (Товарный Знак) SRP3 (Rhône-Poulenc).

Полимер, соответственно, может присутствовать в моющем составе в количестве от 0,1 до 20 мас.%, предпочтительно от 0,5 до 10 мас.%.

Неводный разбавитель

Неводным разбавителем может быть любой материал, совместимый с полимером и с другими моющими ингредиентами и способный образовывать, по существу, гомогенный премикс с полимером, который является маловязкой жидкостью при нормальных температурах обработки. Однако, предпочтительно, разбавитель является материалом, который сам по себе имеет детергентную функциональность.

Наиболее предпочтительно, неводный разбавитель содержит неионогенное поверхностно-активное вещество, желателно этоксилированное неионогенное поверхностно-активное вещество.

Неионогенные поверхностно-активные вещества, которые могут быть использованы, включают этоксилаты первичных и вторичных спиртов, особенно C₈-C₂₀ алифатические спирты, этоксилированные в среднем 1-20 молями этиленоксида на моль спирта, и еще лучше C₁₀-C₁₅ первичные и вторичные алифатические спирты, этоксилированные в среднем 1-10 молями этиленоксида на моль спирта.

Неводный премикс

Неводный премикс, используемый в способе данного изобретения, является, по существу, на 100% свободным от воды. Он состоит, по существу, из модифицирующей добавки-полимера или освобождающего грязь полимера и неводного разбавителя и находится в форме жидкости, предпочтительно гомогенной жидкости, маловязкой при нормальных температурах обработки. Премикс также может быть маловязким при окружающей температуре, но это не является существенным.

Предпочтительно премикс содержит, по меньшей мере, 15 мас.%, более предпочтительно от 20 до 90 мас.% полимера. Предпочтительно премикс содержит, по меньшей мере, 30 мас.%, более предпочтительно, по меньшей мере, 40 мас.% полимера. Концентрированные премиксы, содержащие более чем 50 мас.% полимера, представляют особый интерес.

Примером подходящего премикса является Sokalan (Товарный Знак) HP23 от фирмы BASF, который является смесью 60 масс.% освобождающего грязь полимера Sokalan HP22 (привитой сополимер поливинилацетата/полиэтиленгликоля), упомянутого выше, и 40 мас.% этоксилированного неионогенного поверхностно-активного вещества (C₁₂-C₁₄ спирт, этоксилиро-

ванный в среднем 7 звеньями этиленоксида на моль спирта: Lutensol (Товарный Знак) A7N).

Моющий состав или компонент в виде частиц

Моющий состав или компонент, полученный способом настоящего изобретения, является высушенным без распыления материалом, гранулированным или в виде частиц высокой объемной плотности: по меньшей мере, 600 г/л, предпочтительно, по меньшей мере, 650 г/л, и более предпочтительно, по меньшей мере, 700 г/л.

Моющий состав или компонент, полученный в соответствии с настоящим изобретением, предпочтительно характеризуется также низким содержанием влаги, которое может быть выражено как величина относительной влажности при 1 атмосфере и 20°C, не превышающая 30%. Термин "величина относительной влажности", как он используется в описании, обозначает относительную влажность воздуха в равновесии с составом: это является непрямым измерением водной активности в твердом веществе. Это обозначает отношение существующей концентрации воды в воздухе (кг воды/кг воздуха) к максимуму при заданной температуре и давлении, выраженное как процент от величины для насыщенного воздуха. Для твердого вещества равновесие устанавливается между водой в твердом веществе и атмосфере, и измеренная относительная влажность характеристикой для этого твердого вещества при заданных температуре и давлении. Все величины относительной влажности, упоминаемые в данном описании, являются нормализованными до 1 атмосферы и 20°C.

Предпочтительные моющие составы изобретения имеют величину относительной влажности, не превышающую 25%, и особенно предпочтительные составы имеют величину относительной влажности, не превышающую 20%.

Обычно, моющие составы высокой объемной плотности содержат гомогенный основной порошок, полученный смешиванием и гранулированием, в который включены все достаточно крепкие ингредиенты и, необязательно, отдельные примешанные (постдозированные) гранулы или добавки, содержащие другие ингредиенты, не подходящие для включения в основной порошок или умышленно исключенные из него. Конечный продукт может состоять только из гомогенного основного порошка, но обычно также присутствуют постдозированные технологические ингредиенты, не подходящие для включения в основной порошок. В этом случае основной порошок является обычно преобладающим компонентом конечного продукта и может быть, например, в количестве до 40-90 мас.% от него.

Способ данного изобретения особенно пригоден для включения модифицирующей добавки-полимера и освобождающего грязь полимера в основной порошок такого моющего со-

става. Он также может быть использован для получения гранулированных добавок, когда полимеры должны быть включены в состав скорее посредством постдозированных добавок, чем через основной порошок, как описано, например, в EP 421664A (Rohm and Haas), и как описано и заявлено в находящейся одновременно на рассмотрении патентной заявке Великобритании № 95 18015.4 (Case C3675), поданной авторами настоящего изобретения 4 сентября 1995. Такие добавки обычно содержат полимер, абсорбированный или адсорбированный в или на неорганический несущий материал.

В то время, как моющий основной порошок, приготовленный согласно изобретению, предпочтительно имеет величину относительной влажности, не превышающую 30%, и более предпочтительно не превышающую 20%, более высокие величины могут быть допустимыми для добавок, которые предназначены для постдозирования в незначительных количествах к основному порошку с низким содержанием влаги. Поэтому, добавки согласно данному изобретению могут соответственно иметь величину относительной влажности, не превышающую 50%, предпочтительно не превышающую 40%, и более предпочтительно не превышающую 30%.

Моющий основной порошок

Моющий основной порошок в виде частиц, который может быть получен способом настоящего изобретения, содержит в качестве существенных ингредиентов моющие поверхностно-активные вещества (детергент-активные соединения) и модифицирующие добавки с моющей способностью, модифицирующую добавку-полимер или освобождающий грязь полимер и, как указано выше, может содержать другие ингредиенты, обычные в детергентах для прачечных.

Детергент-активные соединения могут быть выбраны из мыльных и немыльных анионогенных, катионогенных, неионогенных, амфотерных и цвиттерионных детергент-активных соединений и их смесей. Многие подходящие детергент-активные соединения являются доступными и полностью описаны в литературе, например в "Surface-Active Agents and Detergents", Тома I и II, Schwartz, Perry и Berch.

Предпочтительными детергент-активными соединениями, которые могут быть использованы, являются мыла и синтетические немыльные анионогенные и неионогенные соединения.

Анионогенные поверхностно-активные вещества хорошо известны специалистам в данной области техники. Примеры включают алкилбензолсульфонаты, особенно линейные алкилбензолсульфонаты, имеющие алкильную цепь длиной C₈-C₁₅; первичные и вторичные алкилсульфаты, особенно C₈-C₁₅ первичные алкилсульфаты; сульфаты простых алкиловых эфиров; сульфаты олефинов; алкилсульфонаты; диалкилсульфосукцината; и суль-

фонаты сложных эфиров жирных кислот. В основном, предпочтительны натриевые соли.

Неионогенные поверхностно-активные вещества, которые могут быть использованы, включают этоксилаты первичных и вторичных спиртов, особенно C₈-C₂₀ алифатические спирты, этоксилированные в среднем 1-20 молями этиленоксида на моль спирта, и еще лучше C₁₀-C₁₅ первичные и вторичные алифатические спирты, этоксилированные в среднем 1-10 молями этиленоксида на моль спирта. Неэтоксилированные неионогенные поверхностно-активные вещества включают алкилполигликозиды, простые моноэфиры глицерина и полигидроксимида (глюкоамид).

Предпочтительная поверхностно-активная система содержит одно или более анионогенных поверхностно-активных веществ сульфатного или сульфатного типа в комбинации с одним или более неионогенным поверхностно-активным веществом необязательно вместе с незначительным количеством мыла. Особенно предпочтительные поверхностно-активные системы содержат алкилбензолсульфонат и/или сульфат первичного спирта в сочетании с этоксилированным спиртовым неионогенным поверхностно-активным веществом.

Общее количество присутствующего поверхностно-активного вещества может соответственно находиться в пределах от 5 до 50 мас.% (на основе всего продукта, включая постдозированные ингредиенты), предпочтительно от 10 до 30 мас.%, и более предпочтительно от 15 до 25 мас.%.

Основной порошок также содержит одну или более модифицирующих добавок с моющей способностью. Дополнительная модифицирующая добавка может быть, при желании, постдозирована. Общее количество модифицирующей добавки с моющей способностью в составе будет, соответственно, находиться в пределах от 10 до 90 мас.%, предпочтительно от 10 до 60 мас.%.

Модифицирующая система, предпочтительно состоит полностью или частично из алюмосиликата щелочного металла. Это, соответственно, присутствует в количестве от 10 до 80 мас.% (на основе безводного вещества), предпочтительно от 10 до 60 мас.%, и более предпочтительно от 25 до 50 мас.%.

Предпочтительными алюмосиликатами щелочных металлов (цеолитами) являются кристаллические алюмосиликаты щелочных металлов, имеющие общую формулу



Эти материалы также содержат некоторое количество связанной воды. Предпочтительные алюмосиликаты натрия содержат 1,5-3,5 групп SiO₂ (в формуле выше).

Цеолит может быть коммерчески доступным цеолитом 4A, широко используемым в настоящее время в стиральных моющих порош-

ках. Однако преимущественно цеолит, присутствующий в добавках изобретения, может быть максимальным алюминиевым цеолитом Р (цеолит MAP), как описано и заявлено в EP 384070A (Unilever). Цеолит MAP определяют как алюмосиликат щелочного металла цеолита Р типа, имеющий отношение кремния к алюминию, не превышающее 1,33, предпочтительно не превышающее 1,15, более предпочтительно не превышающее 1,07, наиболее предпочтительно около 1,00.

Дополнительные модифицирующие добавки могут также присутствовать в основном порошке. Как указано выше, поликарбоксилатные полимеры являются предпочтительными дополнительными модифицирующими добавками. Другие органические дополнительные модифицирующие добавки включают мономерные поликарбоксилаты, такие как цитраты, глюконаты, оксидисукцинаты, моно-, ди- и трисуцинаты глицерина, карбоксиметил оксисуцинаты, карбоксиметил оксималонаты, дипиколинаты, гидроксипропилимнодиацетаты, алкил- и алкенилмалонаты и сукцинаты, и соли сульфированных жирных кислот. Особенно предпочтительными органическими модифицирующими добавками являются цитраты, соответственно используемые в количествах от 5 до 30 мас.%, предпочтительно от 10 до 25 мас.%.

Модифицирующие добавки, как неорганические, так и органические, предпочтительно присутствуют в форме соли щелочного металла, особенно натриевой соли.

Моющие составы в виде частиц могут содержать карбонат щелочного металла, предпочтительно натрия, для того, чтобы повысить моющую способность и облегчить обработку. Карбонат натрия может, соответственно, присутствовать в количествах в пределах от 1 до 60 мас.%, предпочтительно от 2 до 40 мас.%, и может быть включен в основной порошок, постдозирован как отдельные частицы или гранулы, или и то и другое, а также может присутствовать в гранулах полимерных добавок.

Основной порошок может включать небольшое количество порошкового структурообразователя, например жирную кислоту (или мыло жирной кислоты), сахар или силикат натрия. Как указывалось ранее, наличие поликарбоксилатного модифицирующего полимера в основном порошке способствует структурированию порошка. Другим предпочтительным порошковым структурообразователем является мыло жирной кислоты, соответственно присутствующее в количестве от 1 до 5 мас.%.

Другие ингредиенты, которые могут присутствовать в моющем основном порошке, включают оптические отбеливатели, неорганические соли, целлюлозные агенты против повторного осаждения и воду.

Как указано ранее, моющий основной порошок данного изобретения, предпочтительно,

имеет величину относительной влажности при 1 атмосфере и 20°C, не превышающую 30%, более предпочтительно не превышающую 20%.

Полимерные добавки

Во втором воплощении изобретения способ изобретения может быть использован для получения добавок, в котором модифицирующая добавка-полимер и/или освобождающий грязь полимер наносится или наносится на неорганический несущий материал.

Полимер предпочтительно составляет от 5 до 30 мас.%, более предпочтительно от 15 до 25 мас.%, от гранулированной добавки.

Неорганический несущий материал, который предпочтительно составляет от 50 до 75 мас.% от гранулированной добавки, выбирают так, чтобы обеспечить наилучшее сочетание высокой несущей способности с хорошими характеристиками разложения и диспергирования и/или растворения. Подходящие неорганические соли включают карбонат натрия, сульфат натрия и алюмосиликат натрия (цеолит).

Особенно предпочтительный несущий материал содержит карбонат натрия и/или бикарбонат натрия в сочетании с цеолитом. Цеолит, соответственно, составляет от 35 до 60 мас.% гранулированной добавки, в то время как соль на основе карбоната, соответственно, составляет от 15 до 30 мас.%. Отношение цеолита к соли на основе карбоната может изменяться, например, от 0,5:1 до 9:1, и для оптимального баланса между несущей способностью и растворимостью составляет, предпочтительно от 1:1 до 3:1. Предпочтительные цеолиты описаны выше в контексте моющих модифицирующих добавок с моющей способностью; особенно предпочтительным является цеолит MAP.

Получение добавок способом данного изобретения приводит в результате к добавке, содержащей неводный разбавитель. Поэтому, особенно предпочтительно в данном воплощении изобретения, чтобы разбавитель, сам по себе, был бы детергент-функциональным материалом, и особенно предпочтительными являются этоксилированные неионогенные поверхностно-активные вещества. Этоксилированное неионогенное поверхностно-активное вещество, соответственно, присутствует в количестве вплоть до 20 мас.%, предпочтительно от 2 до 15 мас.%, в расчете на добавку.

Предпочтительный состав добавки следующий:

- a) от 5 до 30 мас.% модифицирующей добавки и/или освобождающего грязь полимера,
- b) от 10 до 30 мас.% этоксилированного неионогенного поверхностно-активного вещества,
- c) от 15 до 30 мас.% карбоната натрия и/или бикарбоната натрия,
- d) от 35 до 60 мас.% цеолита,
- e) вода до 100 мас.%.

Гранулы добавки, предпочтительно, имеют средний размер частиц, по меньшей мере, 300 мкм, и более предпочтительно, по меньшей мере, 400 мкм. Наиболее предпочтительно гранулы добавки имеют средний размер частиц в диапазоне от 400 до 800 мкм.

Как указано ранее, добавки в соответствии с изобретением предпочтительно имеют низкое содержание влаги, например величину относительной влажности менее, чем 50%. Величины от 30% и ниже желательны, но не являются существенными, когда добавка должна быть постдозирована в основной порошок, имеющий очень низкое содержание влаги.

Другие постдозированные ингредиенты

Моющие составы, содержащие основные порошки и/или добавки, полученные способом данного изобретения, могут также содержать другие постдозированные ингредиенты.

Составы для тяжелых режимов работы будут содержать отбеливающие ингредиенты, которые неизменно постдозировуются. Предпочтительная отбеливающая система содержит отбеливающее пероксисоединение, например неорганическую персоль или органическую пероксикислоту. Предпочтительные неорганические персоли включают моногидрат и тетрагидрат пербората натрия и перкарбонат натрия. Отбеливающие пероксисоединения могут быть использованы в сочетании с активатором отбеливателя (предшественником отбеливателя), например N,N,N',N'-тетраацетилэтилендиамином (ТАЭД), для улучшения отбеливающего действия при низких температурах стирки. Может также присутствовать стабилизатор отбеливателя (секвестрант тяжелого металла): подходящие стабилизаторы отбеливателя включают этилендиаминтетраацетат (ЭДТА) и полифосфонаты, такие как этилендиаминтетраметилфосфонат (ЭДТМФ) или диэтилентриаминпентаметилфосфонат (ДЭТПМФ).

Особенно предпочтительная отбеливающая система содержит отбеливающее пероксисоединение, предпочтительно перкарбонат натрия, вместе с ТАЭД и полифосфонатным стабилизатором отбеливателя.

Другие материалы, которые могут присутствовать в качестве постдозированных ингредиентов, включают силикат натрия, оптические отбеливатели, неорганические соли, такие как сульфат натрия, пеноконтролирующие агенты, ферменты, красители, окрашенные крапинки, отдушки и смягчители тканей.

Обычный компактный моющий состав высокой объемной плотности для стирки сильно загрязненных вещей, являющийся воплощением способа данного изобретения, может содержать:

(i) от 40 до 90 мас.% высушенного без распыления гомогенного основного порошка в виде частиц, имеющего объемную плотность, по меньшей мере, 600 г/л, содержащего от 5 до 50 мас.% одного или более детергент-активных

соединений, от 10 до 80 мас.% модифицирующей добавки с моющей способностью и от 0,5 до 10 мас.% полимера (все в расчете на конечный продукт);

(ii) отбеливающие ингредиенты, включающие от 5 до 35 мас.% неорганической персоли и от 2 до 10 мас.% тетраацетилэтилендиамина;

(iii) необязательно, одну или более постдозированных добавок, и

(iv) другие ингредиенты, например ферменты, пенорегуляторы или неорганические соли, в форме отдельных гранул или добавок, до 100 мас.%.

В таком составе способ изобретения может быть использован для включения полимера в основной порошок, в постдозированную добавку, или и в то и в другое.

Способ

Существенной стадией способа настоящего изобретения является процесс смешивания и гранулирования в высокоскоростном смесителе/грануляторе, имеющем как перемешивающее, так и разлагающее действие.

Высокоскоростной смеситель/гранулятор, также известный как высокоскоростной смеситель/модификатор, может быть машиной периодического действия, такой как Fukaе (Товарный Знак) FS, или машиной непрерывного действия, такой как Lödige (Товарный Знак) Recycler CB30. Подходящие машины и процессы описаны, например, в EP 340013A, EP 367339A, EP 390251A, EP 420317A, EP 506184A и EP 544492A (Unilever).

После этой стадии может следовать дополнительная обработка в смесителе/грануляторе с умеренной скоростью, в таком как Lodige Ploughshare, и затем охлаждение и, необязательно, сушка в псевдооживленном слое.

Этот способ пригоден как для получения основного моющего порошка, так и для получения добавки.

При получении моющего состава по полной рецептуре жидкие ингредиенты, не подходящие для включения в основной порошок, например маловязкие этоксилированные неионогенные поверхностно-активные вещества и отдушка, могут быть впоследствии распылены на или иным образом примешаны в основной порошок, и постдозированные ингредиенты, такие как гранулы добавки, отбеливающие ингредиенты (отбеливатели, предшественник отбеливателя, стабилизаторы отбеливателя), протеолитические и липолитические ферменты, окрашенные крапинки, отдушки, гранулы пенорегулятора и любые другие гранулированные ингредиенты или ингредиенты в виде частиц, не включенные в основной порошок, введены сухим смешиванием.

Примеры

Изобретение далее иллюстрируется следующими примерами, в которых части и про-

центры являются взятыми по массе, за исключением иначе установленных.

Пример 1.

Моющий основной порошок высокой объемной плотности, содержащий модифицирующую добавку/структурирующий акриловый/малеиновый сополимер Sokalan (Товарный Знак) CP5, получают по рецептуре, приведенной ниже.

Состав первичного порошка

На сульфат первичного спирта	21,2
Неионогенные поверхностно-активные вещества	10,6
На мыло	3,3
Цеолит MAP (безводная основа)	40,1
Цитрат натрия	6,3
Карбонат натрия	4,1
Карбоксиметилцеллюлоза натрия	1,4
Акриловый/малеиновый сополимер	4,0
Незначительные ингредиенты и вода	9,0
Общий основной порошок	100,0

Акриловый/малеиновый сополимер используют в виде премикса с этоксилированным неионогенным поверхностно-активным веществом (7EO), содержащего 40 мас.% полимера и 60 мас.% неионогенного поверхностно-активного вещества.

Основной порошок получают следующим образом. Твердые вещества (добавка сульфат первичного спирта/цеолит/карбонат, цеолит, карбонат натрия, цитрат) и жидкости (неионогенное поверхностно-активное вещество, мыло, премикс полимер/неионогенное поверхностно-активное вещество) смешивают и гранулируют в высокоскоростном смесителе/грануляторе Eirich (Товарный Знак) периодического действия, работающем при периферической скорости 1,1 м/с и скорости рабочего колеса 12 м/с. Из гранулятора гранулят подают в псевдооживленный слой для охлаждения и отмучивания тонких частиц.

Основной порошок представляет собой свободнотекущий и нелипкий материал, имеющий объемную плотность 720 г/л и величину относительной влажности 28% при 20°C и 1 атмосфере.

Сравнительный пример А

Попытка получить идентичный основной порошок с использованием водного раствора полимера (40 мас.%) таким же способом дает гранулят, который требует 2 мас.% дополнительного цеолита MAP и стадию сушки. Даже с этими мерами сушки и дополнительного цеолита конечный продукт был более липкий, чем продукт примера 1. Более того, продукт даже после обширной сушки имеет величину относительной влажности выше 40% при 20°C и 1 атмосфере, что приводит к нестабильности при хранении постдозированных чувствительных к влажности ингредиентов, таких как перкарбонат натрия.

Примеры 2 и 3.

Моющие основные порошки высокой объемной плотности, содержащие освобождающий грязь полимер Sokalan (Товарный Знак) HP22

(привитой сополимер поливинилацетата/полиэтиленгликоля) от фирмы BASF получают по рецептурам, указанным ниже.

	2	3
На сульфат первичного спирта	21,4	20,4
Неионогенное поверхностно-активное вещество	10,8	10,3
На мыло	3,3	3,2
Цеолит MAP (безводная основа)		
в смесителе/грануляторе	40,1	41,1
слоистый	1,9	1,8
Цитрат натрия	6,1	5,9
Карбонат натрия	4,2	4,0
Карбоксиметилцеллюлоза натрия	1,3	1,3
Сополимер ПВА/ПЭГ	1,8	3,0
Незначительные ингредиенты и вода	9,1	9,0
Общее	100,0	100,0

Освобождающий грязь полимер используют в виде премикса с этоксилированным неионогенным поверхностно-активным веществом (7EO), содержащего 60 мас.% полимера и 40 мас.% неионогенного поверхностно-активного вещества (товарный знак Sokalan HP23).

Основной порошок получают следующим образом. Твердые вещества (большая часть цеолита MAP, добавка сульфат первичного спирта/цеолит/карбонат, карбонат натрия, цитрат) и жидкости (неионогенное поверхностно-активное вещество, мыло, премикс полимер/неионогенное поверхностно-активное вещество) смешивают и гранулируют в высокоскоростном смесителе/грануляторе Lödige (товарный знак) CB Recycler непрерывного действия, работающем при окружной скорости 24 м/с. Из Recycler гранулят подают в смеситель/гранулятор Lödige Ploughshare умеренной скорости, работающий при окружной скорости 3 м/с с максимальным временем пребывания, куда добавляют оставшийся цеолит для расслоения. Затем гранулят подают в псевдооживленный слой для охлаждения и отмучивания тонких частиц.

Физические свойства продукта из псевдооживленного слоя следующие:

	2	3
Объемная плотность (г/л)	800	805
Динамическая скорость потока (мл/с)	150	144
Величина относительной влажности (%)	19	17

Сравнительные примеры В и С.

Попытка получить идентичные основные порошки с использованием водного раствора полимера (20 мас.%) таким же способом дает гранулят, который требует 4 мас.% дополнительного цеолита MAP и стадию сушки для продукта В (сравнимый с примером 2) и 17 масс.% дополнительного цеолита MAP и стадию сушки для продукта С (сравнимый с примером 3).

Даже предприняв эти меры, получают продукт, содержащий больше мелочи и сырого материала. Более того, оба продукта В и С, даже после обширной сушки, имеют величину относительной влажности выше 40% при 20°C и 1 атмосфере, что приводит к нестабильности при хранении постдозированных чувствительных к влажности ингредиентов.

Примеры 4 и 6. Получение добавок полимер/носитель.

Добавки, содержащие освобождающий грязь полимер Sokalan HP22 (привитой сополимер поливинилацетата/полиэтиленгликоля), получают по следующим рецептурам (в мас.%):

	4	5	6
Карбонат натрия	-	10,5	20,7
Бикарбонат натрия	21,5	10,5	-
Цеолит MAP* (в грануле)	38,7	44,7	44,0
(слоистый)	8,6	4,2	4,1
Освобождающий грязь полимер**	18,7	18,0	18,7
Неионогенное 7EO**	12,5	12,0	12,5

* как описано и заявлено в EP 384070B (Unilever): Doucil (Товарный знак) A24 от Croscfield Chemicals.

** привитой сополимер поливинилацетата/полиэтиленоксида Sokalan HP23 от фирмы BASF, поставляемый как премикс с неионогенным поверхностно-активным веществом.

Добавки получают следующим образом. Соль (карбонат, бикарбонат или смесь) гранулируют с большей частью цеолита MAP и смесью полимера/неионогенного поверхностно-активного вещества в высокоскоростном смесителе/грануляторе Lödige Recycle непрерывного действия, нагретом до 70°C и работающем при 1200-1500 об./мин. Из Recycler гранулят подают в смеситель/гранулятор Lödige Ploughshare умеренной скорости, работающий при 120 об./мин с низким временем пребывания и при включенных чопперах (choppers), куда добавляют оставшийся цеолит для расслоения. Затем гранулы подают в псевдооживленный слой для охлаждения и отмучивания тонких частиц.

Количества израсходованного сырья в кг/ч следующие:

	4	5	6
Карбонат натрия	-	100	200
Бикарбонат натрия	200	100	-
Цеолит MAP* (в грануле)	360	425	425
(слоистый)	80	40	40
Полимер/неионогенное	290	285	300

Физические свойства следующие:

	4	5	6
Объемная плотность (г/л)			
из Ploughshare	770-800	785	
из псевдооживленного слоя	740-810		790
Динамическая скорость потока (мл/с)	85-115	70	
из Ploughshare			
из псевдооживленного слоя	135-145		145
Средний размер частиц dp (мкм)		540-650	
Величина* относит. влажности (%)	42	46	45

* когда получают на опытной установке с использованием некондиционированного воздуха в псевдооживленном слое; пример 6, когда повторяют на главной промышленной установке, имеет величину относительной влажности 11%.

Добавки из примеров 4-6 могут быть включены в моющие составы постдозированием, например в количестве 4,5 мас.%, к основному порошку подобно тому, как описано в примерах 1-3, но (необязательно) без полимера.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения процессом нераспылительной сушки моющего состава в виде твердых частиц, имеющего объемную плотность, по меньшей мере, 600 г/л и величину относительной влажности при 1 атм и 20°C, не превышающую 30%, и включающего модифицирующую добавку-полимер и/или освобождающий грязь полимер, включающий стадию смешивания и гранулирования жидких и твердых ингредиентов в высокоскоростном смесителе/грануляторе, отличающийся тем, что полимер включают в состав путем введения в качестве жидкого ингредиента на стадии смешивания и гранулирования неводного премикса полимера с неводным разбавителем.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что полимер является гомо- или сополимером акриловой, малеиновой или итаконовой кислоты.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что полимер является освобождающим грязь полимером, который представляет собой привитой сополимер полиэтиленгликоля/поливинилацетата.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что неводный разбавитель содержит этоксилированное неионогенное поверхностно-активное вещество.

5. Способ по любому предыдущему пункту, отличающийся тем, что неводный премикс содержит, по меньшей мере, 30 мас.% полимера.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что неводный премикс содержит, по меньшей мере, 40 мас.% полимера.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что неводный премикс содержит более чем 50 мас.% полимера.

8. Высушенный без распыления моющий состав в виде твердых частиц, имеющий объемную плотность, по меньшей мере, 600 г/л, содержащий модифицирующую добавку-полимер и/или освобождающий грязь полимер в количестве от 0,1 до 20 мас.%, полученный способом по любому предыдущему пункту, характеризующийся величиной относительной влажности при 1 атм и 20°C, не превышающей 30%.

9. Моющий состав по п.8, отличающийся тем, что он представляет собой моющий основной порошок, содержащий моющие поверхностно-активные вещества, модифицирующие добавки с моющей способностью, модифицирующую добавку-полимер и/или освобождающий грязь полимер и, необязательно, другие моющие ингредиенты.

10. Моющий состав по п.8, отличающийся тем, что он представляет собой добавку, содержащую модифицирующую добавку-полимер и/или освобождающий грязь полимер на неорганическом носителе.

