ČESKÁ REPUBLIKA

(19)

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 26.04.94

(32) 26.05.93, 05.07.93

(31) 93/9310823, 93/9313857

(33) GB, GB

(40) 15.05.96

(21) 3100-95

(13) A3

6(51)

C 11 D 17/06
C 11 D 3/12
C 11 D 1/83

(71) UNILEVER N.V., Rotterdam, NL;

(72) Boskamp Jelles Vincent, Vlaardingen, NL;
Houghton Mark Phillip, Berkel en Rodenrijs, GB;

(54) Zrnitý prací prostředek s vysokou sypnou hmotností

(57) Je popsán zrnitý čisticí prostředek pro praní prádla se sypnou hmotností nejméně 650 g/l, skládající se z 15 až 40% hmotnostních systému povrchově aktivních látek (primární C_8-C_{18} alkyl sulfát a neiontová povrchově aktivní látka -primární C_8-C_{18} alkohol s průměrným stupněm ethoxylace v rozmezí od 3 do 8), od 10 do 45% hmotnostních zeolitu, popřípadě od 0 do 30% hmotnostních ve vodě rozpustného organického builderu, popřípadě jiné přísady detergentů. Prostředek má nižší nerozpustný zbytek, vyšší pěnivost, lepší tokové vlastnosti prášku a lepší máchatelnost než kontrolní prací prostředek.

PŘÍL. -1-
ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ
DOŠLO 05. 11. 96
č.j. 0081195

Zrnitý prací prostředek s vysokou sypnou hmotností

Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká vysoce účinných zrnitých pracích prosředků s vysokou sypnou hmotností.

Dosavadní stav techniky

Evropský patentový spis EP 544 492A (Unilever), publikovaný 2. června 1993, uveřejňuje a uplatňuje nárok na různá složení zrnitých detergentů se sypnou hmotností nejméně 650 g/l, lépe alespoň 700 g/l, s výhodou alespoň 800 g/l. Směsi obsahují 20 - 60 % hmotnostních zeolitového builderu (látka, zvyšující prací schopnost a zabraňující inkrustaci) a 15 - 50 % hmotnostních vysoce účinné soutavy povrchově aktivních látek bohaté na neiontové smáčedlo: 60 - 100 % hmotnostních ethoxylovaného neiontového smáčedla s relativně nízkým průměrným stupněm ethoxylace (≤6,5 EO), a případně 0 - 40 % hmotnostních sulfátu primárního alkoholu. Později uvidíme, že poměr sulfátu primárního alkoholu k neiontovému smáčedlu nesmí překročit 0,67 : 1.

Zeolitový builder je s výhodou zeolit P, v němž poměr křemíku k hliníku nepřeahuje 1,33 (zeolit MAP), jak je popsán a na který je uplatňován patentový nárok v EP 384 070A (Unilever). Tento materiál má výjimečně dobrou nosnou kapacitu pro příměsi kapalných detergentů jak je popsáno a patentově nárokováno v EP 521 635A (Unilever). Pokud se použije v relativně vysokých dávkách, umožňuje zeolit MAP přenos vysokých koncentrací soustavy mobilních povrchově aktivních látek bez ztráty tokových vlastností prášku a zároveň se zeolit chová jako vysoce účinný builder s větší vazebnou kapacitou pro vápník než běžný zeolit 4A.

Avšak relativně vysoké koncentrace nerozpustného zeolitu A24 mohou vést za určitých podmínek praní k usazování nerozpustných zbytků v náplni prádla; snížení obsahu zeolitu by však zhoršilo jak kapacitu builderu, tak i schopnost přenášet kapalinu s následným zhoršením detergenční schopnosti i práškových vlastností.

Nyní bylo zjištěno, že problém zbytků může být omezen nebo odstraněn; překvapivě bez významné ztráty detergenčních schopností nebo zhoršení práškových vlastností, užitím povrchově aktivního systému s menším obsahem neiontového smáčedla a větším podílem sulfátu primárního alkoholu.

Bylo zjištěno, že obsah zeolitu může pak být snížen za dalšího zmenšení usazování nerozpustných zbytků. Jakákoliv ztráta kapacity builderu následkem použití menšího podílu zeolitu se dá dobře doplnit použitím rozpustného organického builderu, jako je citran sodný.

Rovněž bylo zjištěno, že pro tyto předpisy není potřebný průměrný stupeň ethoxylace neiontové povrchově aktivní látky 6,5 nebo menší, jak je specifikováno ve výše zmíněném EP 544 492A (Unilever), ale smí být až 8 bez významné ztráty detergenční schopnosti.

Směsi podle EP 544 492A (Unilever) jsou v první řadě určeny pro automatické pračky, zvláště pro bubnové typy s předním plněním, používané v Evropě .

Směsi podle tohoto vynálezu s větším podílem aniontové k neiontové povrchově aktivní složce a tím s větší pěnivostí v nepřítomnosti regulátoru pěnivosti jsou rovněž vhodné pro ruční praní tkanin. U těchto směsí byly zjištěny výhodné profily pěnivosti ve srovnání s běžnými přípravky pro ruční praní.

JP 02 049 099A (Asahi Denko) zveřejňuje zrnitý prostředek pro praní tkanin s vyskou sypnou hmotností s obsahem alkylsulfátu (25 - 45 % hmotnostních), neiontové smáčedlo na bázi ethoxylovaného alkoholu (1 - 10 %

hmotnostních), mýdla a zeolitu. V předložených přípravcích je nízký obsah neiontového smáčedla a vysoký poměr alkylsulfátu k neiontovému smáčedlu (typicky od 5 : 1 do 12 : 1), ale srovnávací příklad, který má být nevýhodný pro své špatné protispékací a máchací charakteristiky, obsahuje alkylsulfát a neiontové smáčedlo v poměru 2,08 : 1.

Podstata vynálezu

Podstatu předkládaného vynálezu tvoří zrnitý čisticí prostředek se sypnou hmotností nejméně 700 g/l, který obsahuje:

(a) 15 až 40 % hmotnostních systému povrchově aktivních látek sestávajícího nezbytně z:

(i) primárního C_8 - C_{18} alkyl sulfátu, a

(ii) ethoxylované neiontové povrchově aktivní látky kterou je primární C_8 - C_{18} alkohol s průměrným stupněm ethoxylace v rozmezí od 3 do 8

přičemž poměr (i) ku (ii) je v rozmezí od 0,68 : 1 do 2 : 1;

(b) od 10 do 45 % hmotnostních (jako bezvodá báze) zeolitu;

(c) popřípadě od 0 do 30 % hmotnostních ve vodě rozpustného organického builderu

(d) popřípadě jiné přísady detergentů do 100 % hmotnostních.

Obsahuje relativně vysoký podíl povrchově aktivní látky: od 15 do 40 % hmotnostních, přednostně od 15 do 35 % hmotnostních, a s výhodou nejméně 20 % hmotnostních. Ve směsích určených pro použití v pračkách je obsah

povrchově aktivní látky přednostně od 15 do 30 % hmotnostních, zatímco ve směsích pro ruční praní je obsah povrchově aktivní látky přednostně od 25 do 40 % hmotnostních.

Systém povrchově aktivních látek sestává nezbytně ze sulfátu primárního alkoholu (PAS) a neiontového smáčedla na bázi ethoxylovaného alkoholu v poměru od 0,68 : 1 do 2 : 1. Přednostně se tento rozsah pohybuje od 1 : 1 do 2 : 1.

Systém povrchově aktivních látek tedy sestává nezbytně z více než 40 % hmotnostních PAS a méně než 60 % hmotnostních neiontové povrchově aktivní látky, s výhodou od 40,5 do 66,7 % hmotnostních PAS a z 33,3 až 59,5 % hmotnostních ethoxylovaného neiontového smáčedla.

Neiontové smáčedlo na bázi ethoxylovaného alkoholu

Neiontové smáčedlo má průměrný stupeň ethoxylace v rozmezí od 3 do 8. Lze použít i směsi dvou nebo více neiontových smáčedel za předpokladu, že průměrný stupeň ethoxylace směsi je uvnitř stanoveného rozmezí.

Za účelem dosažení co nejlepší detergenční schopnosti, neiontové smáčedlo může mít, dle výše zmíněného EP 544 492A (Unilever), průměrný stupeň ethoxylace nepřesahující 6,5, lépe od 4 do 6 a nejlépe od 4 do 5,5.

Bylo však zjištěno, že ve směsích dle předkládaného vynálezu, ve kterých je vyšší poměr PAS k neiontovému smáčedlu, může být průměrný stupeň ethoxylace neiontového smáčedla vyšší bez podstatné ztráty detergenční schopnosti. Přerdkládaný vynález tak dovoluje větší flexibilitu složení užitím většího výběru neiontových smáčedel.

Neiontové smáčedlo tak může mít v případě potřeby průměrný stupeň ethoxylace libovolný v rozmezí od 3 do 8, s výhodou od 5 do 8. Bylo zjištěno, že systém neiontových smáčedel s celkovým průměrným stupněm ethoxylace v

rozmezí od 6 do 8, s výhodou od 6,5 do 8, poskytuje ve směsích dle předkládaného vynálezu dobré výsledky.

Pro dosažení maximální detergenční schopnosti může mít neiontové smáčedlo hydrofilně-lipofilní rovnováhu (HLB) 10,0 nebo i více.

Ethoxylovaný alkohol je přednostně primární, ale v zásadě by mohl být použit i ethoxylovaný sekundární alkohol.

Alkohol může mít přímý nebo rozvětvený řetězec. Vhodné jsou alkoholy rostlinného původu, např. kokosový. Lze použít alkoholů připravených jak Zieglerovou, tak i oxidační syntézou, přednost má Zieglerova metoda.

Množství neiontového smáčedla, přítomné ve směsích dle vynálezu, je s výhodou v rozmezí od 6 do 12 % hmotnostních.

Sulfát primárního alkoholu (PAS)

Sulfát primárního alkoholu (PAS), který je přítomen ve směsích dle vynálezu, může mít délku řetězce v rozmezí od C_8 do C_{18}, s výhodou C_{12} - C_{16}, se střední hodnotou přednostně v rozmezí C_{12-15}. Zvláště výhodný je PAS skládající se úplně nebo převážně z materiálu C_{12} a C_{14}.

Pokud však je požadováno, lze použít i směsí o různých délkách řetězce jak je popsáno a nárokováno v EP 342 917A (Unilever).

Stejně jako v případě ethoxylovaného alkoholu, PAS může mít přímý nebo rozvětvený řetězec. Zvláště jsou preferovány rostlinné PAS, zejména PAS z kokosového oleje (kokosový PAS). Záměrem vynálezu je rovněž použití PAS s rozvětveným řetězcem, jak je popsáno a nárokováno v EP 439 316A (Unilever).

PAS je normálně přítomen ve formě sodné nebo draselné soli, sodné soli se obecně dává přednost.

Množství PAS přítomné ve směsích dle předkládaného vynálezu je přednostně v rozmezí od 10 do 30 % hmotnostních.

Zeolitový detergenční builder

Množství zeolitového builderu, přítomné ve směsích dle předkládaného vynálezu, se může pohybovat od 10 do 45 % hmotnostních, přednostně od 10 do 40 % hmotnostních, s výhodou od 10 do 35 % hmotnostních. Údaje v procentech jsou založeny na bezvodém matriálu; ne na hydratovaném materiálu, který se ve skutečnosti používá.

Jak je výše uvedeno, použití vyšších poměrů PAS k neiontovému smáčedlu než v EP 544 492A (Unilever) umožňuje použít nižšího obsahu zeolitu bez ztráty účinnosti. Tak předpisy určené pro strojní praní ho budou obsahovat od 10 do 40 % hmotnostních, přednostně 10 až 30 % hmotnostních, zvláště výhodně 15 až 30 % hmotnostních. Avšak v rámci vynálezu jsou rovněř směsi s vyšším obsahem zeolitu (až do 45% hmotnostních včetně) , které jsou zvláště zajímavé pro předpisy pro ruční praní.

V závislosti na celkovém obsahu a přesném složení systému smáčedel může být použit jako zeolit komerčně dostupný zeolit 4A, který se nyní ve velké míře do pracích prášků používá.

Čím více však roste celkové zatížení povrchově aktivní látkou a (nebo) podíl neiontové povrchově aktivní látky, tím je obtížnější získat přijatelné tokové vlastnosti prášku. Jak je přednostně záměrem vynálezu, zeolitový builder přidávaný do směsí dle předkládaného vynálezu je zeolit MAP, jak je popsáno a nárokováno v EP 384 070A (Unilever).

Zeolit MAP le definován jako hlinitokřemičitan alkalického kovu typu zeolitu P, kde poměr křemíku ke hliníku nepřesahuje 1,33, s výhodou nepřesahuje 1,15 a se zvláštní výhodou nepřesahuje 1,07. Vazebná kapacita zeolitu MAP pro vápník je obecně nejméně 150 mg CaO/ g (bezvodé látky).

V předkládaném vynálezu má použití zeolitu MAP dvě výhody, zcela nezávislé na jeho větší účinnosti jako builderu: dovoluje použít vyšší celkový obsah povrchově aktivní látky a více mobilních povrchově aktivních systémů bez ztráty tokových vlastností prášku a poskytuje zvýšenou stabilitu bělicího prostředku.

Zeolit MAP, kterému se dává v předkládaném vynálezu přednost, je zvlášť jemný a má d_{50} (jak je dále definováno) v rozmezí od 0,1 do 5,0 μm, s výhodou od 0,4 do 2,0 μm a nejlépe od 0,4 do 1,0 μm. Množství „d_{50}" znamená, že 50% hmotnostních částic má průměr menší než udaná hodnota; tomu podobně odpovídají údaje „d_{80}", „d_{90}" apod. Zvláště výhodné materiály jsou ty, které mají d_{90} pod 3μm a zároveň d_{50} pod 1 μm.

Možné doplnění rozpustným organickým builderem

Směsi dle předkládaného vynálezu mohou s výhodou obsahovat až do 30 % hmotnostních, zvláště výhodně 5 až 30 % hmotnostních a nejvýhodněji od 10 do 25 % hmotnostních rozpustného organického builderu.

Mezi organické buildery které mohou být přítomny, lze zahrnout polykarboxylátové polymery jako polyakryláty, akryl-maleinové kopolymery a akrylové fosfináty; monomerní polykarboxyláty jako citráty, glukonáty, oxodisukcináty, mono-, di- a trisukcináty glycerolu, karboxymethyloxosukcináty, karbokyethyloxomalonáty, dipikolináty, hydroxyethyliminodiacetáty, alkyl- a alkenylmalonáty a sukcináty; a soli sulfonovaných mastných kyselin. Tento seznam není pokládán za vyčerpávající.

Zvláště výhodné dodatkové buildery pro použití ve spojení se zeolity zahrnují soli kyseliny citronové, zvláště citran sodný, užívaný s výhodou v koncentracích od 5 do 30 % hmotnostních, ještě lépe od 10 do 25 % hmotnostních. Kombinace zeolitu MAP s citranem jako soustava detergenčního builderu je popsána a nárokována v EP 448 297A (Unilever).

S výhodou jsou používány také polykarboxylátové polymery, obzvláště akrylo-maleinové kopolymery, vhodné v množstvích od 0,5 do 15 % hmotnostních, zvláště pak od 1 do 10 % hmotnostních z detergentní směsi; kombinace zeolitu MAP s polymerními buildery je popsána a nárokována v EP 502 675A (Unilever).

Užití dodatkových organických builderů dovoluje užívat předpisy s nižším obsahem zeolitu, a tím omezit množství přítomného nerozpustného materiálu bez ztráty vazebné kapacity pro vápník.

Buildery jsou přítomny přednostně ve formě solí s alkalickými kovy, zejména pak se sodíkem.

Bělicí systém

Směsi dle předkládaného vynálezu zamýšlené pro použití jako vysoce výkonné prostředky budou obecně obsahovat bělicí systém. Bělicí systém se přednostně skládá z bělidla na bázi anorganického nebo organického peroxidu, které je schopno uvolnit ve vodném prostředí peroxid vodíku. Mezi peroxidová bělidla, vhodná pro použití ve směsích dle předkládaného vynálezu, lze zahrnout organické peroxidy jako peroxid močoviny a anorganické peroxosoli jako perboritany alkalických kovů, peroxouhličitany, peroxofosfáty, peroxokřemičitany a peroxosírany. Vhodné mohou být rovněž směsi dvou nebo více takových sloučenin. Přednost se dává anorganickým peroxosolím jako monohydrátu nebo tetrahydrátu perboritanu sodného, a ještě lépe peroxouhličitanu sodnému.

Obzvláště preferován je peroxouhličitan sodný s ochranným povlakem obsahujícím metaboritan sodný a křemičitan sodný, jak bylo uveřejněno v patentu GB 2 123 044B (Kao).

Peroxidové bělidlo je s výhodou přítomno v množství od 5 do 35 % hmotnostních, zvláště výhodně od 10 do 25 % hmotnostních.

Peroxidové bělidlo může být použito ve spojení s aktivátorem bělidla (prekursorem bělidla), aby se zvýšila bělivost při nízkých pracích teplotách. Prekursor bělidla je s výhodou přítomen v koncentraci 1 až 8 % hmotnostních, ještě lépe od 2 do 5 % hmotnostních.

Dává se přednost prekursorům bělidla na bázi peroxokarboxylových kyselin, zvláště prekursorům na bázi peroxooctové a peroxobenzoové kyseliny a prekursorům na bázi kyseliny peroxouhličité. Zvláště výhodný prekursor bělidla vhodný pro použití v předkládaném vynálezu je N,N,N´,N´-tetraacetyl ethylendiamin (TAED).

Může být také přítomen stabilizátor bělidla (ochrana před těžkými kovy). Vhodnými stabilizátory bělidla jsou ethylendiamin tetraacetát (EDTA) a polyfosfonáty jako Dequest™, EDTMP.

Zvláště výhodný bělicí systém se skládá z peroxidového bělidla (přednostně peroxouhličitan sodný případně spolu s aktivátorm bělidla) a katalyzátoru bělidla na bázi přechodných kovů, jak je posáno a patentově nárokováno v EP 458 397A, EP 458 398A a EP 509 787A (Unilever).

Směsi obsahující relativně velká množství bělicích přísad budou obsahovat tomu odpovídající menší množství povrchově aktivní látky, builderu a dalších složek než podobné méně výkonné přípravky bez bělidel. Výhodná množství povrchově aktivní látky a zeolitu pro takové předpisy se proto budou obecně blížit k nižším hranicím rozsahů, nárokovaným v předkládaném vynálezu, zatímco preferovaná množství pro prostředky pro ruční nebo méně výkonné (nebělicí) strojní praní budou vyšší.

Další složky

Směsi dle předkládaného vynálezu mohou obsahovat uhličitany alkalických kovů, zejména sodíku, aby se zvýšila detergenční schopnost a usnadnilo se zpracování. Uhličitan sodný může být s výhodou přítomen v množství v rozsahu od 1 do 60 % hmotnostních, lépe od 2 do 40 %

hmotnostních. Do předkládaného vynálezu ovšem spadají i směsi, obsahující málo nebo žádný uhličitan sodný.

Tokové vlastnosti prášku mohou být zlepšeny přidáním malého množství strukturovadla prášku, např. mastné kyseliny (nebo mýdla mastné kyseliny), cukru, akrylátu nebo akrylo-maleinového kopolymeru, nebo křemičitanu sodného.

Jedním z vhodných strukturovadel prášků je mýdlo mastné kyseliny, s výhodou přítomné v koncentraci od 1 do 5 % hmotnostních.

Jiné materiály, které mohou být přítomny v čisticích prostředcích dle předkládaného vynálezu, jsou křemičitan sodný, činidla zabraňující usazování jako celulózové polymery, fluoreskující přísady, anorganické soli jako síran sodný, vhodné přísady pro řízení nebo zvyšování mydlivosti, proteolytické a lipolytické enzymy, barviva, barevné částečky, parfémy, přísady pro řízení pěnivosti a změkčovadla tkanin. Tento seznam není pokládán za vyčerpávající.

Příprava detergenční směsi

Zrnité detergenční směsi dle předkládaného vynálezu mohou být připraveny jakoukoliv metodou vhodnou pro výrobu prášků o vysoké sypné hmotnosti, tj nejméně 700 g/l, lépe 800 g/l.

Takové prášky mohou být připraveny buď postvěžovým zahušťováním sprejově sušeného prášku nebo celkově nevěžovými metodami, jako je míchání za sucha a granulace; v obou případech může být s výhodou použita sestava vysokorychlostní mixer/granulátor.

Procesy užívající sestavy vysokorychlostní mixer/granulátor jsou uveřejněny např. v EP 340 013A, EP 367 339A, EP 390 251A a EP 420 317A (Unilever).

Příklady provedení vynálezu

Vynález je dále ilustrován následujícími příklady, jež nelze pokládat za omezující, ve kterých údaje částí nebo procent jsou brány jako hmotnostní, pokud není uvedeno jinak.

V příkladech je používáno těchto zkratek:

Kokosový PAS: sulfát lineárního primárního alkoholu C_{12-14}, připravený z lineárního alkoholu kokosového původu: Laurex™ L1 (Kolb).

Neiontový 7EO: alkohol (lineární C_{12-14}) kokosového původu s průměrným stupněm ethoxylace 7,0: Lorodac™ 7E0 (Enichem/DAC).

Neiontový 6,5EO, neiontové 3EO: odpovídající přípravky typu Lorodac™ s nižším stupněm ethoxylace.

Zeolit MAP: zeolit P s poměrem křemíku k hliníku 1,00, jak je popsáno v EP 384 070A (Unilever).

Peroxouhličitan: peroxouhličitan sodný s ochranným povlakem, jak je zveřejněno v GB 2 123 044B (Kao), (Interox).

TAED: tetraacetylethylendiamin ve formě granulí o obsahu 83 %hmotnostních, fy BASF.

Mn katalyzátor: katalyzátor bělidla na bázi přechodového kovu (manganový komplex), jak je posáno a patentově nárokováno v EP 458 397A, EP 458 398A a EP 509 787A (Unilever).

EHTMP: ethylendiamintetramethylenfosfoniová kyselina jako vápenatá sůl (34 % hmotnostních aktivní kyseliny): Dequest™ 2047 (Monsanto).

SCMC: sodná sůl karboxymethylcelulózy (Lambert).

Odpěňovadlo v: odpěňovací granule jak je posáno a patentově nárokováno EP 266 863B (Unilever).

Vlastnosti prášku

Tokové vlastnosti prášku jsou vyjádřeny jako dynamický průtok v ml/s, měřený následujícím způsobem: Použitá aparatura se skládá z válcovité skleněné trubice vnitřního průměru 35 mm a délce 600 mm. Trubice je bezpečně upevněna v takové poloze, že její podélná osa je vertikální. Její spodní konec je zakončen hladkým polyvinylchloridovým kuželem s vnitřním úhlen 15° a spodním výstupním otvorem o průměru 225 mm. Jeden paprskový senzor je umístěn ve výšce 150mm nad výstupem a druhý paprskový senzor je umístěn 250 mm nad ním.

Pro určení dynamického průtoku práškového vzorku je výstupní otvor dočasně uzavřen, např překrytím kusem kartónu, a prášek se nasype pomocí nálevky vrchním otvorem do válce tak, aby úroveň prášku sahala asi 10 cm nad horní senzor; vložka mezi nálevkou a trubicí zajišťuje homogenní plnění. Výstupní otvor je poté otevřen a elektronicky se měří čas t (sekundy), který potřebuje hladina prášku k poklesu od horního k dolnímu senzoru.

Měření se normálně opakuje dvakrát nebo třikrát a pro výpočet se bere průměrná hodnota. Je-li V objem (ml) trubice mezi horním a dolním senzorem, dynamický průtok DFR (ml/s) se vypočte podle následující rovnice:

$$DFR = \frac{V}{t} \quad ml/s$$

Výpočet průměrné hodnoty a rovnice je proveden elektronicky a lze přímo odečíst hodnotu DFR.

Hodnoty 90 ml/s a více znamenají dobré tokové vlastnosti a hodnoty 120 ml/s znamenají vynikající tokové vlastnosti. Směsi dle předkládaného vynálezu obecně vykazují dynamické průtoky větší než 130 ml/s.

Příklady 1 a 2, pro srovnání příklad A

Čisticí prostředky se sypnými hmotnostmi nad 700 g/l byly připraveny nevěžovým procesem podle následujících předpisů:

	A	1	2
Kokosový PAS	6,79	14,63	14,64
Neiontový 7EO	6,69	4,10	7,33
Neiontový 3EO	8,49	3,23	-
Mýdlo	2,25	-	-
Zeolit MAP	36,47	23,48	24,46
Uhličitan sodný	1,19	2,57	2,57
SCMC	0,68	0,53	0,54
Vlhkost a soli	6,13	5,02	5,13
	68,70	53,57	54,66
Citran sodný	-	15,13	14,04
Odpěňovač, fluorscenční prostř.	3,00	3,00	3,00
Křemičitan	3,67	3,67	3,67
Peroxouhličitan	16,85	16,85	16,85
TAED 3,75	3,75	3,75	
Mn katalyzátor	1,27	1,27	1,27
EDTMP	0,37	0,37	0,37
Enzymy	1,75	1,75	1,75
Parfém	0,65	0,65	0,65
	100,00	100,00	100,00
Sypná hmotnost (g/l)	781	727	775
Dynamický průtok (ml/s)	142	134	148

Přípravky 1 a 2 dle předkládaného vynálezu mají poměr PAS k neiontovému smáčedlu 2 : 1, zatímco srovnávací příklad B (viz níže) má poměr PAS k neiontovému smáčedlu 0,44 : 1.

Srovnávací příklad B byl komerčně dostupný prášek s vysokou sypnou hmotností se systémem povrchově aktivních látek složeným z alkylbenzensulfonátu a neiontového smáčedla.

Dodávací charakteristiky a zbytky byly porovnávány pomocí testu v pračce. Byly použity dvě automatiské pračky s předním dávkováním: Siemens Siwamat™ Plus 3700, která má konvenční systém plnění vodou, a Zanussi™ Jet System, který má rozstřikovací systém pro snížení spotřeby vody.

Metodika testování byla následující: Dávka 100 g prášku byla umístěna v pružné dodávací nádobce stejného typu, jaký je dodáván s práškem Lever´s Persil™ Micro System ve Velké Británii: kulovité nádobce z pružné plastiské hmoty s průměrem přibližně 4 cm a vrchním otvorem přibližně 3 cm.

Dodávací nádobka byla umístěna uvnitř černého bavlněného povlaku na polštář o rozměrech 30 cm krát 60 cm přičemž bylo dbáno o to, aby byla stále otvorem nahoru, a povlak byl pak uzavřen na zip. Povlak obsahující přidávací nádobku (stále otvorem vzhůru) byl pak položen na povrch 3,5 kg suchého bavlněného prádla v bubnu pračky.

Pračka prala v režimu „silné znečištění" (heavy duty cycle) při teplotě praní 40°C při použití vody tvrdosti 15°Francouzských (15.10^{-3} mol/l M^{2+}, kde M^{2+} = Ca^{2+}, Mg^{2+}) a vstupní teploty 20°C. Na konci pracího cyklu byl povlak vyjmut, otevřen a obrácen naruby a množství zbytků prášku na jeho vnitřním povrchu bylo určeno vizuálním odhadem při použití bodovacího systému: výsledek 3 odpovídá zbytku asi 75% hmotnostních prášku, zatímco 0 znamená žádný zbytek.

Příklady 3 a 4

Prášky s poměrem PAS k neiontovému smáčedlu 1 : 1 byly připraveny podle následujících předpisů:

	3	4
Kokosový PAS	10,99	10,97
Neiontový 7EO	6,14	11,00
Neiontový 3EO	4,84	-
Zeolit MAP	28,99	28,26
Uhličitan sodný	1,93	1,92
SCMC	0,58	0,57
Vlhkost a soli	5,03	4,95
	58,49	57,67
Citran sodný	10,21	11,03
Odpěňovač, fluorscenční prostř.	3,00	3,00
Křemičitan	3,67	3,67
Peroxouhličitan	16,85	16,85
TAED	3,75	3,75
Mn katalyzátor	1,27	1,27
EDTMP	0,37	0,73
Enzymy	1,75	1,75
Parfém	0,65	0,65
	100,00	100,00
Sypná hmotnost (g/l)	840	817
Dynamický průtok (ml/s)	152	146

Dodávka do pračky

Byla měřena dodávka prášku z dodávací zásuvky pračky Philips stejně jako v příkladu 1. Výsledky byly následující, jako kontrola opět srovnávací příklad A:

Prášek	Zbytek (%)
A	11
3	0
4	0

Příklady 1 až 4: Detergenční schopnost

Pro srovnání detergenčních schopností prášků dle předkládaného vynálezu (příklad 1 až 4) s detergenční schopností srovnávacího příkladu A s nižším poměrem PAS k neiontovému smáčedlu byl rovněž proveden tergotometrický test.

Tergotometrické testy byly prováděny ve vodě o tvrdosti 15°Francouzských (15.10^{-3} mol/l M^{2+}, kde $M^{2+} = Ca^{2+}$, Mg^{2+}) a koncentraci produktu 4,8 g/l. Teploty a časy byly následující: na počátku 20°C, ohřívání na 60°C během 20 minut, potom setrvání při 60°C při 20 minutovém praní. Rychlost míchání v průběhu testu byla 120 cyklů/minutu.

Detergenční schopnosti byly porovnávány na čtyřech různých komerčně dostupných zkušebních vzorcích:

WFK-10C	znečištění směsí tuku a částic (88% vlněného tuku, 12% kaolinu) na bavlně;
WFK-30C	znečištění směsí tuku a částic (88% vlněného tuku, 12% kaolinu) na polyesteru;
EMPA-101	čínská tuš (67%) a olivový olej (33%) na bavlně;
EMPA-104	čínská tuš (67%) a olivový olej (33%) na polyester/bavlně;

Detergenční schopnosti, vyjádřené jako rozdíly mezi vzrůstem reflektance zkušebního vzorku při 460 nm pro testované prací prášky a srovnávací příklad A, byly následující:

Příklad	Rozdíly reflektance ve srovnání s příkladem A			
	WFK-10C	WFK-30C	EMPA-101	EMPA-104
1	-0,9	-0,4	+1,8	+0,8
2	-1,1	-0,8	+1,0	-0,5
3	-0,6	-0,8	+1,0	+0,2
4	-0,5	-0,9	+0,8	-0,1
Směrodatná odchylka	4,1	3,8	2,8	2,3

Tyto výsledky ukazují, že mezi různými přípravky nebyly významné rozdíly v detergenční schopnosti.

Následující testy v pračkách při použití různých testovacích tkanin a podmínek praní potvrdily, že v detergenční schopnosti přípravků nejsou významné rozdíly.

Příklad 5

Prášek podobný jako v příkladech 3 a 4, s poměrem PAS k neiontovému smáčedlu 1 : 1, ale s vyšším obsahem zeolitu a vyšším podílem neiontového smáčedla s nízkým EO, byly připraveny podle následujících předpisů:

	5
Kokosový PAS	10,28
Neiontový 7EO	5,14
Neiontový 3EO	6,55
Zeolit MAP	38,50
Uhličitan sodný	-
SCMC	0,84
Vlhkost a soli	2,93
	64,24
Citran sodný	4,46
Odpěňovač, fluorescenční prostř.	3,00
Křemičitan	
Peroxouhličitan	16,85
TAED	3,75
Mn katalyzátor	1,27
EDTMP	0,37
Enzymy	1,75
Parfém	0,64
.....	100,00
Sypná hmotnost (g/l)	920
Dynamický průtok (ml/s)	123

Ve dříve popsaném testu v černém povlaku na polštář nezanechávaly tyto směsi žádný zbytek.

Příklady 6 až 9

Dále jsou ukázány čtyři další přípravky pro strojní praní s různými poměry PAS k neiontovému smáčedlu:

	6	7	8	9
Kokosový PAS	8,47	10,60	12,71	13,77
Neiontový 6,5EO	12,71	10,58	8,47	7,41
Mýdlo	1,95	1,63	1,30	1,14
Zeolit MAP	34,34	26,29	18,33	14,35
Uhličitan sodný	1,44	1,80	2,16	2,34
SCMC	0,89	0,74	0,59	0,52
Vlhkost a soli	1,80	2,26	2,71	2,93
Citran sodný	7,08	14,80	22,42	26,23
Odpěňovač, fluorsc. prostř.	3,00	3,00	3,00	3,00
Křemičitan	3,67	3,67	3,67	3,67
Peroxouhličitan	16,85	16,85	16,85	16,85
TAED	3,75	3,75	3,75	3,75
Mn katalyzátor	1,27	1,27	1,27	1,27
EDTMP	0,37	0,37	0,37	0,37
Enzymy	1,75	1,75	1,75	1,75
Parfém	0,65	0,65	0,65	0,65
	100,00	100,00	100,00	100,00
Poměr PAS : neiont. smáč.	0,67	1,00	1,50	1,86

Příklady 10 až 14

Dále jsou ukázány další přípravky pro ruční praní:

	10	11	12	13	14
Kokosový PAS	13,15	16,12	24,04	21,85	20,49
Neiontový 7EO	7,35	5,36	6,74	6,13	5,75
Neiontový 3EO	5,79	4,22	5,31	4,83	4,53
Zeolit MAP	34,69	30,69	38,58	35,07	32,88
Uhličitan sodný	2,31	3,35	4,22	3,83	3,59
SCMC	0,69	0,69	0,87	0,79	0,74
Vlhkost a soli	6,02	6,56	8,25	7,50	7,03
Citran sodný	4,38	4,38	-	-	-
Fluorscenční prostředek	-	-	0,15	0,15	-
Křemičitan	5,00	5,00	10,00	6,00	7,60
Peroxouhličitan	14,00	14,00	-	-	-
TAED	4,00	4,00	-	-	-
Mn katalyzátor	-	-	-	-	-
EDTMP	0,37	0,37	-	-	-
Enzymy	1,75	1,75	1,20	1,20	1,75
Síran sodný	-	-	-	12,00	12,00
Parfém	0,50	0,50	0,65	0,65	0,65
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Poměr PAS : neiont. smáč.	1,00	2,00	2,00	1,99	1,99
Sypná hmotnost (g/l)	865	880	915	925	915
Dynamický průtok (ml/s)	115	120	135	130	140

Při testu ručního praní byly profily pěnivosti těchto prášků porovnávány s profily pěnivosti komerčně dostupných směsí (srovnávací příklad B) následujícího složení:

	B
LAS	20,00
Neiontový 7EO	2,00
Zeolit 4A	25,00
Uhličitan sodný	10,00
Křemičitan sodný	2,00
SCMC	1,00
Akrylo-maleinový kopolymer	4,00
Fluorescenční prostředek	0,20
Síran sodný	26,00
Enzymy	2,00
Voda	7,80
	100,00

Poměr LAS : neiont. smáč. 10,0

Sypná hmotnost (g/l)..... 450

Dynamický průtok (ml/s) 84

Tvorba pěny:

Jako měřítko tvorby pěny při ručním praní byla určována výška pěny při dávkování produktu 3 g/l ve 250 ml vody o tvrdosti 10° Francouzských ($10 .10^{-3}$ mol/l M^{2+}, kde $M^{2+} = Ca^{2+}$, Mg^{2+}) a teplotě 20°C v jednolitrovém válci o průměru 6 cm. Před odečtením výšky pěny byl válec dvakrát převrácen. Výsledky byly následující:

Přípravek	Výška pěny (cm)	
	počáteční	po 10 minutách
B	12	8
10	14	9
11	17	11
12	18	12
13	17,5	12
14	18	13

Všechny přípravky dle předkládaného vynálezu tedy vytvořily více pěny než kontrola. Přípravky 11 až 14 s poměrem PAS k neiontovému smáčedlu 2 : 1 byly zvláště dobré, ale přípravek 10 s nižším poměrem (1 : 1) byl rovněž lepší než kontrola.

Chování pěny při máchání

S každou směsí bylo provedeno ruční praní v 10 litrech vody tvrdosti 18° Francouzských (18.10^{-3} mol/l M^{2+}, kde $M^{2+} = Ca^{2+}$, Mg^{2+}) v nádobě při 40 °C. Dávka prášku byla 3 g/l a dávka prádla byla 1,5 kg lehkých bavlněných košil. Během 20 sekund bylo provedeno 5 míchání prádla. Prací lázeň byla pak slita a bylo přidáno dalších 5 l vody o teplotě 10 °C, prádlo bylo mícháno po dobu 20 sekund, byla odečtena pěna a poté byla máchací voda slita. Máchání bylo opakováno, dokud u okraje nádoby nezůstalo jen několik bublin. Následující tabulka udává počty máchání, které byly nutné k dosažení tohoto výsledného bodu:

V tomto testu poskytl zvláště dobré výsledky přípravek 10 (PAS : neiontové smáčedlo 1 : 1) a přípravek 11, 13 a 14 byl rovněž lepší než kontrola.

Příklad	Počet máchání, nutných k dosažení stavu „žádná pěna“
B	4
10	2
11	3
12	4
13	3
14	3

Rozpustnost

V tomto testu byly určovány časy, nutné pro rozpuštění 90 % prášku v 500 ml deionizované vody při 20 °C v 750 ml skleněné kádince opatřené magnetickým míchadlem o délce 3 cm s rychlostí otáčení 100 ot/min. Jako měřítko rozpustnosti byla použita iontová síla, iontová síla po 60 min. (včetně vizuální kontroly) byla brána jako stav 100 % rozpuštění. Výsledky byly následující:

	Čas pro 90% rozpuštění (s)
B	245
10	190
11	174
12	230
13	210
14	205

Všechny směsi podle vynálezu byly lepší než kontrola, zvláště dobré výsledky poskytly přípravky 10 a 11.

Zastupuje:

PV 3100-95

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Zrnitý čisticí prostředek o sypné hmotnosti nejméně 700 g/l, vyznačující se tím, že obsahuje:

(a) od 15 do 40 % hmotnostních systému smáčedel sestávajícího nezbytně z :

(i) primárního C_8 - C_{18} alkylsulfátu, a

(ii) ethoxylovaného neiontového smáčedla, které je primárním alkoholem C_8 - C_{18} s průměrným stupněm ethoxylace v rozmezí od 3 do 8, přičemž

poměr (i) k (ii) je v rozmezí od 0,68 : 1 do 2 : 1;

(b) od 10 do 45 % hmotnostních (jako bezvodá báze) zeolitu;

(c) případně z 0 až 30 % hmotnostních organického builderu, který je ve vodě rozpustný;

(d) případně dalších přísad do 100 % hmotnostních.

2. Zrnitý čisticí prostředek podle nároku 1, vyznačující se tím, že poměr (a)(i) ku (a)(ii) je v rozmezí od 1 : 1 do 2 : 1.

3. Zrnitý čisticí prostředek podle nároku 1, vyznačující se tím, že systém smáčedel (a) je přítomen v množství od 15 do 35 % hmotnostních.

4. Zrnitý čisticí prostředek podle nároku 1, vyznačující se tím, že zeolit (b) je přítomen v množství od 10 do 35 % hmotnostních (jako bezvodá báze).

5.Zrnitý čisticí prostředek podle nároku 1, vyznačující se tím, že obsahuje od 10 do 30 % hmotnostních sulfátu primárního alkoholu (a)(i).

6. Zrnitý čisticí prostředek podle nároku 1, vyznačující se tím, že obsahuje od 6 do 12 % hmotnostních neiontového smáčedla (a)(ii).

7. Zrnitý čisticí prostředek podle nároku 1, vyznačující se tím, že neiontovým smáčedlem (a)(ii) je smáčedlo s průměrným stupněm ethoxylace v rozmezí od 6 do 8.

8. Zrnitý čisticí prostředek podle nároku 1, vyznačující se tím, že zeolit (d) obsahuje zeolit P s poměrem křemíku ku hliníku nepřesahující 1,33 (zeolit MAP).

9.Zrnitý čisticí prostředek podle nároku 1, vyznačující se tím, že obsahuje od 5 do 30 % hmotnostních rozpustného organického builderu (d).

10. Zrnitý čisticí prostředek podle nároku 9, vyznačující se tím, že rozpustný organický builder (d) obsahuje ve vodě rozpustnou sůl kyseliny citronové.

Zastupuje: