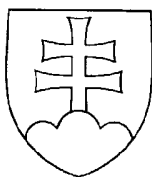


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

- (21) Číslo prihlášky: **403-93**
(22) Dátum podania: **28.04.1993**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **9209170.1**
(32) Dátum priority: **28.04.1992**
(33) Krajina priority: **GB**
(40) Dátum zverejnenia: **12.01.1994**
(45) Dátum zverejnenia udelenia
vo Vestníku: **14.08.2000**
(86) Číslo PCT:

(11) Číslo dokumentu:

280 869

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷:

C 11D 1/835

C 11D 1/62

(73) Majiteľ patentu: **UNILEVER NV, AL Rotterdam, NL;**

(72) Pôvodca vynálezu: **Turner Graham Andrew, Wirral, Merseyside, GB;**

(74) Zástupca: **Majlingová Marta, Ing., Bratislava, SK;**

(54) Názov vynálezu: **Práškový prostriedok do pláhcacieho kúpeľa**

(57) Anotácia:

Práškový prostriedok do pláhcacieho kúpeľa pozostávajúci z aktívnej látky nerozpustnej vo vode, majúcej vzorec $(R_1)_3N^+(CH_2)_nCH(OOCR_2)(CH_2OOCR_2)$, v ktorom každá R_1 skupina je nezávisle zvolená z alkylovej skupiny s 1 až 4 atómami uhlíka, hydroalkylových alebo alkenylových skupín s 2 až 4 atómami uhlíka; a každá R_2 skupina je nezávisle zvolená z alkylových alebo alkenylových skupín s 2 až 27 atómami uhlíka a n je celé číslo od 0 do 5, a neiónového disperzného činidla, ktoré je výhodne etoxyalkoholátom s dlhým reťazcom. Ďalej môže prostriedok obsahovať 1 až 15 % hmotnostných mastnej kyseliny.

Oblasť vynálezu

Vynález sa vzťahuje na prostriedky do pláčajacieho kúpeľa obsahujúce zmäkčujúcu alebo antistatickú zložku dodanú priamo do pláčajacej kvapaliny v priebehu pláčajacieho stupňa.

Doterajší stav techniky

V minulosti bola úprava tkanín uskutočňovaná počas pláčajacieho stupňa tkanín a pláčajacieho procesu alebo v priebehu sušenia tkanín v bubne. Takmer vo všetkých prípadoch úprava pláchania je uskutočňovaná pridaním kvapalnej disperzie činidla do pláčajacieho kúpeľa k pláčajacej kvapaline. Kvapalná disperzia bola tradične distribuovaná a sprístupňovaná spotrebiteľom formou vodnej disperzie pripravenej na použitie. V súčasnosti záujem o životné prostredie a pohodlie pre spotrebiteľa viedol k predaju koncentrovaných vodných disperzií, ktoré sú buď používané v menších množstvách, alebo sú zmiešané s vodou na vytvorenie vopred rozpusteného prostriedku pred použitím.

V EP 234082 bolo navrhnuté dodávať prostriedok do pláčajacieho kúpeľa ako pevný blok. Tento prístup vyžaduje použitie špeciálneho ukladacieho bloku a môže tiež vyžadovať modifikáciu práčky na umožnenie toho, aby blok bol rozpustený a dodávaný sprejovým systémom. Boli urobené najrôznejšie návrhy dodávať zmäkčovač tkanín v granulovanej alebo práškovej forme. Typický je EP 111074, ktorý používa oxid kremičitý ako nosič zmäkčovača. Nevýhodou použitia nosiča ako je oxid kremičitý je, že zväčšuje hmotnosť produktu a nemá žiadnu funkciu, okrem tej, že urobí prášok kompatibilný s ostatnými zložkami, ktoré môžu byť obsiahnuté v pracom prášku.

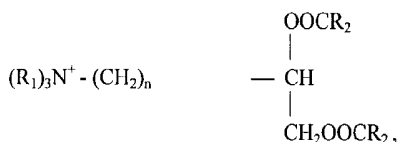
WO 92/18593 opisuje granulovanú zmes zmäkčujúcu tkaniny, obsahujúcu neiónový zmäkčovač tkanín a kationový materiál s jedným dlhým alkylovým reťazcom. Prihláška uvádza, že účinná kationová zmäkčujúca zlúčenina v prípade použitia v granulovanej forme má zlé disperzné vlastnosti.

Z týchto príčin, napriek zreteľným výhodám z hľadiska životného prostredia, transportu, ako aj predaja bezvodého práškoveho prostriedku do pláčajacieho kúpeľa, výrobcovia sa neorientovali na výrobu tohto prostriedku.

Podstata vynálezu

Podstatu vynálezu tvorí práškový prostriedok do pláčajacieho kúpeľa, obsahujúci:

a) vo vode nerozpustnú kationovú aktívnu látku majúcu vzorec:



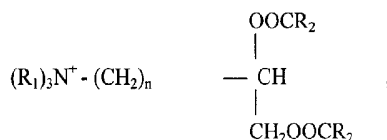
v ktorom každá skupina

R_1 je nezávisle zvolená z alkylových skupín s 1 až 4 atómami uhlíka, hydroxyalkylových alebo alkenylových skupín s 2 až 4 atómami uhlíka; a kde každá skupina

R_2 je nezávisle zvolená z alkylových alebo alkenylových skupín s 2 až 27 atómami uhlíka, n je celé číslo od 0 do 5 a

b) neiónové disperzné činidlo zvolené z alkoholetoxylátov.

Vynález tiež opisuje použitie práškoveho prostriedku do pláčajacieho kúpeľa priamou aplikáciou do pláčajacej náplne, obsahujúceho vo vode nerozpustné kationové aktívne činidlo vzorca:



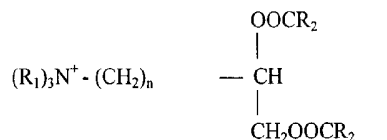
v ktorom každá

R_1 skupina je nezávisle zvolená z alkylovej skupiny s 1 až 4 atómami uhlíka, z hydroxyalkylových alebo alkenylových skupín s 2 až 4 atómami uhlíka; a v ktorom každá

R_2 skupina je nezávisle zvolená z alkylových alebo alkenylových skupín s 2 až 27 atómami uhlíka a

n je celé číslo od 0 do 5.

Vynález ďalej zahrnuje spôsob dodávania granulovaného prostriedku do pláčajacieho kúpeľa pridaním zmesi priamo do pláčajacej kvapaliny pracovnej náplne, uvedený prostriedok do pláčajacieho kúpeľa obsahuje vo vode nerozpustné kationové aktívne činidlo majúce vzorec:



v ktorom každá

R_1 skupina je nezávisle zvolená z alkylovej skupiny s 1 až 4 atómami uhlíka, z hydroxyalkylových alebo alkenylových skupín s 2 až 4 atómami uhlíka; a v ktorom každá

R_2 skupina je nezávisle zvolená z alkylových alebo alkenylových skupín s 2 až 27 atómami uhlíka a

n je celé číslo od 0 do 5.

Výhodne by prostriedok do pláčajacieho kúpeľa podľa vynálezu mal byť používaný pri ručnom pláchaní, pri používaní dvoch nádrží alebo práčky s vrchným plnením. Tieto pláčajacie metódy umožňujú, aby prostriedok do pláčajacieho kúpeľa na tkaniny bol manuálne dávkaný v konečnom pláčajacom stupni.

Na dobré rozpustenie je výhodné, ak teplota pláčajacej vody je nad 10 °C, výhodne nad 20 °C. Ale prijateľná úroveň zmäkčenia je dosiahnutá i pod teplotou 10 °C.

Výhodne kationové aktívne činidlo tvorí viac než 40 % hmotnostných a menej než 95 % hmotnostných prášku.

Prášok môže tiež obsahovať ďalšiu aktívnu látku v množstve do 20 %. Výhodnými ďalšími látkami sú mastné kyseliny.

Je výhodné, keď približne 1 hmotn. % až 15 hmotn. % mastnej kyseliny je prítomné v zmesi na zvýšenie účinku zmäkčenia. Ideálny pomer kationovej aktívnej látky k mastnej kyseline je väčší ako 6 : 1. Oveľa výhodnejší je pomer kationovej aktívnej látky k mastnej kyseline 12 : 1. Neiónová aktívna látka je v zmesi prítomná ako disperzný pomocný prostriedok, ktorý ďalej zvyšuje zmäkčenie, je výhodné, keď neiónová aktívna látka je zvolená zo skupiny tvorenej z etoxylátov alkoholov, výhodne alkoholových etoxylátov s dlhým reťazcom. Výhodné množstvá neiónového disperzného činidla sú medzi 5 hmotn. % a 20 hmotn. %.

Výhodne môže prášok tiež obsahovať pomocný prostriedok na zvýšenie synnosti a ostatné zložky bežne používané v prostriedkoch do pláchacieho kúpeľa takých ako parfúmy, protipenivé činidlá, konzervačné činidlá a farbivá.

Z hľadiska ochrany životného prostredia je výhodné, aby bol kvartérny amóniový materiál biologicky degradovateľný.

Výhodné príklady kvartérnych amóniových zlúčenín, také ako trimetylamónium-2,3-dihydrogenovaný oxypropylchlorid kyselín lojového oleja (HT TAMPC) a ich spôsoby výroby sú napríklad opísané v US patente 4, 137 180 (Lever Brothers). Výhodne tieto látky obsahujú malé množstvá zodpovedajúceho monoesteru, napríklad 2-hydroxytrimetylamóniumpropylchloridu alifatických kyselín a loja. Zmes môže ďalej obsahovať ďalšiu aktívnu látku z masných kyselín a môže zahŕňať stužnú lojovú masnú kyselinu. Ale hladina masnej kyseliny by mala byť udržiavaná čo najnižšie, výhodne menej než 15 %, na minimalizáciu zníženia schopnosti zmäkčenia v prípade, že dochádza k prenosu aniónovej aktívnej látky zo skoršej práce časti prania tkanín a pláchacieho procesu.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Vynález bude opísaný v nasledujúcich príkladoch, pričom rozsah vynálezu nie je nimi obmedzovaný.

Príklad 1

Prášok majúci nasledujúce zloženie bol pripravený spoločným tavením a ponechaním zmesi znova stuhnúť a potom rozomletím na veľkosť častíc medzi 150 až 250 μm .

Zložka	% hmotnostné	Výrobca	Chemický názov
1. HT TAMPC	80,7	Hoechst	1-trimetylamónium-2,3-dihydrogenovaný oxypropylchlorid kyselín lojového oleja
2. Stužené masné kyseliny z loja	6,2	Hoechst	Hydrogenovaná kyselina z loja
3. Genapol C-100 (100 %)	4,7	Hoechst	Alkohol kokosového oleja s 10-timi mólmí etylénoxidu
4. Parfum (LFU 384P)	3,4	Quest	-
5. Microsil/GP	4,2	Crosfields	Aluminosilikát

Genapol C-100 neiónová aktívna látka je zvolená pre svoju biodegradovateľnosť. Microsil je zahrnutý ako pomocný prostriedok na zvýšenie synnosti.

Príklad 1 bol porovnaný s komerčným granulárnym pláchacím produktom známym ako "Myoshi stick" (príklad A). Vzorec z príkladu A je opísaný ďalej.

Tabuľka 2

Zložka	% hmotnostné	Chemický názov
Arquad 2 HT	13,6	dimetylamónium-chlorid dihydrogenovaných kyselín z loja
Benzyl-dimetylamónium-chlorid kokosového oleja	8,2	-
Močovina	78,2	-

Dávkovanie každého produktu bolo upravené tak, že boli dávkované na rovnakej aktívnej hladine, 0,1 % kationového činidla na hmotnosť tkaniny (o. w. f.).

Zmesi boli použité pri konečnom pláchaní testovaných tkanín za nasledujúcich podmienok testu.

Test i)

Pracia náplň pozostávala z 50/50 zmesi (hmotnostné) froté uterákoviny a polyesterovej bavlny. 2,4 dm^3 4 °FH vody (1 °FH - 10 ppm ako CaCO_3 , to je 10^{-4} M) sa pridá do nádoby a pridá sa 7,2 g komerčného juhoafrického pracieho prášku a mieša sa (3 g pracieho prášku/liter vody). 80 g froté uterákoviny (6 vzoriek, 7,5 x 7,5 cm) a 80 g polyesterovej bavlny sa pridá do nádoby. Tkaniny sa nechajú počas 20 minút nasiaknuť a potom sa ručne premiešavajú 5 minút. Tkaniny sa vyberú a vyžmýkajú sa, aby sa odstránil prebytok vody. Tkaniny boli vrátené do nádoby obsahujúcej 2,4 dm^3 čerstvej vody (žiadny hlavný prací prostriedok nebol pridaný) a pláchajú sa ručným premiešavaním ďalšie 2 minúty. Tkaniny sa vyberú, ručne sa vyžmýkajú a pláchací proces sa opakuje s čerstvou vodou. Zodpovedajúci pláchací prostriedok sa pridá pri treťom pláchacom stupni na povrch tkanín. Tkaniny sa premiešavajú ďalšie dve minúty s pláchacími prostriedkami a potom sa ešte raz vyžmýkajú a nakoniec sa sušia cez noc na šnure.

Test ii)

Pomer kvapaliny ku tkanine bol 5 : 1. Prací režim bol identický s opísaným pre test i) s nasledujúcimi výnimkami: 240 g froté uterákoviny (8 vzoriek, 7,5 x 7,5 cm) a 240 g polyesteru bolo použité ako pracia náplň.

Test iii)

Pracia náplň bola tvorená 2 kg náplne zmesi 50/50 bavlnenej froté uterákoviny a bavlneného plátna. Pracia náplň bola umiestnená v japonskej práčke s dvoma nádržami a pláchaná 5 minút vo vode pri 25 °C s použitím japonského pracieho prostriedku (3,0 g/liter). Pracia náplň bola potom pláchaná v tečúcej vode a potom na ňu bolo pôsobené zodpovedajúcim pláchacím prostriedkom počas 5 minút. Pracia náplň bola odstredená a nakoniec cez noc sušená na šnure.

Odhad zmäkčenia

Zmäkčenie bolo vyhodnotené. Skupina expertov bola tvorená 4 osobami používajúcimi párový porovnávaci test. Každý člen skupiny ohodnotil štyri skupiny testovaných tkanín. Každá skupina testovaných tkanín obsahovala jednu tkaninu každého systému, ktorý bol hodnotený. Skupina expertov bola požiadaná vybrať jemnejšiu tkaninu z každého páru v priebehu hodnotenia. Nebolo povolené hlasovať za "žiadny rozdiel". Zmäkčovacie hodnotenie bolo vypočítané použitím techniky "analýzy variancie". Vyššie hodnoty indikujú lepšie zmäkčenie. Zmäkčovacie hodnotenie pre každú metódu je uvedené v tabuľke 3. V tomto teste čím vyššie hodnotenie, tým mäkkšia tkanina.

Tabuľka 3
Hodnotenie zmäkčenia (počet hlasov)

	Príklad 1	Príklad A
Test i)	28	6
Test ii)	24	16
Test iii) 2 min.	24	14

Prípravky obsahujúce HT TMAPC mali jasne lepšiu zmäkčovaciu schopnosť tkanín než prípravky obsahujúce Arquad 2HT.

Príklady B, C, D a 2

Bola pripravená základná zmes obsahujúca 3,92 g (0,007 mol), Genapol C-100 (od Hoechst), 4,75 g parfumu (LFU 384P od Quest) a 5,00 g Microsilu (od Crosfields). K tomu bolo pridané 0,14 mol nasledujúcich aktívnych látok.

Príklad B Tetranyl ART (obchodná známka) (130,45 g 85 % aktívnej látky).

Príklad C Adogen 442-100P (obchodná známka) (80,50 g 83 % aktívnej látky).

Príklad 2 HT TMAPC (117 g 85 % aktívnej látky).

Príklad D obsahuje kvapalný koncentrát obsahujúci HT TMAPC 13,5 %, neiónová voda.

Zmäkčovacia schopnosť bola hodnotená pre príklady B, C a 2 pridaním 0,11 g zmäkčovacej aktívnej zmesi k 1 litru vodovodnej vody pri teplote okolia, obsahujúcej 0,001 % (hmotnostných) alkylbenzénsulfonátu sodného (ABS) v tergotometri. ABS bol pridaný na simuláciu prenosu aniónového detergenta z hlavného prania. Do tergotometrického hrnca boli pridané štyri kusy froté uterákoviny (20 cm x 20 cm, 50 g celkovej hmotnosti). Na tkanivá bolo pôsobené 5 minút pri 80 otáčkach za minútu, materiál bol odstredený kvôli odstráneniu prebytku kvapaliny a cez noc sušený na šnure.

Pre príklad D bol uskutočnený podobný spôsob s výnimkou, že bolo pridané 0,74 g zmesi.

Zmäkčenie tkanín bolo hodnotené skupinou expertov štyroch osôb používajúcich párový porovnávací test. Každý člen skupiny hodnotil štyri skupiny tkanín. Každá skupina tkanín obsahovala jednu tkaninu z každého systému, ktorý bol hodnotený. Nebolo dovolené hlasovať za "žiadny rozdiel". Skóre zmäkčenia bolo vypočítané s použitím techniky "variancia analýzy". Vyššie hodnoty indikujú lepšie zmäkčenie.

Tabuľka 4 uvádza zmäkčovacie skóre.

Tabuľka 4

Príklad	Preferencia	Zmäkčenie
B	12	5,25
C	10	5,00
2	26	4,25

Čím vyššie preferenčné skóre, tým nižšie štandardné skóre a mäkkšia tkanina.

Z tabuľky 4 je zrejmé, že prášková zmes obsahujúca HT TMAPC poskytuje lepšie zmäkčenie, než zmesi obsahujúce ostatné kationové zmäkčujúce zložky.

Príklad 3
Tabuľka 5

Zložka	% hmotnostné v produkte	Výrobca	Chemický názov
HT TMAPC ⁺	72,7	Hoechst	1-trimetylamónium-2,3-dihydrogenovaný oxypropylchlorid kyselín lojového oleja
Mastná kyselina ⁺	3,1	Hoechst	stužená mastná kyselina z loja
IPA ⁺	13,8	Hoechst	propán-2-ol
Genapol C-100	3,0	Hoechst	kokosový alkohol etoxylovaný 10-timi molmi etylén-oxidu
Parfum	3,6	Quest	-
Microsil	3,8	Crosfields	Aluminosilikát

HT TMAPC⁺, mastná kyselina⁺ a IPA⁺ boli dodávané ako pevná látka od Hoechst.

Prášok z príkladu 3 mal počiatočné zloženie, ako je ukázané v tabuľke 5. Prášok bol pripravený s použitím suchého miešacieho spôsobu. Spôsob suchého miešania zahŕňa miešanie zložiek dohromady, nasledovné rozmletie počas 2 až 5 minút. Prášok bol preosiaty na veľkosť častíc medzi 150 až 250 µm. Prášok bol skúšaný na svoje zmäkčujúce vlastnosti s použitím rovnakej metódy ako v príklade 1. Výsledky sú uvedené v tabuľke 6.

Tabuľka 6

	voda, 7 °C	voda, 20 °C
zmäkčenie	prášok 5,00	prášok 3,5

Očakáva sa, že voda by mala mať zmäkčovaciu hodnotu 8.

Príklad 4 a 5

Tabuľka 7

Zložka	Výrobca	Chemický názov	Pr.4 % hmot.	Pr.5 % hmot.
HT TMAPC	Hoechst	1-trimetylamónium-2,3-dihydrogenovaný oxypropylchlorid kyselín lojového oleja	74,5	73,8
Mastná kyselina	Hoechst	Vytvrdená mastná kyselina z loja	3,1	3,1
IPA	Hoechst	Propan-2-ol	13,8	13,6
Parfum	Quest	Alkohol kokosového oleja etoxylovaný 10 mólmi etylén-oxidu	3,7	3,7
Microsil	Crosfields	-	3,9	3,9
Sorbitol	-	-	-	1
Sacharóza	-	-	-	1,9

Prášky z príkladu 4 a 5 majú počiatočné zloženie, ako je uvedené v tabuľke 7. Prášok bol pripravený s použitím spôsobu suchého miešania opísaného v príklade 3.

Prášky boli skúšané na svoje zmäkčovacie vlastnosti s použitím metódy ako v príklade 3. Výsledky sú uvedené v tabuľke 8.

Tabuľka 8

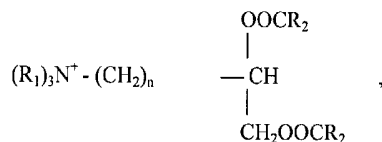
	Zmäkčenie
Príklad 4	5,50
Príklad 5	5,25

Voda by mala mať zmäkčovaciu hodnotu 8.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Práškový prostriedok do pláhcacieho kúpeľa, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že je tvorený

a) vo vode nerozpustnou kationovou aktívnou látkou vzorca:



v ktorom každá skupina

R_1 je nezávisle zvolená z alkylových skupín s 1 až 4 atómami uhlíka, hydroxyalkylových alebo alkenylových skupín s 2 až 4 atómami uhlíka; v ktorom každá skupina

R_2 je nezávisle zvolená z alkylových alebo alkenylových skupín s 2 až 27 atómami uhlíka,

n je celé číslo od 0 do 5 a

b) neiónového disperzného činidla zvoleného z alkooletoxylátov.

2. Práškový prostriedok do pláhcacieho kúpeľa podľa nároku 1, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že ako vo vode nerozpustnú kationovú aktívnu látku obsahuje 1-trimetylamónium-2,3-dihydrogenovaný oxychlorid kyselín lojového oleja.

3. Prostriedok do pláhcacieho kúpeľa podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že kationová aktívna látka tvorí viac než 40 % hmotnostných prášku.

4. Prostriedok do pláhcacieho kúpeľa podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že množstvo neiónového disperzného činidla je 1 až 20 % hmotnostných.

5. Prostriedok do pláhcacieho kúpeľa podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že ďalej obsahuje 1 až 15 % hmotn. mastnej kyseliny.

6. Použitie práškoveho prostriedku podľa nároku 1 na priamu aplikáciu do pláhcacej náplne.

7. Spôsob pridávania práškoveho prostriedku do pláhcacieho kúpeľa, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že sa použije práškový prostriedok podľa nároku 1.

Koniec dokumentu