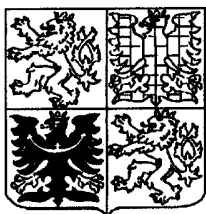


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 06.06.94

(32) 25.06.93

(31) 93/082628

(33) US

(40) 15.05.96

(21) 3353-95

(13) A3

6(51)

C 11 D 3/12

C 11 D 3/20

(71) THE PROCTER & GAMBLE COMPANY, Cincinnati,
OH, US;

(72) Pancheri Eugene Joseph, Montgomery, OH, US;

(54) **Granulovaný detergentní prostředek**

(57) Granulovaný detergentní prostředek se zlepšenou čistící účinností obsahuje hmotnostně 5 až 95 % detergentní povrchově aktivní aniontové, neiontové, obojetně iontové, amfolytické a kationtové nebo jejich směsi a 5 až 95 % směsi builderů, sestávající z aluminosilikátového ionexu, z krystalického vrstveného silikátu sodného a ze systému citrát/citronová kyselina v poměru 3,5 : 1 : 1 až 6 : 1 : 1.

PŘÍL. 1	URAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ	č.j.	0 0 1 9 7 7
		DOŠLO	0 9 . 1 . 9 6

Granulovaný detergentní prostředek

Oblast techniky

Vynález se týká obecně detergentních prostředků vykazujících vynikající čisticí účinnost. Speciálně se týká granulovaných detergentních prostředků obsahujících vybrané buildery v optimálních poměrech, jež všechny s překvapením vykazují zlepšenou účinnost oproti detergentům používaným v minulosti. Mezi vybrané buildery, zabudované do detergentních prostředků patří aluminosilikáty, krystalické vrstvené silikáty a systém citrát/citronová kyselina ve specifických poměrech.

Dosavadní stav techniky

Jak je známo, obsahují v přírodě se vyskytující vody, včetně vod povrchových, pramenitých a běžné nezpracované vody z vodovodní sítě řadu solí vyloužených z půdy nebo skal. Hlavními jejich složkami jsou soli sodné, vápenaté a hořečnaté. Z těchto solí zodpovídají za "tvrdost" vody pouze kovy alkalických zemin, jako vápník a hořčík. Tato tvrdost představuje problémy při typických pracích procesech, jelikož ionty alkalických zemin zhoršují práci účinnosti povrchově aktivních látek obsažených v běžných detergentech. Z toho důvodu se do detergentů přidávají buildery, takže se zabraňuje zcela nebo zčásti interakci mezi kovovými ionty a povrchově aktivními látkami, čímž se zvyšuje práci účinnosti povrchově aktivních látek. Touto cestou jsou kovové ionty a buildery přeměněny na vodou rozpustné/dispergovatelné komplexy. Je výhodné zabránit vytváření komplexů, které se mohou vysrážet z pracovního roztoku a ukládat se na prané textilie.

Za zvýšení práci účinnosti povrchově aktivních látek změkčením, to je odstraněním tvrdosti z pracovních roztoků bylo používáno mnoho různých builderů v detergentních prostředcích. Jako účinné v detergentních prostředcích se například ukázaly buildery na základě fosfátů, jako trifosfát draselný. Buildery na bázi

fosfátů se však považují za zodpovědné za eutrofikaci řek a jezer, to je za zvýšený růst řas a za spotřebu kyslíku. Proto byla podniknuta opatření mající omezit obsah fosfátů v detergentech.

Jako náhrady za fosfátové buildery bylo použito zeolitů. Zeolity jsou schopny vázat obsah vápenatých iontů výměnou iontů. Jejich schopnost vázat hořečnaté ionty je však příliš nízká. Použití zeolitů samotných v detergentech nevedlo k uspokojivé práci účinnosti.

Dále se též používalo silikátů sodných. Hlavní funkcí těchto builderů je poskytnout nadbytek sodných iontů a zvýšit hodnotu pH pracích roztoků. Použití samotné amorfni verze takových silikátů sodných nezajšťovalo však vynikající čištění požadované dnes průmyslem.

V americkém patentovém spise číslo 4 820439 (Hoechst) popisuje Rieck použití jako builderů do detergentů krystalických vrstvených silikátů sodných, jež změkčují vodu obsahující vápenaté a hořečnaté ionty. Uvádí se, že schopnost krystalických vrstvených silikátů sodných vázat vápenatá a hořečnaté ionty je vyšší než schopnost amorfni silikátů sodných. Rieck navrhuje složení krystalických vrstvených silikátů sodných odpovídající obecnému vzorci $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$, kde znamená M atom sodíku nebo vodíku, x 1,9 až 4 a y 0 až 20. I když Rieckův silikát sodný představuje zlepšené změkčení oproti amorfni silikátům sodným, stále ještě přetrvává potřeba kombinace builderů, které mohou zajistit výkonnost požadovanou formulacemi detergentů.

Beerse a kol. v americkém patentovém spise číslo 5 108646 (Procter & Gamble) uvádí způsob aglomerace aluminosilikátů nebo krystalických sodiumsilikátových builderů k použití v detergentních prostředcích. I když Beerse a kol. poskytuje aglomeráty s uspokojivou výkonností, neposkytuje detergentní prostředek mající specifickou kombinaci builderů, která dosahuje nadřazenou čisticí účinnost.

Vzhledem k tomu, přes zmíněné objevy v daném oboru, existuje trvalá potřeba detergentního prostředku se zlepšenou čisticí účinností. Kromě toho je potřeba takového složení detergentu, kte-

ré zahrnuje vybrané buildery v optimálním poměru a dosahuje nadřazenou čisticí účinnost.

Vynález odpovídá zmíněným potřebám v oboru tím, že poskytuje detergentní prostředek, který obsahuje nejméně jednu povrchově aktivní látku a směs vybraných builderů v optimálním poměru. V důsledku začlenění vybraných builderů v optimálním poměru, zajišťuje detergentní prostředek zlepšenou čisticí účinnost. Detergentní prostředek podle vynálezu může obsahovat také jiné složky, jež se typicky přidávají do detergentních prostředků. Použitý termín "systém citrát/citronová kyselina" se týká kyseliny citronové, přidané ve stechiometrických ekvivalencích množstvích solí kyseliny citronové, jako je například citrát sodný. Všechny uvedené procentuelní údaje jsou míněny hmotnostně, pokud není uvedeno jinak.

Podstata vynálezu

Podstatou granulovaného detergentu obsahujícího vybrané buildery v optimálních poměrech podle vynálezu je, že sestává hmotnostně ze

- a) 5 až 95 % detergentní povrchově aktivní látky ze souboru zahrnujícího aniontové, neiontové, obojetně iontové, amfolytické a kationtové povrchově aktivní látky a jejich směsi,
- b) 5 až 95 % směsi nefosfátových detergentních builderů, přičemž taková směs sestává z aluminosilikátového ionexu, krystalického vrstveného silikátu sodného a ze systému citrát/citronová kyselina v poměru 3,5 : 1 : 1 až 6 : 1 : 1.

Směs builderů podle vynálezu může obsahovat aluminosilikátový ionex, krystalický vrstvený silikát sodný a systém citrát/kyselina citronová v poměru 3,5 : 1 : 1 až přibližně 6 : 1 : 1. Detergentní prostředek může také obsahovat 5 až 90 % přídatných složek volených ze souboru zahrnujícího vodou rozpustné soli, činidlo omezující pění, činidlo suspendující špínu, činidlo špínu uvolňující, činidlo nastavující hodnotu pH, čisticí prostředek, valchářskou hlinku, činidla stabilizující enzymy, parfémy a fluo-

rescenční zjasňovačla.

Vynález se také týká detergentního prostředku, který vykazuje zlepšenou čisticí účinnost začleněním vybraných builderů v optimálním poměru. Vynález blíže objasňuje následující podrobný popis.

Vynález se tedy týká granulovaných detergentů obsahujících směs vybraných nefosfátových builderů, které, jsou-li začleněny v optimálních poměrech, zajišťují s překvapením nadřazenou čisticí schopnost. Všechny těchto čisticích výhod se dosahuje bez narušení fyzikálních vlastností granulovaného detergentního prostředku. Vedle povrchově aktivního činidla nebo jeho směsi, může prostředek obsahovat složky typicky přidávané do granulovaných detergentů, z nichž některé jsou výhodné, jak bude uvedeno později.

Ve výhodném provedení obsahuje granulovaný detergentní prostředek

- a) 5 až 95 % detergentní povrchově aktivní látky ze souboru zahrnujícího aniontové, neiontové, obojetně iontové, amfolytické a kationtové povrchově aktivní látky a jejich směsi,
- b) 5 až 95 % směsi nefosfátových detergentních builderů, přičemž taková směs sestává z aluminosilikátového ionexu, krystalického vrstveného silikátu sodného a systému citrát/citronová kyselina v poměru 3,5 : 1 : 1 až 6 : 1 : 1.

Nejvýhodněji obsahuje směs builderů aluminosilikátový ionex, krystalický vrstvený silikát sodný a systém citrát/kyselina citronová v poměru 4,5 : 1 : 1.

Mezi další výhodné detergentní prostředky patří prostředky, které mají poměr krystalického vrstveného silikátu sodného a systému citrát/citronová kyselina přibližně 0,5 : 1 až 2 : 1, nejvýhodněji přibližně 0,65 : 1 až 1,55 : 1. V jiném výhodném provedení je poměr aluminosilikátového ionexu a systému citrát/citronová kyselina 1,5 : 1 až přibližně 6 : 1. V těchto optimálních poměrech builderů dosahuje detergentní prostředek podle vynálezu zlepšenou čisticí účinnost.

Vybrané buildery

Ačkoli jsou ze stavu techniky známy četné detergentní buil-

dery, které zlepšují účinnost například pracích prášků, začleňuje vynález selektivně aluminosilikátový ionexový materiál, krystalický vrstvený silikát sodný a systém citrát/kyselina citronová ve specifických optimálních poměrech. Je však zřejmé, že do detergentního prostředku mohou být začleněny další buildery bez překročení rozsahu vynálezu.

A. Aluminosilikát

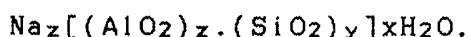
Zde používané aluminosilikátové ionexové materiály jako detergentní buildery mají jak vysokou ionexovou kapacitu, tak vysokou rychlost výměny. Bez omezení na jakoukoliv teorii se má zato, že taková vysoká rychlost a kapacita výměny vápenatých iontů je funkcí několika navzájem působících činitelů, jež jsou odvozeny ze způsobu, jakým byl aluminosilikát nebo ionexový materiál vyroben. Z tohoto hlediska je zde používaný aluminosilikátový ionexový materiál s výhodou vyráběn podle Cocrilla a kol. způsobem popsaným v americkém patentovém spise číslo 4 605509 (Procter & Gamble).

S výhodou je aluminosilikátový ionexový materiál "sodný", jelikož draselná a vodíková forma instantního aluminosilikátu nevykazují tak vysokou rychlost a kapacitu výměny, jakou zajišťuje sodíková forma. Kromě toho je aluminosilikátový ionexový materiál s výhodou v hydratované formě. Z tohoto hlediska obsahuje aluminosilikát hmotnostně přibližně 10 až přibližně 40 %, výhodněji přibližně 12 až přibližně 30 % vody. Nejvýhodněji obsahuje aluminosilikát hmotnostně přibližně 15 až přibližně 28 % vody. Zjistilo se, že méně hydratované aluminosilikáty, například obsahující hmotnostně 6 % nebo méně vody, nefungují tak účinně jako ionexové buildery při použití jako prací detergenty.

Zde použité aluminosilikátové ionexové materiály mají s výhodou průměr částic, který optimalizuje jejich účinnost jako detergentních builderů. Pojem "průměr částice" se zde míní průměr částice střední velikosti daného aluminosilikátového ionexového materiálu, stanovený běžnými analytickými způsoby, jako je mikroskopické stanovení pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu (SEM). Výhodný průměr částice aluminosilikátu je přibližně 0,1 až

přibližně 10 mikrometrů, výhodněji přibližně 0,5 až přibližně 9 mikrometrů. Nejvýhodnější průměr částice je přibližně 1 až přibližně 8 mikrometrů.

S výhodou má aluminosilikátový ionexový materiál obecný vzorec



kde znamená z a y čísla nejméně 6, molární poměr z ku y je přibližně 1 až přibližně 5 a x znamená přibližně 10 až 264. Výhodněji má aluminosilikát obecný vzorec



kde znamená x číslo přibližně 20 až přibližně 30, s výhodou přibližně 27. Tyto výhodné aluminosilikáty jsou obchodně dostupné, například pod označením Zeolite A, Zeolite B a Zeolite X. Alternativně lze připravit aluminosilikátové ionexové materiály z přírodních nebo ze syntetických zdrojů, vhodných pro uvedené použití (Krummel a kol., americký patentový spis číslo 3985669).

Ačkoli jsou podle vynálezu považovány za vhodné úplně hydratované aluminosilikátové ionexové materiály, považují se částečně dehydrované aluminosilikáty podle uvedeného vzorce také za velmi vhodné k rychlému a účinnému snižování tvrdosti vody při pracích operacích. Při přípravě aluminosilikátů, použitých podle vynálezu, může ovšem kolísání parametrů reakce-krytalizace vést také k takovým částečně hydrovaným materiálům.

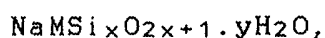
Aluminosilikáty použité podle vynálezu, jsou dále charakterizovány svojí ionexovou kapacitou, která je nejméně 200 mgekviivalentů uhličitanu vápenatého na gram, počítáno na bezvodou bázi a výhodně 300 až 352 mgekviivalentů uhličitanu vápenatého na gram. Kromě toho jsou instantní aluminosilikátové ionexové materiály ještě dále charakterizovány svou rychlosí výměny vápenatého iontu, která je nejméně přibližně 0,1296 g Ca⁺⁺/3,78 l/min/g/3,78 l a výhodněji přibližně 0,1296 Ca⁺⁺/3,78 l/min/g/3,78 l až přibližně 0,3888 g Ca⁺⁺/3,78 l/min/g/3,78 l.

B. Krystalický vrstvený silikát sodný

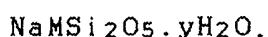
V porovnání s amorfními silikáty sodnými vykazují vrstvené silikáty sodné zřetelně vyšší ionexovou kapacitu pro ionty vápna-

té a hořčnaté. Kromě toho dávají vrstvené sodné silikáty přednost hořčnatým iontům před vápníkovými, což je okolnost potřebná k zajištění, že v podstatě veškerá "tvrdost" se z prací vody odstraní. Tyto krystalické vrstvené silikáty sodné jsou však obecně dražší než amorfni silikáty a než ostatní buildery. Proto k zajištění ekonomicky přijatelného pracího detergentu, musí být podíl použitých krystalických vrstvených silikátů sodných pečlivě stanoven. Vynález bere zřetel na rovnováhu mezi cenou a ionexovou výkonností a stanovuje optimální poměr builderů, účinných jak vůči vápnenatým, tak hořčnatým iontům, čímž zajišťuje zlepšenou čisticí účinnost konečného pracího detergentu, do něhož jsou buildery začleněny.

Krystalické vrstvené silikáty sodné vhodné podle vynálezu mají s výhodou obecný vzorec



kde znamená M sodík nebo vodík, x číslo přibližně 1,9 až přibližně 4 a y číslo přibližně 0 až přibližně 20. Výhodněji mají krystalické vrstvené silikáty sodné obecný vzorec



kde znamená M sodík nebo vodík a y číslo přibližně 0 až přibližně 20. O těchto a jiných krystalických vrstvených silikátech sodných pojednává Corkill a kol. (americký patentový spis číslo 4 605509).

Podle vynálezu použité krystalické vrstvené silikáty sodné mají s výhodou průměr částic přibližně 0,01 až přibližně 1000 mikrometrů, nejvýhodněji přibližně 0,1 až přibližně 10 μm . Používaným pojmem "průměr velikosti částice" se míní průměr částice střední velikosti daného ionexového materiálu, stanovený běžnými analytickými způsoby, jako je mikroskopické stanovení pomocí řádovacího elektronového mikroskopu (SEM).

C. Systém citrát/kyselina citronová

Další nezbytnou složkou granulovaného detergentního prostředku podle vynálezu je systém citrát/kyselina citronová, zahrnující citronovou kyselinu, její soli a jejich směsi. Výhodnou solí kyseliny citronové je citrát sodný. Pracovníkům v oboru je

známo, že takové builderové materiály jsou široce obchodně dostupné. Například jsou produktem společnosti Haarman & Reimer Corporatrion. Jinak je možno systém citrát/kyselina citronová připravovat snadnou syntesou známým reakčním mechanismem.

Jiné podobné builderové materiály jako je systém citrát/kyselina citronová, které jsou vhodné místo systému citrát/kyselina citronová, je možno volit ze souboru zahrnujícího sukcináttartráty, kyselinu karboxymethoxyjantarovou, kyselinu oxydijantarovou a jejich soli. Pracovníkům v oboru je zřejmé, že lze použít dalších svou povahou podobných materiálů bez vybočení z rozsahu vynálezu.

Detergentní povrchově aktivní látky

Granulovaný detergentní prostředek podle vynálezu zahrnuje s výhodou povrchově aktivní látky ve hmotnostním množství přibližně 5 až přibližně 95 %, výhodněji přibližně 10 až přibližně 50 %. Detergentní povrchově aktivní látky se s výhodou volí ze souboru zahrnujícího aniontové, neiontové, obojetně iontové, amfolytické a kationtové látky a jejich směsi.

Vhodnými povrchově aktivními látkami podle vynálezu jsou vodou rozpustné soli vyšších mastných kyselin, tak zvaná "mýdla". Patří sem mýdla alkalických kovů, jako soli sodné, draselné, amoniové a alkylamoniové vyšších mastných kyselin s přibližně 8 až 24 atomy uhlíku a s výhodou s přibližně 12 až 18 atomy uhlíku. Mýdla lze připravovat přímým zmýdelňováním tuků a olejů nebo neutralizací volných mastných kyselin. Obzvláště vhodné jsou sodné a draselné soli směsi mastných kyselin odvozených z kokosového oleje a z loje, například sodné nebo draselné lojové a kokosové mýdlo.

Mezi vhodné aniontové povrchově aktivní látky patří také vodou rozpustné soli, s výhodou amoniové nebo alkylamoniové soli alkalických kovů organických reakčních produktů obsahujících síru mající ve své molekulové struktuře alkylovou skupinu s přibližně 10 až 20 atomy uhlíku a skupinu sulfonové kyseliny nebo esteru kyseliny sírové. (V pojmu "alkylová" je zahrnut alkylový podíl acylových skupin). Příklady této skupiny syntetických povrchově aktivních látek jsou sodné a draselné alkylsulfáty, obzvláště zí-

skané sulfatizací vyšších alkoholů (s 12 až 18 atomy uhlíku) jako jsou sulfáty vytvořené redukcí glyceridů loje nebo kokosového oleje; a sodné a draselné alkylbenzensulfonáty, kde alkylová skupina obsahuje přibližně 10 až 16 atomů uhlíku, v přímém nebo rozvětveném řetězci, například podle amerického patentového spisu číslo 2 220099 a 2 477383. Obzvláště hodnotné jsou alkylbenzensulfonáty s přímým řetězcem se středním počtem atomů uhlíku v alkylovém podíle je 11 až 14, označované stručně C₁₁₋₁₄LAS. Obzvláště výhodnou je směs hmotnostně přibližně 12 až 20 % lineárního alkylbenzensulfonátu s 10 až 16 atomy uhlíku a alkylsulfátu s 12 až 18 atomy uhlíku. Jejich hmotnostní poměr je s výhodou přibližně 20 : 80 až 80:20, nejvýhodněji přibližně 30 : 70 až 70 : 30 sodného LAS s 10 až 16 atomy uhlíku, s výhodou 11 až 14 atomy uhlíku : sodnému alkylsulfátu s 12 až 18 atomy uhlíku, s výhodou 14 až 16 atomy uhlíku.

Jinými aniontovými povrchově aktivními látkami jsou sodné alkylglycerylethersulfonáty, obzvláště ethery vyšších alkoholů odvozených od loje a kokosového oleje; monoglyceridsulfáty nebo sulfonáty sodné mastných kyselin kokosového oleje; sodné nebo draselné soli alkylfenoethylenoxidethersulfátů obsahujících přibližně 1 až přibližně 10 jednotek ethylenoxidu na molekulu, kde alkylové skupiny mají přibližně 8 až přibližně 12 atomů uhlíku; sodné a draselné soli alkylethylenoxidethersulfátů obsahujících přibližně 1 až přibližně 10 jednotek ethylenoxidu na molekulu, kde alkylové skupiny mají 10 až 20 atomů uhlíku. Vhodně lze zde použít také sekundárních alkoholsulfátů se 14 až 18 atomy uhlíku.

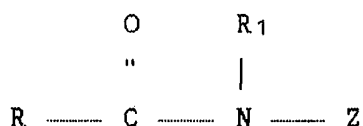
Mezi další vhodné povrchově aktivní látky podle vynálezce patří dále vodou rozpustné soli esterů α -sulfonovaných mastných kyselin obsahujících přibližně 6 až 20 atomů uhlíku v podílu mastné kyseliny a přibližně 1 až 10 atomů uhlíku ve esterovém podílu; vodou rozpustné soli 2-acyloxyalkan-1-sulfonové kyseliny obsahující přibližně 2 až 9 atomů uhlíku v acylovém podílu a přibližně 9 až 23 atomů uhlíku v alkánovém podíle; vodou rozpustné soli olefinsulfonátů a parafinsulfonátů obsahujících přibližně 12 až 20 atomů uhlíku; a β -alkoxy alkánsulfonáty obsahující přibližně

ně 1 až 3 atomy uhlíku v alkylovém podílu a přibližně 8 až 20 atomů uhlíku v alkánovém podíle.

V granulích instantních detergentů jsou užitečné také vodou rozpustné neiontové povrchově aktivní látky. Příkladně se uvádějí sloučeniny připravené kondenzací alkylenoxidových skupin (hydrofilní povahy) s organickou hydrofobní sloučeninou, která může být svou povahou alifatická nebo alkylaromatická. Délka polyoxyalkylenové skupiny, která se kondenzuje s příslušnou hydrofobní skupinou, může být snadno nastavena k získání vodou rozpustné sloučeniny s požadovaným stupněm vyvážení hydrofilních a hydrofobních prvků. Mezi vhodné neiontové povrchově aktivní látky patří polyethylenoxidové kondenzáty alkylfenolů, například kondenzační produkty alkylfenolů s přibližně 6 až 15 atomy uhlíku v alkylovém podíle, s konfigurací přímého nebo rozvětveného řetězce, s přibližně 3 až 80 moly ethylenoxidu na mol alkylfenolu. Zahrnuty jsou vodou rozpustné a vodou dispergovatelné produkty kondenzace alifatických alkoholů obsahujících 8 až 22 atomů uhlíku s konfigurací přímého nebo rozvětveného řetězce se 3 až 12 moly ethylenoxidu na mol alkoholu.

Ještě dalšími vhodnými neiontovými povrchově aktivními látkami podle vynálezu jsou semipolární neiontové povrchově aktivní látky, jež zahrnují vodou rozpustné aminoxidy obsahující jeden alkylový podíl s 10 až 18 atomy uhlíku a dva podíly zvolené ze souboru zahrnujícího alkylové nebo hydroxyalkylové podíly s 1 až 3 atomy uhlíku; vodou rozpustné fosfinoxydy obsahující jeden alkylový podíl s přibližně 10 až 18 atomy uhlíku a dva podíly zvolené ze souboru zahrnujícího alkylové skupiny a hydroxyalkylové skupiny s přibližně 1 až 3 atomy uhlíku; a vodou rozpustné sulfoxidy obsahující jeden alkylový podíl s 10 až 18 atomy uhlíku a podíl volený ze souboru zahrnujícího alkylové nebo hydroalkylové podíly s přibližně 1 až 3 atomy uhlíku.

Dalšími vhodnými povrchově aktivními látkami jsou amidy polyhydroxymastných kyselin obecného vzorce



kde znamená R skupinu alkylovou s 9 až 17 atomy uhlíku nebo alkenylovou, R₁ methylovou skupinu a Z glycitylovou skupinu odvozenou od redukovaného cukru nebo od jeho alkoxylovaného derivátu. Příkladně se uvádějí N-methyl-N-1-deoxyglucitylkokoamid a N-methyl-N-1-deoxyglucityloleamid. Způsoby přípravy amidů polyhydroxy mastných kyselin jsou v oboru známy a jsou popsány (například Wilson, americký patentový spis číslo 2 965576 a Schwartz, americkým patentový spis číslo 2 703798.

Výhodné neiontové povrchově aktivní látky mají obecný vzorec R¹(OC₂H₄)_nOH, kde znamená R¹ alkylovou skupinu s 10 až 16 atomy uhlíku nebo alkylfenylovou skupinu s 8 až 12 atomy uhlíku a n číslo 3 až 80. Zejména vhodné jsou kondenzační produkty alkoholů s 12 až 15 atomy uhlíku s přibližně 5 až 20 moly ethylenoxidu na mol alkoholu, například alkohol s 12 až 13 atomy uhlíku kondenzovaný s přibližně 6,5 moly ethylenoxidu na mol alkoholu.

Mezi amfolytické povrchově aktivní látky patří deriváty alifatických nebo deriváty alifatických heterocyklických sekundárních a terciárních aminů, kde alifatický podíl může mít přímý nebo rozvětvený řetězec a kde jeden z alifatických substituentů obsahuje přibližně 8 až 18 atomů uhlíku a nejméně jeden alifatický substituent obsahuje aniontovou ve vodě solubilizující skupinu. Mezi iontově obojetné povrchově aktivní látky patří deriváty alifatických, quaterních, amoniových, fosfoniových a sulfoniových sloučenin, kde jeden z alifatických substituentů obsahuje přibližně 8 až 18 atomů uhlíku.

V detergentních granulích podle vynálezu mohou být začleněny kationtové povrchově aktivní látky. Kationtové povrchově aktivní látky zahrnují velmi rozmanité sloučeniny charakterizované jednou nebo několika hydrofobními skupinami v kationtu a obecně quaterním dusíkem spojeným s kyselinovým podílem. Za quaterní dusíkové sloučeniny se považují také sloučeniny s pentavalentním dusíkem v kruhu. Vhodné jsou halogenidy, methylsulfát a hydroxid. Terci-

ární aminy mohou mít vlastnosti podobné jako kationtové povrchově aktivní látky při hodnotách pH v pracích roztocích nižších než přibližně 8,5. Podrobnější průzkum těchto a jiných kationtových povrchově aktivních látek obsahuje americký patentový spis číslo 4 228044, Cambre z 14. října 1980.

Kationtových povrchově aktivních látek se často používá v detergitech ke změkčení a k antistatické úpravě prádla. Výhodnými antistatickými činidly, jež mají změkčující účinek, jsou podle vynálezu quarterní amoniové soli popsané v americkém patentovém spise číslo 3 936537, Bakerwill Jr. a kol. z 3. února 1976. Užitečné povrchově aktivní látky jsou popsány také v americkém patentovém spise číslo 4 222905 Cockrell, ze 16. září 1980 a číslo 4 239659 Murphy ze 16. prosince 1980.

Případné přísady

Do instantního prostředku mohou být přidány přídatné detergentní složky k začlenění do granulovaného detergentního prostředku. Příkladně se uvádějí jiné buidery detergence, bělidla, bělicí aktivátory, činidla podporující pění a činidla potlačující pění, činidla proti skvrnám a protikorozní činidla, činidla suspendující špínu, činidla uvolňující špínu, germicidy, činidla nastavující hodnotu pH, nebuilderové zdroje alkalinity, chelační činidla, valchářské hlinky, enzymy, enzymy stabilizující činidla a parfémy (například americký patentový spis číslo 3 936537 Baskerwill Jr. a kol. z 3. února 1976).

Bělicí činidla a aktivátory jsou popsány v americkém patentovém spise číslo 4 412934 Chung a kol. z 1. listopadu 1983 a 4 483781 Hartman, z 20. listopadu 1984. Chelační činidla jsou popsána v americkém patentovém spise číslo 4 663071 Bush kol. sloupec 17, řádka 54 až sloupec 18 řádka 68. Činidla ovlivňující pění jsou také případnými přísadami a jsou popsána v americkém patentovém spise číslo 3 933672, Bartoletta a kol. z 20. ledna 1976 a číslo 4 136045 Gault a kol. z 23. ledna 1979.

Vhodnými valchářskými hlinkami jsou hlinky popsané v americkém patentovém spise číslo 4 762645 Tucker a kol. z 9. srpna 1988, sloupec 6, řádka 3 až sloupec 7, řádka 24. Vhodné přídatné

builderů detergence vypočítává Baskerville ve sloupci 13 řádka 54 až sloupci 16, řádka 16 a jsou obsaženy v americkém patentovém spise číslo 4 663071, Bush, z 5.května 1987.

Procesy

Detergenty podle vynálezu lze vyrábět různými způsoby, například konvenčním rozprašovacím sušením. Vedle rozprašovacího sušení mohou být detergenty tvarovány aglomerací nebo kombinací rozprašovacího sušení a aglomerace. Je však výhodné přidávat systém citrát/kyselina citronová a krystalický vrstvený silikát sodný jakožto builderů do detergentních prostředků po procesu sušení rozprašováním nebo po aglomeraci. Takové postupy vytváření detergentních granulí a/nebo aglomerátů jsou v oboru dobře známy.

Způsob podle vynálezu se také týká způsobu praní znečištěných textilií. Špinavé textilie se uvádějí do styku s účinným množstvím shora popsaných granulovaných detergentních prostředků v přítomnosti vody, to je ve vodném prostředí. I když množství detergentu může kolísat v závislosti na příslušném použití, je jeho typické množství řádově 1000 až 1500 ppm.

Vynález blíže objasňují následující příklady praktického provedení, které však vynález nijak neomezují.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Tento příklad ukazuje několik granulovaných detergentních prostředků (B, C a D), jež jsou vyrobeny podle vynálezu konvenčním rozprašovacím sušením. V tabulce I je ještě prostředek A, který má builderový systém nespádající do rozsahu vynálezu. Složky prostředků A, B, C a D jsou uvedeny v hmotnostních procentech.

Tabulka I

Prostředek	Složení (hm.%)			
	A	B	C	D
C ₁₄₋₁₅ alkylsulfát	13,0	13,0	13,0	13,0
C ₁₂₋₁₃ ethoxylovaný sulfát (EO3)	4,3	4,3	4,3	4,3
C ₁₂₋₁₄ N-methylglukamid	4,3	4,3	4,3	4,3
C ₉₋₁₁ etoxylovaný sulfát (EO10)	1,4	1,4	1,4	1,4
polyakrylát sodný	3,2	3,2	3,2	3,2
enzym proteáza	0,8	0,8	0,8	0,8
polyethylenglykol (mol.hm.4000)	1,8	1,8	1,8	1,8
aluminosilikát	34,3	28,6	29,8	25,5
krystalický vrstvený silikát sodný ¹	8,0	7,1	5,9	10,2
kyselina citronová	-	7,1	7,1	7,1
uhličitan sodný	28,6	28,6	28,6	28,6

¹SKS6 obchodní produkt společnosti Hoechst Aktiengesellschaft

K doložení zlepšené čisticí účinnosti detergentních prostředků podle vynálezu se prostředků A, B, C a D podle tabulky I použije k vyprání zašpiněných textilií ve vodě o tvrdosti 0,2057 g/l v konvenčních průmyslových pračkách s 12-minutovým pracím cyklem, načež se textilie suší 50 minut v běžném sušáku. K porovnání látek vypraných detergenty podle vynálezu s látkami vypranými detergenty mimo rozsah vynálezu jsou vyzváni posuzovatelé k zařazení do následujícího stupnice:

- 0 = bez rozdílu mezi dvěma vzorky
- 1 = domněnka, že rozdíl existuje
- 2 = vědomí, že je malý rozdíl
- 3 = vědomí, že je značný rozdíl
- 4 = vědomí, že je plný rozdíl

Každý posuzovatel zařazuje vzorky za standardního osvětlení. Tabulka II obsahuje výsledky pro prostředky A, B, C a D. Prostředek A je normalizován na PSU skóre "1", takže zajišťuje rámec pro porovnání účinnosti čištění.

Tabulka II

	PSU			
	A	B	C	D
hlína (bavlna)	1	2,35	2,46	2,30
hlína (poly-bavlna)	1	2,44	2,22	2,32
tráva	1	0,66	0,21	0,25
omáčka	1	1,65	2,39	2,11
krev	1	1,70	1,69	1,63
omáčka na špagety	1	1,25	1,07	1,21
tuk	1	1,32	1,51	1,00

Z hodnot v tabulce II vyplývá, že granulované detergentní prostředky, mající poměry builderů podle vynálezu, (prostředky B, C a D) zajišťují neočekávaně zlepšené vyprání oproti prostředku A, který je mimo rozsah vynálezu.

Příklad 2

Tento příklad objasňuje několik dalších granulovaných detergentních prostředků, jež jsou všechny vyrobeny podle vynálezu běžnými granulačními procesy. V tabulce III se uvádějí prostředky E, F, G a H, jež spadají všechny do rozsahu vynálezu. Všechny složky se uvádějí ve hmotnostních procentech.

Tabulka III

Prostředek	Složení (hm.%)			
	E	F	G	H
C ₁₄₋₁₅ alkylsulfát	13,3	13,3	13,3	13,3
C ₁₂₋₁₃ ethoxylovaný sulfát (ED3)	4,4	4,4	4,4	4,4
C ₁₂₋₁₄ N-methylglukamid	4,4	4,4	4,4	4,4
C ₉₋₁₁ etoxylovaný sulfát (ED10)	1,5	1,5	1,5	1,5
polyakrylát sodný	3,3	3,3	3,3	3,3
enzym proteáza	0,8	0,8	0,8	0,8
polyethylenglykol (mol.hm.4000)	1,9	1,9	1,9	1,9

aluminosilikát	31,4	29,9	28,7	27,2
krystalický vrstvený silikát sodný ¹	7,8	7,5	8,5	10,4
kyselina citronová	5,2	7,0	7,1	7,1
uhličitan sodný	25,9	25,9	25,9	25,9

¹SKS6 obchodní produkt společnosti Hoechst Aktiengesellschaft

K vyhodnocení relativního zlepšení čistící účinnosti získaných prostředků podle vynálezu je prostředků E, F, G a H použito k vyprání zašpiněných textilií popsaných v příkladu 1. Všechny prostředky v tabulce III, jmenovitě prostředek E, F, G a H jsou v rozsahu vynálezu. Posuzovatelé porovnávají látky, vyprané prostředkem E s látkami vypranými prostředky F, G a H a vyznačují stupně podle stupnice uvedené v příkladu 1.

Tabulka IV

	PSU			
	E	F	G	H
hlína (bavlna)	2	2,01	2,30	1,90
hlína (poly-bavlna)	2	2,07	2,04	2,67
tráva	2	2,50	2,09	1,66
omáčka	2	1,50	1,77	1,79
krev	2	1,85	1,67	1,70
omáčka na špagety	2	1,92	1,99	1,64
tuk	2	2,00	1,96	1,80

Hodnoty v tabulce IV naznačují, že zlepšení čistící účinnosti je dosaženo u všech prostředků, přičemž prostředek E vykazuje lepší výsledky než prostředky F, G a H.

Když byl nyní vynález podrobně popsán, je pracovníkům v oboru zřejmé, že mohou být provedeny drobné změny, aniž je tím dotčen rozsah vynálezu a vynález není omezen na shora uvedený popis.

Průmyslová využitelnost

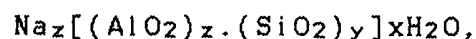
Detergentní prostředky zvláště granulované vykazující vynikající čistící účinnost pro obsah vybraných builderů ze souboru zahrnujícího aluminosilikáty, krystalické vrstvené silikáty a systém citrát/citrová kyselina ve specifických poměrech.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Granulovaný detergentní prostředek, v y z n a č u j í c í s e t í m, že sestává hmotnostně ze
- 5 až 95 % detergentní povrchově aktivní látky ze souboru zahrnujícího aniontové, neiontové, obojetně iontové, amfolytické a kationtové povrchově aktivní látky a jejich směsi,
 - 5 až 95 % směsi nefosfátových detergentních builderů, přičemž taková směs sestává z aluminosilikátového ionexu, z krystalického vrstveného silikátu sodného a ze systému citrát/citronová kyselina v poměru 3,5 : 1 : 1 až 6 : 1 : 1.

2. Granulovaný detergentní prostředek podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že poměr složek směsi aluminosilikátového ionexu, krystalického vrstveného silikátu sodného a systému citrát/citronová kyselina je 3,5 : 1 : 1 až 4,5 : 1 : 1.

3. Granulovaný detergentní prostředek podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že ionexový aluminosilikátový materiál má obecný vzorec



kde znamená

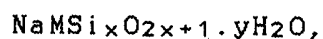
z a y nejméně 6, molární poměr z ku y je 1 až 5 a x je 10 až 264.

4. Granulovaný detergentní prostředek podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že ionexový aluminosilikátový materiál má velikost částic 0,1 až 10 μm , ionexovou kapacitu pro vápenaté ionty nejméně 200 mgekvivalentu uhličitanu vápenatého/g a rychlost výměny vápenatých iontů nejméně 0,1296 g $\text{Ca}^{++}/3,78 \text{ l}/\text{min}/\text{g}/3,78 \text{ l}$.

5. Granulovaný detergentní prostředek podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že ionexový aluminosilikátový materiál má velikost částic 0,1 až 10 μm , ionexovou kapacitu pro vápenaté ionty 300 až 352 mgekvivalentu uhličitanu vápenatého/g a

rychlost výměny vápenatých iontů 0,1296 až 0,3888 g Ca⁺⁺/3,78 l/
min/g/3,78 l.

6. Granulovaný detergentní prostředek podle nároku 1 až 5,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že krystalický vrstvený si-
likát sodný má obecný vzorec



kde znamená M sodík nebo vodík, x 1,9 až 4 a y 0 až 20.

7. Granulovaný detergentní prostředek podle nároku 1, v y -
z n a č u j í c í s e t í m, že poměr složek směsi aluminosi-
likátového ionexu, krystalického vrstveného silikátu sodného a
systému citrát/citronová kyselina je 4,5 : 1 : 1.