

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

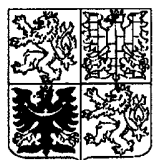
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

**2465-98**

(19)

ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **24. 01. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **06.02.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/595887**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16. 12. 97**  
**(Věstník č. 12/97)**

(86) PCT číslo: **PCT/US97/01207**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/29177**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:

**C 11 D 3/50**  
**C 11 D 11/00**  
**C 11 D 17/00**

(71) Přihlášovatel:

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY,  
Cincinnati, OH, US;

(72) Původce:

Angell Adrian John Waynforth, West  
Chester, OH, US;  
Surutzidis Athanasios, Hamilton, OH, US;  
Kvietok Frank Andrej, Cincinnati, OH, US;  
Perkis David Frederick, Cincinnati, OH, US;  
Koger Thurman John II., Hamilton, OH, US;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jívanská 1,  
Praha 4, 14000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob výroby sypkého aditivního  
prostředku pro praní pro dodávání  
parfému**

(57) Anotace:

Je popsán způsob výroby sypkého prostředku pro praní, který zahrnuje: a/ vložení materiálu, který tvoří tobolek, a porézních částic nosiče do směsi, při čemž porézní částice nosiče mají na sobě adsorbován parfém, b/ míchání uvedených porézních částic nosiče a materiálu, který tvoří tobolek, tak, aby vznikly aglomeráty, které obsahují porézní částice nosiče obklopené materiálem, který tvoří tobolek, c/ ochlazení těchto aglomerátů a d/ rozemletí těchto aglomerátů, čímž vzniknou částice, které mají předem stanovenou velikost částic, pro přidání do detergentního prostředku, takže se vytvoří sypký aditivní prostředek pro praní.

CZ 2465-98 A3

Způsob výroby sypkého aditivního prostředku pro praní pro dodávání parfému

### Oblast techniky

Předložený vynález se týká způsobu výroby sypkého aditivního prostředku pro praní pro dodávání parfému. Předložený vynález se zvláště týká způsobu výroby sypkého aditivního prostředku pro praní pro dodávání parfému do pracích detergentních prostředků, zvláště těch, které existují ve formě granulí, aglomerátů, pevných kostek pro praní nebo tabletek. Způsob podle vynálezu se může použít také pro výrobu sypkých aditivních prostředků, které se mohou používat pro změkčování látek, mytí nádobí a také pro prací detergentní prostředky.

### Dosavadní stav techniky

Většina zákazníků očekává, že produkty pro praní budou vonavé, a dále očekává, že také látky, které se vyperou, mají příjemnou vůni. Parfémové přísady způsobují, že prací prostředky jsou esteticky příjemnější pro zákazníka a v některých případech dává parfém látkám, které jsou jím ošetřeny, příjemnou vůni. Množství parfému, které se z vodné prací lázně přenesou na látky, je však často mizivé. Průmysl vyrábějící prostředky pro praní proto dlouho hledá účinný dodávací systém pro parfém pro použití v produktech pro praní, který by těmto produktům poskytoval dlouhotrvající vůni, která je stabilní při skladování, a také by poskytoval vůni praným látkám.

Prací prostředky a další prostředky péče o látky, které obsahují parfém smíchaný s těmito prostředky nebo nastříkaný na tyto prostředky, jsou dobře známy v oblasti techniky a běžně se prodávají. Protože parfém jsou vyrobeny jako kombinace těkavých sloučenin, může parfém neustále unikat z jednoduchých roztoků a suchých směsí, ke kterým byl přidán. Byly vyvinuty různé způsoby pro zabránění nebo zpoždění uvolňování parfému z prostředků, takže parfém zůstávají esteticky příjemné delší

dobu. Do dnešního dne však jen několik způsobů dodává významnou vůni látce po prodlouženou dobu skladování.

Dále existuje neustálé hledání způsobů a prostředků, které budou účinné a budou účinně dodávat parfém z pracích roztoků na povrchy látek. Jak lze vidět z následujících popisů, byly vyvinuty různé způsoby dodávání parfémů zahrnující ochranu parfému během pracího cyklu s uvolňováním parfému na látky. Například jeden způsob popisuje dodávání avivážních činidel, včetně parfému, během cyklu praní a sušení mastnou kvarterní amoniovou solí. Jiný způsob zahrnuje způsob mikrotobolek, který zahrnuje tvorbu materiálu slupky, která umožňuje difuzi parfému z tobolky jenom za jistých teplot. Ještě další způsob popisuje zahrnutí parfému do voskových částic pro ochranu parfému během skladování v suchých prostředcích a během procesu praní. Parfém difunduje voskem na látku v sušičce. Další oblast techniky popisuje parfém dispergovaný v nepolymerním nosném materiálu nerozpustném ve vodě a uzavřeném v ochranné slupce potažením ve vodě nerozpustným drodivým potahovacím materiálem a komplex parfém/cykloextrin chráněný hlinkou, který zajišťuje příznivé účinky parfému na alespoň částečně vlhké látky.

Ještě jiný způsob dodávání parfému do pracího cyklu zahrnuje kombinování parfému s emulgačním činidlem a s ve vodě rozpustným polymerem, vyrobení směsi ve formě částic a jejich přidání k pracímu prostředku. Parfémy se mohou adsorbovat také na porézní materiál nosiče, jako je polymerní materiál. Parfémy byly adsorbovány také na hlinkový nebo zeolitový materiál, který se pak vmíchá do sypkých detergentních prostředků. Výhodnými zeolity jsou obvykle zeolity typu A nebo 4A s nominální velikostí pórů přibližně 40 nm. Předpokládá se, že u zeolitu A nebo 4A se parfém adsorbuje na zeolitový povrch tak, že se do zeolitových pórů ve skutečnosti adsorbuje relativně málo parfému.

I když adsorpce parfému na zeolitové nebo polymerní nosiče může možná poskytovat nějaké zlepšení proti přidání čistého parfému smíchaného s detergentními prostředky, průmysl stále

ještě hledá zlepšení délky doby skladování pracích prostředků, aniž by došlo ke ztrátě parfémových znaků, pokud jde o intenzitu nebo množství vůně dodané látkám a o dobu trvání parfémové vůně na ošetřených površích látek. I když byla odborníky z oblasti techniky udělána v této oblasti značná práce, stále ještě existuje potřeba jednoduchého, účinnějšího a efektivního dodávacího systému parfému, s výhodou v sypké formě, který může být smíchán s pracími prostředky, takže poskytne počáteční a trvalý příznivý parfémový účinek na látky, které byly tímto výrobkem pro praní ošetřeny.

Jiný problém, který souvisí se systémy dodávání parfému, zvláště v sypké formě, se týká způsobu, kterým se tyto sypké systémy pro dodávání parfému vyrábějí. Bylo obtížné vyrobit systémy pro dodávání parfému, zvláště ty, které obsahují zeolitové nebo polymerní nosiče, ekonomickým a účinným způsobem. Častokrát se z nosného materiálu před použitím během zpracování stejně jako během skladování odpařilo významné množství parfému. Mnohé materiály, které jsou zahrnuty do systému pro dodávání parfému, aby se zabránilo těkání parfému před uložením na látky, mohou během výroby degradovat a tak ztrácet svoji účinnost. Existuje tedy potřeba nejen účinného systému pro dodávání parfému nebo aditiva pro prací prostředky, ale způsobu, který poskytuje takovou přísadu pro praní pro dodávání parfému, která je účinná, ekonomická a minimalizuje odpařování parfému a degradaci materiálů použitých pro minimalizování odpařování parfému během zpracování.

Přes shora uvedené popisy v oblasti techniky zůstává potřeba způsobu výroby sypkého aditivního prostředku pro praní pro dodávání parfému do pracího detergentu a dalších čistících nebo látky změkčujících výrobků. Dále existuje potřeba takového způsobu, který je nejen ekonomičtější a účinný, ale také minimalizuje odpařování parfému a degradaci materiálů použitých během výroby.

USA patent č. 4 539 135 (Ramachandran a spol.), vydaný 3.

září 1985, popisuje sypké prací sloučeniny obsahující hlinkový nebo zeolitový materiál, který nese parfém. USA patent číslo 4 713 193 (Tai), vydaný 15. prosince 1987, popisuje volně sypkou detergentní přísadu obsahující kapalnou nebo olejovitou přísadu a zeolitový materiál. Japonský patent HEI 4[1992]-218583 (Nishishiro), publikovaný 10. srpna 1992, popisuje materiály s regulovaným uvolňováním obsahující parfémy a zeolity. USA patent 4 304 675 (Corey a spol.), vydaný 8. prosince 1981, popisuje způsob a prostředek obsahující zeolity pro výrobky odstraňující pachy. Východoněmecký patentový spis č. 248 508, publikovaný 12. srpna 1987, východoněmecký patentový spis č. 137 599, publikovaný 12. září 1979, evropský patentový spis č. 535 942, publikovaný 7. dubna 1993, a spis č. 536 942, publikovaný 14. dubna 1993 (Unilever PLC), USA patent 5 336 665, vydaný 9. srpna 1994 (Garner-Gray a spol.), a spis WO 94/28107, publikovaný 8. prosince 1994, představují oblast techniky.

#### Podstata vynálezu

Shora uvedené potřeby z oblasti techniky jsou splněny předloženým vynálezem, který poskytuje způsob výroby sypkého aditivního prostředku pro praní pro dodávání parfému primárně do pracího detergentu a do výrobků pro změkčování látek. Tento způsob v podstatě zahrnuje stupně řádného promíchání materiálu, který tvoří tobolky, s výhodou sklovitého sacharidového materiálu, s porézními částicemi nosiče, s výhodou obsahujících parfém, takže se vytvoří aglomeráty nebo horký výlisek. Potom se tyto aglomeráty nebo výlisek rozemelou na částice. Jedním kritickým stupněm je rychle, před stupněm mletí, ochladit aglomeráty nebo výlisky, čímž se vyrobí prací přísada, která neočekávaně obsahuje parfém, který se neodpařuje ani jinak neuniká z nosného materiálu nebo není během zpracování denaturován. Ve skutečnosti se jako důsledek tohoto procesu parfém vtaví do nosného materiálu dostatečně pro to, aby neumožnil vystavení se účinku pracího nebo změkčovacího procesu.

Pojem "aglomeráty", jak je zde používán, znamená částice

vyrobené z výchozích složek (kapalných a/nebo pevných částic), které typicky mají menší střední průměr velikosti částice než mají vytvořené aglomeráty. Pojem "výlisek", jak je zde používán, znamená materiál v kontinuální fázi vyrobený ve vytlačovacím lisu, který má jakýkoliv žádaný tvar. Pojem "obalený", jak je zde používán, znamená, že sacharidový materiál v podstatě potahuje částice nosiče bez ohledu na celkový tvar materiálu, tj. aglomerátů, výlisků nebo částic. Pojem "sklovitá fáze" nebo "sklovité" materiály, jak je zde používán, označuje mikroskopicky amorfni pevné materiály, které mají fázi skelného přechodu,  $T_g$ . Pojem "kontinuální fáze", jak se zde používá, znamená jednotnou roztavenou hmotu jednotlivých nebo diskrétních částic. Pojem "střední velikost částic", jak je zde používán, znamená "střední" velikost částic v tom, že 50 % částic je větších a 50 % částic je menších než velikost částice změřená standardní síťovou analýzou.

Všechna procenta a poměry, které se zde používají, jsou vyjádřeny jako hmotnostní procenta (na bezvodém základě), pokud není uvedeno jinak. Všechny dokumenty jsou zde zahrnuty jako odkazy.

Podle jednoho aspektu vynálezu se získává způsob výroby sypkého aditivního prostředku pro praní. Tento způsob zahrnuje následující stupně: a) vložení materiálu, který tvoří tobolky, a porézních částic nosiče do mixéru, při čemž porézní částice nosiče mají na sobě adsorbován parfém, b) míchání této směsi porézních částic nosiče a materiálu, který tvoří tobolku, tak, aby vznikly aglomeráty, které obsahují porézní částice nosiče obklopené materiálem, který tvoří tobolky, a c) ochlazení těchto aglomerátů a d) rozemletí těchto aglomerátů na částice s předem stanovenou velikostí částic pro přidání do detergentního prostředku, takže se vytvoří sypký aditivní prostředek pro praní.

Podle jiného aspektu vynálezu se získává jiný způsob výroby sypkého aditivního prostředku pro praní. Tento způsob za-

hrnuje následující stupně: a) vložení pevného sacharidového materiálu a porézních částic nosiče do vytlačovacího lisu, při němž částice porézního nosiče mají na sobě adsorbován parfém, b) vylisování porézních částic nosiče a sacharidového materiálu tak, aby vznikl výlisek, který obsahuje porézní částice nosiče obklopené sacharidovým materiálem, c) ochlazení tohoto výlisku a f) rozemletí tohoto výlisku na částice, takže se vytvoří sypký aditivní prostředek pro praní.

Podle ještě jiného aspektu vynálezu se získává vysoce výhodný způsob. Tento způsob zahrnuje následující stupně: a) vložení roztaveného sacharidového materiálu a porézních částic nosiče do mixéru, při němž částice porézního nosiče mají na sobě adsorbován parfém, b) míchání porézních částic nosiče a sacharidového materiálu tak, aby vznikl výlisek, který obsahuje porézní částice nosiče obklopené sacharidovým materiálem, c) ochlazení tohoto výlisku na teplotu v rozmezí od 20 do 100 °C během 1 až 120 vteřin, d) rozemletí výlisku na částice, e) rozdělení těchto částic na částice s podměrnou velikostí a na částice s nadměrnou velikostí, při němž částice s podměrnou velikostí mají střední velikost částic menší než 150  $\mu\text{m}$  a částice s nadměrnou velikostí mají střední velikost částic alespoň 1100  $\mu\text{m}$ , a f) recyklování částic s podměrnou velikostí zpět ve stupni chlazení a recyklování částic s nadměrnou velikostí zpět ve stupni mletí, takže se vyrobí sypký aditivní prostředek pro praní s jednotnou velikostí částic.

Tento vynález poskytuje také sypký aditivní prostředek pro praní vyrobený podle kteréhokoliv ze zde popsaných způsobů.

Předmětem předloženého vynálezu je tedy získat způsob výroby sypkého aditivního prostředku pro praní pro dodávání parfému do pracího detergentu a dalších čistících a látky změkčujících výrobků. Předmětem tohoto vynálezu je také získat takový způsob, který je ekonomičtější a účinný a také minimalizuje odpařování parfému a degradaci materiálů používaných během výroby. Tyto a další předměty, znaky a doprovodné výhody předlo-

ženého vynálezu budou zřejmě odborníkům z oblasti techniky po přečtení následujícího podrobného popisu výhodného provedení, obrázka a připojených nároků.

Obrázek 1 je schematickým průtokovým diagramem provedení způsobu, ve kterém se stupeň recyklizace částic s podměrnou velikostí ukončí přivedením částic s podměrnou velikostí zpět právě před stupněm chlazení.

Obrázek 2 je schematickým průtokovým diagramem jiného provedení způsobu, ve kterém se stupeň recyklizace částic s podměrnou velikostí ukončí cyklizací částic s podměrnou velikostí zpět ve zhutňovači částic.

Způsob podle vynálezu neočekávaně poskytuje prostředky, kterými se může vyrábět sypký aditivní prostředek pro praní bez toho, aby se parfém během zpracování odpařoval, a který tvoří sypký prostředek uchovávající si tento parfém před jeho použitím během praní látek. Tento způsob také neočekávaně zabraňuje degradaci materiálu, který tvoří tobolky a který je použit pro obalení materiálu nosiče naplněného parfémem, během zpracování. Tento způsob dále neočekávaně zabraňuje přechodu parfému z částic porézního nosiče do materiálu, který tvoří tobolky.

Pokud jde o obrázek 1, který je schematickým průtokovým diagramem jednoho provedení způsobu 10, první stupeň způsobu 10 zahrnuje přivádění roztaveného materiálu 14, který tvoří tobolky, ze zařízení 12, které tento materiál vyrobí, do mixéru/vytlačovacího lisu 16. Tomu je třeba rozumět tak, že i když mixér/vytlačovací lis 16 může znamenat mísící zařízení, s výhodou znamená vytlačovací lis nebo podobné zařízení. V případě mixéru se budou tvořit aglomeráty, zatímco ve vytlačovacím zařízení se bude tvořit výlisek, jak je zde dále úplněji popsáno. Zařízením, které připravuje materiál 14, který tvoří tobolku, může být Wiped Film Evaporater (WFE) nebo vyhřívaný vytlačovací lis, v případě, kdy materiál 14, který tvoří tobolku, je v roztavené fázi, nebo konvenční věž pro sušení rozprašováním nebo

podobné zařízení, jestliže materiál 14, který tvoří tobolku, je v pevné fázi. Materiál 14, který tvoří tobolku, s výhodou znamená sacharidový materiál, který, dokonce výhodněji, existuje v plynné fázi.

Porézní částice nosiče nebo materiál 18, jak je zde podrobněji dále popsáno, se přidává do mixéru/vytlačovacího lisu 16 s výhodou blízko konce mixéru/vytlačovacího lisu 16. Mixér/vytlačovací lis 16 může znamenat jakékoliv známé míchací, vytlačovací, prostředek tvořící nebo jiné zařízení včetně, ale bez omezení na ně, vytlačovacích lisů komerčně dostupných od APV Baker (CP Series), Werner & Pfleiderer (Continuous and ZSK Series), Wenger (TF Series), Leistritz (ZSE Series), Buss (LR Series), Reiten Lausar (BT Series), Weber (DS Series) a Columbo (RC Series).

Mixér/vytlačovací lis 16 se s výhodou udržuje na teplotě od 50 do 200 °C, výhodněji od 110 do 170 a nejvýhodněji od 120 do 160 °C. Tím je zajištěno příslušné promíchání porézních částic nosiče 18 a materiálu 14, který tvoří tobolky. Doba pobytu porézních částic nosiče 18 a materiálu 14, který tvoří tobolky, v mixéru/vytlačovacím lisu 16 je s výhodou od 0,1 minuty do 10 minut, výhodněji od 0,1 do 5 a nejvýhodněji od 0,1 do 2 minut. Tlak v mixéru/vytlačovacím lisu 16 může být popřípadě snížen na 13,3 kPa až 0,1 MPa, výhodněji na 60 až 97 kPa a nejvýhodněji na 94 až 73 kPa.

Horký výlisek nebo aglomeráty 20 obsahující porézní částice nosiče 18 obklopené materiálem 14, který tvoří tobolky, se vyrobí v mixéru/vytlačovacím lisu 16 a podrobí se stupni chlazení s výhodou v chladičím válci/vločkovači 22 nebo v podobném zařízení. Chladičí stupeň s výhodou ochladí výlisek nebo aglomeráty 20 na teplotu v rozmezí od 20 do 100, výhodněji od 20 do 80 a nejvýhodněji od 20 do 60 °C. Tento chladičí stupeň se s výhodou ukončí během 1 až 120 vteřin, výhodněji 1 až 60 a nejvýhodněji 1 až 30 vteřin.

Výlisek nebo aglomeráty 20 se pak vedou do stupně mletí 24, kterým může být jakékoliv známé mlecí zařízení, jako je kladivový mlýn. Výsledné částice 26 se prosévají, takže se získají částice 34, které mají střední velikost částic v rozmezí od 150  $\mu\text{m}$  do 1100  $\mu\text{m}$ , výhodněji 200  $\mu\text{m}$  až 800  $\mu\text{m}$ , ještě výhodněji 400  $\mu\text{m}$  až 600  $\mu\text{m}$ .

Tento způsob popřípadě dále obsahuje stupeň prosévání nebo dělení částic 26 na částice s podměrnou velikostí nebo "jemné částice" a na částice s nadměrnou velikostí nebo "nadměrné" částice, při čemž částice s podměrnou velikostí 32 mají střední průměr velikosti částic menší než 150  $\mu\text{m}$  a nadměrné částice 30 mají střední průměr velikosti částic alespoň 1100  $\mu\text{m}$ . Shora uvedené podměrné částice se recyklují zpět před chladicí válce/ /drtič vložek 22, zatímco nadměrné částice se posílají zpět do mlecího zařízení stupně 24. Dřívější znalosti odborníků z oblasti techniky by recyklovaly nadměrné částice 30 a podměrné částice 32 zpět v mixéru/vytlačovacím lisu 16. Recyklační stupně zde popsané však nesledují toto schema, ale spíše recyklují zpět do stupně chlazení a/nebo stupně mletí, podle potřeby. Stupně tohoto způsobu neočekávaně vedou k minimalizování degradace sacharidového materiálu a parfému, i když jsou recyklované částice vystaveny vysokým teplotám pouze po extrémně krátkou dobu.

Nyní se obrátíme k obrázku 2, který ilustruje jiné provedení způsobu podle vynálezu, v němž postup 10a má stejné stupně/zařízení 12a až 34a jako postup 10. Důležité je však to, že podle postupu 10a se částice s podměrnou velikostí 32a vedou zpět do stupně zhutňování 36 spíše než zpět právě před stupeň chlazení 22a. Stupeň zhutňování 36 poskytuje částice 38 se střední velikostí částic v rozmezí od 100  $\mu\text{m}$  do 100 000  $\mu\text{m}$ , výhodněji od 200 do 10 000 a ještě výhodněji od 250 do 1500  $\mu\text{m}$ . Tyto částice 38 se pak přivádějí do stupně mletí 24a.

Způsob podle vynálezu poskytuje sypký aditivní prostředek pro praní užitečný pro dodávání parfému pro praní. Tento pro-

středek obsahuje sacharidový materiál odvozený od jedné nebo více alespoň částečně ve vodě rozpustných hydroxylových sloučenin, při čemž alespoň jedna z uvedených hydroxylových sloučenin je bezvodá, nezměkčená, s teplotou skelného přechodu  $T_g$  0 nebo více °C, nejvýhodněji od 40 do 200 °C. Sacharidový materiál má dále hydroskopický index menší než 80 % hmotn. Tyto prostředky pro dodávání parfému jsou zvláště užitečné v granulovaných detergentních prostředcích, zvláště pro dodávání pracích a čisticích činidel používaných v prostředcích v nízkých množstvích.

Materiály, které tvoří tobolky a které se zde používají, jsou s výhodou vybrány z následujících materiálů:

1. Sacharidy, které mohou znamenat jakoukoliv směs z následujících sacharidů: i) jednoduché cukry (nebo monosacharidy), ii) oligosacharidy (definované jako sacharidové řetězce sestávající ze 2 až 10 molekul monosacharidů), iii) polysacharidy (definované jako sacharidové řetězce sestávající z alespoň 35 molekul monosacharidů) a iv) škroby.

Mohou se používat jak lineární tak rozvětvené sacharidové řetězce. Dále se mohou používat chemicky modifikované škroby a poly-/oligo-sacharidy. Mezi typické modifikace patří adice hydrofóbních částí forem alkylu, arylu atd., identických s těmi, které se nacházejí v povrchově aktivních činidlech, aby těmto sloučeninám udělily jistou povrchovou aktivitu.

Vedle sacharidů nebo jako jejich náhrada se mohou jako přísady používat následující skupiny materiálů.

2. Všechny přírodní nebo syntetické gumy, jako jsou alginátové estery, karagenin, agar-agar, kyselina pektová a přírodní gumy, jako je arabská guma, tragakant a guma karaya.

3. Chitin a chitosan.

4. Celulóza a deriváty celulózy. Mezi příklady patří: i)

acetát celulózy a acetátftalát celulózy (CAP), ii) hydroxypropylmethylcelulóza (HPMC), iii) karboxymethylcelulóza (CMC), iv) všechny enterické/vodné potahy a jejich směsi.

5. Křemičitany, fosforečnany a boritany.

6. Polyvinylalkohol (PVA).

7. Polyethylenglykol (PEG).

8. Neiontová povrchově aktivní činidla zahrnující, ale bez omezení na ně, amidy mastných polyhydroxykyselin.

Materiály, které spadají do těchto skupin, nejsou alespoň částečně rozpustné ve vodě a mají teploty skelného přechodu  $T_g$  pod dolní mezí 0 °C, jsou užitečné jenom tehdy, jestliže jsou smíchány v takových množstvích s hydroxylovými sloučeninami užitečnými podle vynálezu, které mají žádané vyšší  $T_g$ , aby se vyrobily částice, které mají žádaný hydroskopický index menší než 80 % hmotn.

Teplota skelného přechodu, obvykle zkracovaná " $T_g$ ", je dobře známou a snadno stanovitelnou vlastností sklovitých materiálů. Tento přechod je popsán jako ekvivalent ke zkapalnění, po zahřátí na oblast  $T_g$ , materiálu ve sklovitém stavu na materiál v kapalném stavu. To není fázový přechod, jako je tání, odpařování nebo sublimace [pro další podrobnosti viz William P. Brennan: "'What is a  $T_g$ ?' A review of the scanning calorimetry of the glass transition", *Thermal Analysis Application Study #7*, Perkin-Elmer Corporation, březen 1973.]. Měření  $T_g$  se snadno provádí diferenciálním skanovacím kalorimetrem.

Pro účely podle předloženého vynálezu se  $T_g$  hydroxylových sloučenin získává pro bezvodou sloučeninu neobsahující žádné změkčovadlo (které má vliv na naměřenou hodnotu  $T_g$  hydroxylové sloučeniny). Teplota skelného přechodu je podrobně popsána také P. Peyserem: "Glass Transition Temperatures of Polymers", *Poly-*

mer Handbook, třetí vydání, J.Brandrup a E.H.Immergut (Wiley-Interscience, 1989), str. VI/209 až VI/277.

Alespoň jedna z hydroxylových sloučenin užitečných v sypkých prostředcích podle předloženého vynálezu musí mít bezvodou nezměkčenou  $T_g$  alespoň  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  a u částic, které nemají bariéru potahu proti vlhkosti, alespoň  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , s výhodou alespoň  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , výhodněji alespoň  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  a nejvýhodněji alespoň  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Je také výhodné, aby tyto sloučeniny byly zpracovatelné za nízké teploty, s výhodou v rozmezí od  $40$  do  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , výhodněji v rozmezí od  $60$  do  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Mezi takové výhodné hydroxylové sloučeniny patří sacharosa, glukosa, laktosa a maltodextrin.

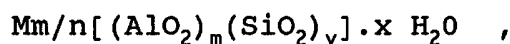
"Hydroskopický index", jak je zde používán, znamená množství vlhkosti přijaté sypkými prostředky, které se měří zvýšením procenta hmotnosti částic po testu. Hydroskopický index potřebný pro sypké prostředky podle předloženého vynálezu se stanoví tak, že se  $2\text{ g}$  částic (částice o přibližné velikosti  $500\text{ }\mu\text{m}$ , bez potahové bariéry proti vlhkosti) umístí do otevřené Petriho misky při  $32\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $80\%$  (hmotn.) relativní vlhkosti na dobu 4 týdnů. Procento zvýšení hmotnosti částic na konci této doby je hydroskopický index částic, jak se zde používá. Výhodné částice mají hydroskopický index menší než  $50\%$  hmotn., výhodněji menší než  $10\%$  hmotn.

Sypké prostředky podle předloženého vynálezu typicky obsahují od  $10$  do  $95\%$  hmotn. sacharidového materiálu, s výhodou od  $20$  do  $90$ , výhodněji od  $20$  do  $75\%$  hmotn. Sypké prostředky podle předloženého vynálezu také typicky obsahují od  $0$  do  $90$ , s výhodou od  $10$  do  $80$  a výhodněji od  $25$  do  $80\%$  hmotn. činidel užitečných pro prací nebo čistící prostředky.

Pojem "porézní částice nosiče", jak se zde používá, znamená jakýkoliv materiál schopný nést (např. adsorbováním na povrchu nebo adsorbováním do pórů) parfémové činidlo pro zahrnutí do sypkých prostředků. Mezi tyto materiály patří porézní pevné látky vybrané ze skupiny, která sestává z amorfních křemičita-

ná, krystalických nevrstvených křemičitanů, vrstvených křemičitanů, uhličitanů vápenatých, podvojných solí uhličitanu vápenatého/sodného, uhličitanů sodných, hlinek, zeolitů, sodalitů, fosforečnanů alkalických kovů, makroporézních zeolitů, chitinových mikroperliček, karboxyalkylcelulóz, karboxyalkylškrobů, cyklodextrinů, porézních škrobů a jejich směsí.

Výhodnými nosnými materiály pro parfémy jsou zeolit X, zeolit Y a jejich směsí. Pojem "zeolit", jak se zde používá, znamená krystalický hlinitokřemičitanový materiál. Strukturní vzorec zeolitu je založen na krystalické jednotce, nejmenší jednotka má strukturu obecného vzorce

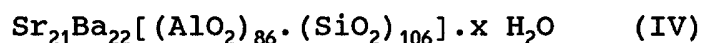
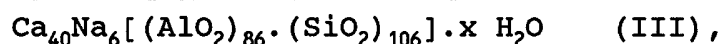
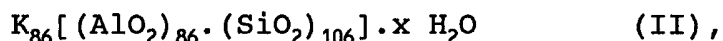
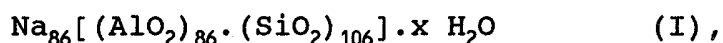


v němž n znamená valenci kationtu M, x znamená počet molekul vody na jednotku, m a y znamenají celkový počet traedravazeb na jednotku a y/m znamená číslo 1 až 100. Nejvýhodněji y/m znamená číslo 1 až 5. Kation M může být ze skupiny IA a skupiny IIA prvků, jako je sodík, draslík, hořčík a vápník.

Užitečnými zeolity jsou zde zeolity typu faujasitu, včetně zeolitu typu X nebo zeolitu typu Y, oba s nominální velikostí pórů 80 nm, typicky od 74 do 100 nm.

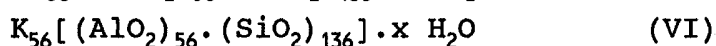
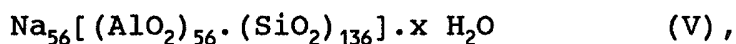
Hlinitokřemičitanové zeolitové materiály užitečné pro praxi tohoto vynálezu jsou komerčně dostupné. Způsoby výroby zeolitů typu X a Y jsou dobře známy a jsou dostupné ve standardních textech. Výhodné syntetické krystalické hlinitokřemičitanové materiály užitečné podle vynálezu jsou dostupné pod označením typ X nebo typ Y.

Pro účely ilustrace a ne jako omezení je ve výhodném provedení krystalickým hlinitokřemičitanovým materiálem materiál typu X, který je vybrán z materiálů následujících obecných vzorců :



a jejich směsí, při čemž  $x$  znamená číslo od 0 do 276. Zeolity obecného vzorce I a II mají nominální velikost pórů nebo otvorů 84 nm. Zeolity obecného vzorce III a IV mají nominální velikost pórů nebo otvorů 80 nm.

V jiném výhodném provedení krystalický hlinitokřemičitano-  
nový materiál znamená materiál typu Y a je vybrán z materiálů  
následujících obecných vzorců:



a jejich směsí, při čemž  $x$  znamená číslo od 0 do 276. Zeolity obecného vzorce V a VI mají nominální velikost pórů nebo otvorů 80 nm.

Zeolity používané v předloženém vynálezu jsou ve formě částic, které mají průměrnou velikost částic od 0,5  $\mu\text{m}$  do 120  $\mu\text{m}$ , s výhodou od 0,5 do 30  $\mu\text{m}$ , podle měření standardní technikou analýzy velikosti částic.

Velikost zeolitových částic jim umožňuje, aby vstoupily do látek, s nimiž přicházejí do kontaktu. Jakmile jsou jednou na povrchu látky (při čemž jejich potahovací matrice je zcela nebo částečně odmyta během procesu praní), zeolity mohou začít uvolňovat jejich inkorporovaná prací činidla, zvláště tehdy, jestliže jsou vystaveny působení tepla nebo vlhkosti.

Inkorporace parfému do zeolitu: Zeolity typu X nebo Y, které se zde používají, s výhodou obsahují méně než 15 % hmotn. desorbovatelné vody, výhodněji méně než 8 a nejvýhodněji méně než 5 % hmotn. desorbovatelné vody. Takové materiály se mohou získat nejdříve aktivováním/dehydratováním zahříváním na 150

až 350 °C, popřípadě za sníženého tlaku (od 0,13 Pa do 2,67 kPa). Po aktivaci se činidlo pomalu a řádně promíchá s aktivovaným zeolitem a popřípadě se 2 h zahřívá na 60 °C, aby se urychlila adsorpční rovnováha v zeolitových částicích. Směs parfém/zeolit se pak ochladí na teplotu místnosti a je tak ve formě volně sypkého prášku.

Množství pracího činidla inkorporovaného do zeolitového nosiče je menší než 20, typicky menší než 18,5 % hmotn. z hmotnosti naplněných částic, podle omezení daného objemem pórů zeolitu. Je třeba si však uvědomit, že částice podle předloženého vynálezu mohou převyšovat toto množství pracího činidla hmotností částic, ale je třeba si uvědomit, že nadbytečná množství pracích činidel nebudou do zeolitu inkorporována, i když se používají jenom dodávatelná činidla. Částice podle předloženého vynálezu mohou být tedy obsaženy v pracích činidlech ve více než 20 % hmotn. Jelikož jakákoliv nadbytečná prací činidla (stejně jako jakákoliv nedodávatelná činidla, která jsou přítomna) nejsou inkorporována do pórů zeolitu, tyto materiály se pravděpodobně ihned uvolňují do pracího roztoku při kontaktu s vodným pracím prostředím.

Vedle funkce obsažení/chránění parfému v částicích zeolitu, sacharidový materiál slouží konvenčně také pro aglomerování vícekrát parfémovaných zeolitových částic do aglomerátů, které mají celkovou velikost částic v rozmezí od 200 do 1000  $\mu\text{m}$ , s výhodou 400 až 600  $\mu\text{m}$ . Tím se snižuje prašnost. Navíc se tím zmenšuje tendence menších jednotlivých parfémovaných zeolitů propadávat se na dno nádob naplněných granulovanými detergenty, které samy o sobě mají velikost částic v rozmezí 200 až 1000  $\mu\text{m}$ .

Pojem "parfém", jak se zde používá, znamená jakýkoliv voňavý materiál, který se postupně uvolňuje do vodné lázně a/nebo na látky, které jsou s ní v kontaktu. Parfém bude nejčastěji kapalný za teplot místnosti. Jsou známy rozmanité chemikálie, které se používají jako parfémy, včetně materiálů jako jsou al-

dehydy, ketony a estery. Obvykleji se jako parfémy používají přirozeně se vyskytující rostlinné a živočišné oleje a exudáty obsahující složité směsi různých chemických složek. Parfémy podle vynálezu mohou být relativně jednoduché, pokud jde o jejich složení, nebo mohou obsahovat vysoce sofistikované komplexní směsi přírodních a syntetických chemických složek vybraných tak, aby se dosáhlo žádoucí vůně. Typické parfémy mohou obsahovat například dřevěné/zemní báze obsahující exotické materiály, jako je sandalové dřevo, cibetka a olej patchouli. Parfémy mohou mít také lehkou květovou vůni, např. vůni růžového extraktu, fialkového extraktu a šerífkovou vůni. Parfémy se mohou připravovat také tak, aby se získaly žádoucí ovocné vůně, např. limety, citronu a pomeranče. Jakýkoliv chemicky slučitelný materiál, který vydává příjemnou nebo jinak žádoucí vůni, se může používat v parfémovaných prostředcích podle vynálezu.

Parfémy obsahují také pro-vůně, jako jsou acetálové pro-vůně, ketálové pro-vůně, esterové pro-vůně (např. digeranylsukcinát), hydrolyzovatelné anorganické-organické pro-vůně a jejich směsi. Tyto pro-vůně mohou uvolňovat parfémový materiál jako výsledek jednoduché hydrolýzy nebo může jít o pro-vůně uvolňující se změnou pH (např. poklesem pH) a nebo může jít o vůně uvolnitelné enzymaticky.

Výhodná parfémová činidla užitečná podle vynálezu jsou definována jak dále uvedeno.

Pro účely prostředků podle předloženého vynálezu vystavených vodnému prostředí pracovního procesu je důležité, aby byly identifikovány a definovány některé charakteristické parametry molekul parfému: jejich nejdelší a nejširší míry, plocha příčného průřezu, molekulový objem a plocha povrchu molekuly. Tyto hodnoty jsou vypočteny pro jednotlivé molekuly parfému použitím programu CHEMX (od Chemical Design, Ltd.) pro molekuly v konformaci o minimální energii, jak byla stanovena standardní geometrií optimalizovanou v CHEMX a použitím standardních atomových van der Waalsových poloměrů. Definice těchto parametrů

jsou následující:

"Nejdelší": největší vzdálenost (v nm) mezi atomy v molekule zvětšená o jejich van der Waalsovy poloměry.

"Nejširší": největší vzdálenost (v nm) mezi atomy v molekule zvětšená o jejich van der Waalsovy poloměry v projekci molekuly na rovinu kolmou k "nejdelší" ose molekuly.

"Plocha příčného průřezu": plocha (v nm<sup>2</sup>) daná projekcí molekuly do roviny kolmé k "nejdelší" ose molekuly.

"Molekulový objem": objem (v nm<sup>3</sup>) molekuly v konfiguraci s minimální energií.

"Plocha molekulového povrchu": arbitrární jednotky stupnice, jako jsou nm<sup>2</sup> (pro kalibrační účely mají molekuly methyl- $\beta$ -naftyl-ketonu, benzylsalicylátu a kamforové pryskyřice plochy povrchu  $128 \pm 3$ ,  $163,5 \pm 3$  a  $122,5 \pm 3$  jednotky).

Pro inkorporaci je důležitý také tvar molekuly. Například symetrická perfektně kulovitá molekula, která je dostatečně malá, aby se vešla do kanálků zeolitu, nemá žádnou výhodnou orientaci a inkorporuje se z jakéhokoli směru. Avšak u těch molekul, jejichž délka přesahuje rozměr pórů, existuje pro inkorporaci výhodná "orientace přístupu". Výpočet poměru molekulový objem/plocha povrchu se zde používá pro vyjádření "indexu tvaru" molekuly. Čím je tato hodnota vyšší, tím se tvar molekuly více podobá kouli.

Pro účely podle předloženého vynálezu jsou parfémová činidla klasifikována podle jejich schopnosti inkorporovat se do zeolitových pórů a tedy podle jejich užitečnosti jako složek pro dodávání ze zeolitového nosiče vodným prostředím. Vynesení těchto činidel v poměru objem/plocha povrchu proti ploše příčného průřezu umožňuje výhodnou klasifikaci těchto činidel do skupin podle jejich inkorporovatelnosti do zeolitu. Zvláště u

nosičů typu zeolitu X a Y podle předloženého vynálezu se čínidla inkorporují, jestliže spadají pod linii (zde dále uváděnou jako "inkorporační linie") definovanou rovnicí:

$$y = - 0,01068x + 1,497 ,$$

v níž x znamená plochu příčného průřezu a y znamená poměr objem/plocha povrchu. Čínidla, která spadají pod inkorporační linii, jsou zde označována jako "dodávateľná čínidla"; čínidla, která spadají do oblasti nad tuto linii, jsou zde označována jako "nedodávateľná čínidla".

Pro regulaci během praní se dodávateľná čínidla zadržují v zeolitovém nosiči díky fungování jejich afinity k nosiči vzhledem k soutěžícím dodávateľným čínidlům. Afinita je dána molekulovým tvarem, hydrofóbností, funkcionalitou, těkavostí atd. Může být uskutečněna interakcí mezi dodávateľnými čínidly se zeolitovým nosičem. Tyto interakce umožňují zlepšení regulace praní inkorporovanou směsí dodávateľných čínidel. Specifiky, podle předloženého vynálezu, použití dodávateľných čínidel, která mají alespoň jeden rozměr, který je blízký rozměru póru zeolitového nosiče, zpomaluje ztráty jiných dodávateľných čínidel v pracím vodném prostředí. Dodávateľná čínidla, která tímto způsobem fungují, jsou zde označována jako "blokuující čínidla" a jsou zde definována jejich poměrem poměr objem/plocha povrchu vzhledem k ploše příčného průřezu jako ty molekuly dodávateľného čínidla, které spadají pod "inkorporační linii" (jak zde shora uvedeno), ale nad linii (zde uvedenou jako "blokuující linie") definovanou rovnicí:

$$y = -0,01325x + 1,46 ,$$

v níž x znamená plochu příčného průřezu a y znamená poměr objem/plocha povrchu.

U prostředků podle předloženého vynálezu, které jako nosiče používají zeolit X a Y, všechna dodávateľná čínidla pod "in-

korporační linií" mohou být dodávána a uvolňována z prostředků podle předloženého vynálezu s tím, že výhodné materiály jsou ty, které spadají pod "blokující linii". Výhodné jsou také směsi blokujících činidel a dalších dodávatelných činidel. Směsi pracích parfémových činidel užitečných pro částice pro praní podle předloženého vynálezu s výhodou obsahují od 5 do 100 (s výhodou od 25 do 100, výhodněji od 50 do 100) % hmotn. dodávatelných činidel a s výhodou obsahují od 0,1 do 100 (s výhodou od 0,1 do 50) % hmotn. blokujících činidel z hmotnosti směsi pracích činidel.

Je zřejmé, že u prostředků podle předloženého vynálezu, u nichž jsou parfémová činidla těmito prostředky dodávána, dobrý pocit zákazníka vyžaduje sensorický vjem. U parfémových prostředků podle předloženého vynálezu mají nejvýhodnější parfémová činidla zde používaná práh vnímavosti (měřeno jako prahy detekce vůně ("ODT") za pečlivě kontrolovaných GC podmínek popsaných zde podrobněji dále) menší nebo rovný 10 ppb (dílů z bilionu). Činidla s ODT mezi 10 ppb a 1 ppm (dílů z milionu) jsou méně výhodná. Činidla s ODT nad 1 ppm se s výhodou nepoužívají. Směsi pracího parfémového činidla užitečné částice pro praní podle předloženého vynálezu s výhodou obsahují od 0 do 80 % hmotn. dodávatelných činidel s ODT mezi 10 ppb a 1 ppm a od 20 do 100 (s výhodou od 30 do 100, výhodněji od 50 do 100) % hmotn. dodávatelných činidel s ODT menším nebo rovným 10 ppb.

Výhodné jsou také ty parfémy, které projdou pracím procesem a potom se uvolňují do vzduchu kolem suchých látek (např. do prostoru kolem látek během jejich skladování). To vyžaduje pohyb parfému ze zeolitových pórů s následujícím vstupem do vzduchu kolem látek. Výhodná parfémová činidla jsou proto dále identifikována na základě jejich těkavosti. Jako míra těkavosti se zde používá teplota varu. Výhodné jsou ty materiály, které mají teplotu varu menší než 300 °C. Směsi pracích parfémových činidel užitečných u částic pro praní podle předloženého vynálezu s výhodou obsahují alespoň 50 % hmotn. dodávatelných činidel s teplotou varu menší než 300 °C (s výhodou alespoň 60,

výhodněji alespoň 70 % hmotn.).

Výhodné částice pro praní podle vynálezu obsahují také ty prostředky, v nichž alespoň 80, výhodněji alespoň 90 % hmotn. dodávatelných činidel má "hodnotu ClogP" větší než 1,0. Hodnoty ClogP se získávají následujícím způsobem.

Výpočet ClogP: Parfémové složky se charakterizují jejich koeficientem roztřepání P mezi oktanol a vodu. Koeficient roztřepávání oktanol/voda parfémové složky je poměr mezi její rovnovážnou koncentrací v oktanolu a ve vodě. Jelikož koeficienty roztřepávání většiny parfémových složek jsou velké, je výhodnější uvádět je ve formě jejich desítkového logaritmu, logP.

Byla popsána hodnota logP mnoha parfémových složek. Například databáze Pomona92, dostupná od Daylight Chemical Information Systems, Inc. (Daylight CIS), obsahuje mnoho hodnot spolu s citacemi na původní literaturu.

Hodnoty logP se nejvýhodněji počítají programem "CLOGP", také dostupným od Daylight CIS. Tento program také uvádí seznam experimentálních logP hodnot, jestliže jsou dostupné z databáze Pomona92. "Vypočtený logP" (ClogP) se stanovuje fragmentovým postupem podle Hansche a Leo (viz: A. Leo v *Comprehensive Medicinal Chemistry*, díl 4, Hansch C., Sammens P.G., Taylor J.B. a Ramsden C.A. (red.), str. 295, Pergamon Press, 1990.). Fragmentový přístup je založen na chemické struktuře každé parfémové složky a bere v úvahu počty a typy atomů, atomovou konektivitu a chemickou vazbu. Hodnoty ClogP, které jsou nejodůvodněnější a široce používány pro odhady fyzikálně-chemických vlastností, se mohou používat místo experimentálních hodnot logP při výběru parfémových složek.

Stanovení prahu detekce vůně: Plynový chromatograf se vyznačuje stanovením přesného objemu materiálu dodaného injekční stříkačkou, přesným poměrem dělení a uhlovodíkovou odpovědí použitím uhlovodíkového standardu o známé koncentraci a distribu-

ci délky řetězce. Změří se přesně rychlost průtoku vzduchu. Za předpokladu, že inhalace člověkem trvá 0,2 minuty, se vypočte objem vzorku. Jelikož je na detektoru v jakémkoliv čase známa přesná koncentrace, je známa hmotnost inhalovaná v daném objemu a tedy koncentrace materiálu. Pro stanovení toho, jestli má materiál práh pod 10 ppb, se dodávají roztoky do místa čichu o zpětně vypočtené koncentraci. Panelista čichá eluent z GC a identifikuje retenční dobu, při které pozoruje vůni. Průměr ze všech stanovení panelistů udává pozorovatelný práh.

Na kolonu se injekčně nanese nutné množství analyzovaného vzorku, aby se v detektoru dosáhla koncentrace 10 ppb. Typické parametry plynového chromatografu pro stanovení detekce prahu vůně jsou uvedeny níže.

GC: 5890 serie II s detektorem FID

7673 autosampler

kolona: J&W Scientific DB-1

délka: 30 m, vnitřní průměr: 0,25 mm, tloušťka filmu: 1  $\mu\text{m}$ ,

způsob:

split injection: split ratio 17/1

autosampler: 1,13  $\mu\text{l}$  na injekci

průtok kolonou: 1,10 ml/min

průtok vzduchu: 345 ml/min

vstupní teplota: 245 °C

teplota detektoru: 285 °C

informace o teplotě:

počáteční teplota: 50 °C

rychlost: 5 °C/min

konečná teplota: 280 °C,

konečná doba: 6 minut

předpoklady: 0,02 min na čichnutí

GC vzduch se přidává pro zředění vzorku

Parfém se může popřípadě kombinovat s fixačním činidlem parfému. Parfémové fixační materiály, které se zde používají, se vyznačují některými kritérii, která způsobují, že jsou zvlá-

ště vhodné pro praxi podle tohoto vynálezu. Používají se přísady, které jsou dipergovatelné, toxikologicky přijatelné, nedráždící káži, inertní vůči parfému, degradovatelné a/nebo dostupné z obnovitelných zdrojů a relativně bez vůně. Předpokládá se, že fixační činidla parfémů zpomalují odpařování těkavějších složek parfému.

Mezi příklady vhodných fixačních činidel patří členové, kteří jsou vybráni ze skupiny sestávající z diethylftalátu, pižma a jejich směsí. Jestliže se používají, fixační činidla parfémů jsou v parfému obsažena v množství od 10 do 50, s výhodou od 20 do 40 % hmotn. z hmotnosti parfému.

Složky přísad pro praní nebo čištění: Složky přísad užitečné pro nebo v pracích nebo čistících sypkých prostředcích podle předloženého vynálezu jsou vybrány ze skupiny, která sestává z povrchově aktivních činidel, parfémů, bělících činidel, bělících promotorů, bělících aktivátorů, bělících katalyzátorů, chelatačních činidel, antiseptických činidel, prahových inhibitorů, inhibitorů přenosu barviv, fotobělících činidel, enzymů, katalytických protilátek, zjasňovacích činidel, barviv podstatných pro látky, protihoubových činidel, antimikrobiálních činidel, repelentů hmyzu, polymerů uvolňujících ušpinění, avivážních činidel látek, činidel fixujících barvy, systémů skokových pH a jejich směsí. Jak lze u předloženého vynálezu zjistit mohou být tato činidla užitečná pro práci nebo čistící prostředky, které jsou zahrnuty do sypkých prostředků podle předloženého vynálezu, stejná jako tato činidla nebo se mohou lišit od těch činidel, která se používají pro přípravu zbytku pracích a čistících prostředků obsahujících sypké prostředky vyrobené bezprostředním způsobem. Například sypké prostředky mohou obsahovat parfémové činidlo a stejné nebo jiné činidlo může být vmícháno do konečného prostředku spolu se sypkým prostředkem obsahujícím parfém. Tato činidla se vyberou podle potřeby typu prostředku, který se připravuje, jako jsou granulované prací detergentní prostředky, granulované prostředky pro mytí nádobí v automatických myčkách nebo prostředky pro čištění tvrdých

povrchů.

Dále jsou zde popsány různé typy činidel užitečných v pracích a čistících prostředcích. Prostředky obsahující sytké prostředky mohou popřípadě obsahovat jeden nebo více dalších detergentních materiálů nebo dalších materiálů jako přísad pro napomáhání nebo zlepšení provedení čištění, ošetření předmětu, který má být vyčištěn, nebo pro úpravu estetik detergentního prostředku (např. parfémy, barvicí činidla, barviva atd.).

Granule a/nebo aglomeráty obsahují povrchově aktivní činidla ve shora uvedených množstvích. Čistící povrchově aktivní činidla mohou být vybrána ze skupiny sestávající z aniontových povrchově aktivních činidel, neiontových povrchově aktivních činidel, kationtových povrchově aktivních činidel, obojetných povrchově aktivních činidel a směsí. Mezi neomezující příklady povrchově aktivních činidel užitečných podle vynálezu patří konvenční alkyl(s 11 až 18 atomy uhlíku)benzensulfonáty ("LAS"), primární, rozvětvené a náhodné alkyl(s 10 až 20 atomy uhlíku)sulfáty ("AS"), sekundární (2,3)alkyl(s 10 až 18 atomy uhlíku)sulfáty obecných vzorců  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x(\text{CHOSO}_3^-\text{M}^+)\text{CH}_3$  a  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_y(\text{CHOSO}_3^-\text{M}^+)\text{CH}_2\text{CH}_3$ , v nichž x a (y+1) znamenají alespoň číslo 7, s výhodou alespoň číslo 9, a M znamená ve vodě rozpustný kation, zvláště sodný kation, nenasycené sulfáty, jako je oleylsulfát, alkyl(s 10 až 18 atomy uhlíku)alkoxysulfáty ("AE<sub>x</sub>S", zvláště EO 1-7 ethoxysulfáty), alkyl(s 10 až 18 atomy uhlíku)alkoxykarboxyláty (zvláště EO 1-5 ethoxykarboxyláty), glycerolethery s 10 až 18 atomy uhlíku, alkyl(s 10 až 18 atomy uhlíku)polyglykosidy a jejich odpovídající sulfatované polyglykosidy a estery α-sulfonovaných mastných kyselin s 12 až 18 atomy uhlíku. Jestliže je to žádoucí, mohou být v konečných prostředcích zahrnuta také konvenční neiontová a amfoterní povrchově aktivní činidla, jako jsou alkyl(s 12 až 18 atomy uhlíku)ethoxyláty ("AE") včetně tak zvaných alkylethoxylátů s úzkým maximem a alkyl(se 6 až 12 atomy uhlíku)fenolalkoxyláty (zvláště ethoxyláty a směsné ethoxy/propoxy), betainy a sulfobetainy ("sultainy") s 12 až 18 atomy uhlíku, aminoxidy s 10 až 18 ato-

my uhlíku a podobné. Také se mohou používat amidy mastných N-alkyl(s 10 až 18 atomy uhlíku)polyhydroxykyselin. Mezi typické příklady patří N-methylglukamidy s 12 až 18 atomy uhlíku. Viz spis WO 9 206 154. Mezi další povrchově aktivní činidla odvozená od cukrů patří amidy mastných N-alkoxy-polyhydroxykyselin, jako jsou N-(3-methoxypropyl)glukamidy s 10 až 18 atomy uhlíku. Pro nízké pění se mohou používat N-propyl až N-hexyl-glukamidy s 12 až 18 atomy uhlíku. Mohou se používat také konvenční mýdla s 10 až 20 atomy uhlíku. Jestliže je žádáno vysoké pění, mohou se používat mýdla s 10 až 16 atomy uhlíku s rozvětveným řetězcem. Zvláště užitečné jsou směsi aniontových a neiontových povrchově aktivních činidel. Další konvenční užitečná povrchově aktivní činidla jsou uvedena v seznamech ve standardních textech.

Nejvýhodnějšími pro detergentní činidla obsahující celulózu zde popsána jsou alkyl(s 10 až 18 atomy uhlíku)alkoxysulfáty ("AE<sub>x</sub>S", zvláště EO 1-7 ethoxysulfáty) a alkyl(s 12 až 18 atomy uhlíku)ethoxyláty ("AE").

Čistící stavební složky: Granule a aglomeráty s výhodou obsahují stavební složky v dříve uvedených množstvích. Mohou se používat anorganické stejně jako organické stavební složky. Mohou se používat také krystalické stejně jako amorfnní stavební materiály. Stavební složky se typicky používají v prostředcích pro praní látek proto, aby napomáhaly odstraňování příslušných ušpinění.

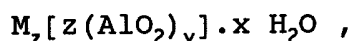
Mezi anorganické nebo atom dusíku obsahující detergentní stavební složky patří, ale bez omezení na ně, polyfosfáty (například trifosforečnany, difosforečnany a sklovité polymerní metafosforečnany), fosfonáty, fytáty (soli kyseliny fytové), křemičitany, uhličitany (včetně hydrogenuhličitana a seskviuhličitana), sírany a hlinitokřemičitany alkalických kovů, amonné a alkanolamoniové. V některých oblastech jsou však vyžadovány nefosfátové složky. Důležité je, že prostředky podle vynálezu fungují překvapivě dobře i v přítomnosti tak zvaných "slabých"

stavebních složek (při srovnání s fosfáty), jako jsou citráty, nebo v tak zvaných "podstavebních" situacích, které se mohou vyskytovat u zeolitových nebo vrstvených křemičitanových stavebních složek.

Příklady křemičitanových stavebních složek jsou křemičitany alkalických kovů, zvláště takové, které mají poměr  $\text{SiO}_2$ : $\text{Na}_2\text{O}$  od 1,6:1 do 3,2:1, a vrstvené křemičitany, jako jsou vrstvené křemičitany sodné, které jsou popsány v USA patentu č. 4 664 839 H.P.Riecka, vydaném 12. května 1987. NaSKS-6 je obchodní značka krystalického vrstveného křemičitanu prodávaného firmou Hoechst (obvykle zkracovaného jako "SKS-6"). Na rozdíl od zeolitových složek, NaSKS-6 křemičitanová složka neobsahuje hliník. NaSKS-6 má delta- $\text{Na}_2\text{SiO}_5$  morfologickou formu vrstveného křemičitanu. Může se vyrábět takovými způsoby, jako jsou ty, které jsou popsány v SRN patentovém spisu číslo A 3 417 649 a A 3 742 043. SKS-6 je vysoce výhodným vrstveným křemičitanem pro použití zde, ale mohou se zde používat i jiné vrstvené křemičitany, jako jsou křemičitany obecného vzorce  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ , kde M znamená atom sodíku nebo vodíku, x znamená číslo od 1,9 do 4, s výhodou 2, a y znamená číslo od 0 do 20, s výhodou 0. Mezi různé další vrstvené křemičitany od firmy Hoechst patří NaSKS-5, NaSKS-7 a NaSKS-11, jako alfa, beta a gama formy. Jak bylo shora uvedeno, nejvýhodnější pro použití podle vynálezu je delta- $\text{Na}_2\text{SiO}_5$  (NaSKS-6 forma). Užitečné mohou být také jiné křemičitany, jako je například křemičitan hořečnatý, který může sloužit jako činidlo při tvarování granulovaných prostředků, jako stabilizační činidlo kyslíkatých bělicích činidel a jako složka pro systémy regulace pěnění.

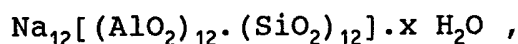
Příklady uhličitanových stavebních složek jsou uhličitaný alkalických alkalických zemin a kovů, jak jsou popsány v SRN patentové přihlášce č. 2 321 001, publikované 15. listopadu 1973. Jak bylo shora uvedeno - pro tento vynález jsou užitečné hlinitokřemičitanové složky. Hlinitokřemičitanové složky jsou velice důležité v nejběžněji prodávaných vysokoúčinných granu-

lovaných detergentních prostředcích. Mohou být významnou stavební složkou také v kapalných detergentních prostředcích. Mezi hlinitokřemičitanové složky patří sloučeniny obecného vzorce



v němž  $z$  a  $y$  znamenají alespoň číslo 6, molární poměr  $z$  k  $y$  je v rozmezí od 1,0 do 0,5 a  $x$  znamená číslo od 15 do 264.

Užitečné hlinitokřemičitanové ionexové materiály jsou komerčně dostupné. Tyto hlinitokřemičitany mohou mít krystalickou nebo amorfní strukturu a může jít o přirozeně se vyskytující nebo synteticky odvozené hlinitokřemičitany. Způsob výroby hlinitokřemičitanových ionexových materiálů je popsán v USA patentu 3 985 669 Krummela a spol., vydaném 12. října 1976. Výhodné syntetické krystalické hlinitokřemičitanové ionexové materiály užitečné podle vynálezu jsou dostupné pod označeními zeolit A, zeolit P (B), zeolit MAP a zeolit X. Ve zvláště výhodném provedení má krystalický hlinitokřemičitanový ionexový materiál obecný vzorec



v němž  $x$  znamená číslo od 20 do 30, zvláště 27. Tento materiál je znám jako Zeolite A. Mohou se zde používat také dehydratované zeolity ( $x$  znamená číslo 0 až 10). Hlinitokřemičitan má s výhodou velikost částic (průměr) od 0,1 do 10  $\mu m$ .

Mezi organické stavební složky vhodné pro účely předloženého vynálezu patří, ale bez omezení na ně, rozmanité polykarboxylátové sloučeniny. Pojem "polykarboxylát", jak se zde používá, znamená sloučeniny s více karboxylátovými skupinami, s výhodou alespoň se třemi karboxyláty. Polykarboxylátová stavební složka se může obecně přidávat k prostředku v kyselé formě, ale může se přidávat také ve formě zneutralizované soli. Jestliže se používá ve formě soli, výhodnými jsou soli alkalických kovů, jako je sodná, draselná a lithná sůl, nebo alkanolamoniové

solí.

Mezi polykarboxylátové stavební složky patří různé kategorie užitečných materiálů. Jedna důležitá kategorie polykarboxylátových složek zahrnuje etherové polykarboxyláty, včetně oxydisukcinátů, jak je popsáno v USA patentu 3 128 287 Berga, vydaném 7. dubna 1964, a USA patentu 3 635 830 Lambertioho a spol., vydaném 18. ledna 1972. Viz také "TMS/TDS" stavební složky v USA patentu 4 663 071 Bushe a spol. z 5. května 1987. Mezi vhodné etherpolykarboxyláty patří také cyklické sloučeniny, zvláště alicyklické sloučeniny, jako jsou ty, které jsou popsány v USA patentech číslo 3 923 679, 3 835 163, 4 158 635, 4 120 874 a 4 102 903.

Mezi další užitečné stavební složky patří etherové hydroxypolykarboxyláty, kopolymery anhydridu kyseliny maleinové s ethylenem nebo vinylmethyletherem, 1,3,5-trihydroxybenzen-2,4,6-trisulfonová kyselina a karboxymethyloxyjantarová kyselina, různé soli polyoctových kyselin, jako je ethylendiamintetraoctová kyselina a kyselina nitriltriocetová, s alkalickým kovem, amoniakem a substituované amoniové soli těchto kyselin, a také polykarboxyláty, jako je kyselina melitová, kyselina jantarová, oxydijantarová kyselina, polymaleinová kyselina, kyselina benzen-1,3,5-trikarboxylová, karboxymethyloxyjantarová kyselina a jejich rozpustné soli.

Citrátové složky, např. kyselina citronová a její rozpustné soli (zvláště sodná sůl), jsou polykarboxylátovými složkami zvláště důležitými pro vysokoúčinné kapalně detergentní prostředky díky jejich dostupnosti z obnovitelných zdrojů a díky jejich biologické degradovatelnosti. V granulovaných prostředcích se mohou používat také citráty, zvláště v kombinaci se zeolitem a/nebo vrstvenými křemičitanovými složkami. Zvláště užitečnými v těchto prostředcích a v jejich kombinacích jsou také oxydisukcináty.

V detergentních prostředcích podle předloženého vynálezu

jsou vhodnými také 3,3-dikarboxy-4-oxa-1,6-hexandioáty a podobné sloučeniny, které jsou popsány v USA patentu 4 566 984 Busha, vydaném 28. ledna 1986. Mezi užitečné složky typu jantarové kyseliny patří alkyl- a alkenyl(s 5 až 20 atomy uhlíku)jantarové kyseliny a jejich soli. Zvláště výhodnou sloučeninou tohoto typu je dodecenyljantarová kyselina. Mezi specifické příklady sukcinátových složek patří: laurylsukcinát, myristylsukcinát, palmitylsukcinát, 20-dodecenylsukcinát (výhodný), 2-pentadecenylsukcinát a podobné. Laurylsukcináty jsou výhodnými složkami této skupiny; jsou popsány v evropské patentové přihlášce 86 200 690.5/0 200 263, publikované 5. listopadu 1986.

Další vhodné polykarboxyláty jsou popsány v USA patentu 4 144 226 Crutchfielda a spol., vydaném 13. března 1979, a v USA patentu 3 308 067 Diehla, vydaném 7. března 1967. Viz také USA patent číslo 3 723 322 Diehla.

Do prostředků se mohou zahrnout také mastné kyseliny, např. monokarboxylové kyseliny s 12 až 18 atomy uhlíku, samotné nebo v kombinaci se shora uvedenými stavebními složkami, zvláště citrátovými a/nebo sukcinátovými složkami, aby se získala další aktivita této složky. Toto použití mastných kyselin obvykle povede ke snížení pění, což by mělo být vzato v úvahu tím, kdo tyto prostředky vyrábí.

V situacích, kdy lze používat složky na bázi fosforu, a zvláště v prostředcích typu kostek pro ruční praní, se mohou používat různé fosfáty alkalických kovů, jako jsou dobře známé trifosforečnany sodné, difosforečnan sodný a orthofosforečnan sodný. Lze používat také fosfonátové složky, jako je ethan-1-hydroxy-1,1-difosfonát a další známé fosfonáty (viz například USA patenty č. 3 159 581, 3 213 030, 3 422 021, 3 400 148 a 3 422 137).

Jednou takovou další složkou jsou enzymy, které mohou být v prostředcích obsaženy kvůli různým účelům při praní látek včetně odstraňování skvrn na bázi proteinů, na bázi sacharidů

nebo na bázi triglyceridů, například pro prevenci přenosu barviv a pro regeneraci látek. Mezi další enzymy, které mohou být do prostředku zahrnuty, patří celulázy, proteázy, amylázy, lipázy a peroxidázy a jejich směsi. Mohou zde být zahrnuty také jiné typy enzymů. Mohou být jakéhokoliv vhodného původu, jako je rostlinný, živočišný, bakteriální, houbový a kvasinkový. Jejich výběr je ovlivněn několika faktory, jako je pH aktivita a/nebo optimální stabilita, tepelná stabilita, stabilita vůči účinným detergentním prostředkům, stavebním složkám a také jejich schopností způsobovat pach během používání nepříjemný. V tomto směru jsou výhodné bakteriální nebo houbové enzymy, jako jsou bakteriální amylázy a proteázy.

Enzymy jsou v prostředcích obvykle obsaženy v dostatečných množstvích a to až 5 mg, typičtěji 0,01 mg až 3 mg aktivního enzymu na gram prostředku. Jinak řečeno, prostředky podle vynálezu budou obsahovat typicky od 0,001 do 5, s výhodou od 0,01 do 1 % hmotn. enzymu z hmotnosti komerčního enzymového prostředku. Proteasové enzymy jsou obvykle přítomny v těchto komerčních enzymových prostředcích v množstvích dostatečných k zajištění 0,005 až 0,1 Ansonových jednotek (AU) aktivity na gram prostředku.

Mezi celulázy použitelné v předloženém vynálezu patří jak bakteriální tak plísňové celulázy. Jejich optimální pH je s výhodou mezi 5 a 9,5. Vhodné celulázy jsou popsány v USA patentu 4 435 307 (Barbesgoarda a spol.), vydaném 6. března 1984, který popisuje plísňovou celulázu produkovanou *Humicola insolens* a *Humicola* kmenem DSM1800 nebo celulázu 212 produkovanou plísní, která patří k rodu *Aeromonas*, a celulázu extrahovanou z hepatopankreasu *Dolabella Auricula Solander* (mořský měkčák). Vhodné celulázy jsou popsány také v britské patentové přihlášce A 2 075 028, v britské patentové přihlášce A 2 095 275 a v SRN spisu 2 247 832. Celuláza, zvláště vhodná pro použití zde, je popsána ve spisu WO 92-13057 (Procter & Gamble). Nejvýhodnější celulázy používané v detergentních prostředcích pro okamžité použití jsou komerčně dostupné od Novo Industries A/S pod ob-

chodním označením Carezyme<sup>(R)</sup> a Celuzyme<sup>(R)</sup>.

Vhodnými příklady proteáz jsou subtilisiny, které se získávají z příslušných kmenů *B. subtilis* a *B. licheniformis*. Jiná vhodná proteáza se získává z kmene *Bacillus*, má maximální aktivitu v rozmezí pH 8 až 12, je vyvinuta a prodávána firmou Novo pod obchodním názvem Esperase. Příprava tohoto enzymu a analogických enzymů je popsána v britském patentovém spisu č. 1 243 784 (Novo). Mezi proteolytické enzymy vhodné pro odstraňování skvrn na bázi proteinů, které jsou komerčně dostupné, patří ty proteolytické enzymy, které jsou prodávány pod obchodními názvy Alcalase a Savinase od Novo Industries A/S z Dánska a Maxatase od International Bio-Synthetics, Inc. (Nizozemí). Mezi další proteázy patří proteáza A (viz evropská patentová přihláška 130 756, publikovaná 9. ledna 1985) a proteáza B (viz evropská patentová přihláška 87 303 761.8, podaná 28. dubna 1987, a evropská patentová přihláška 130 756 (Bott a spol.), publikovaná 9. ledna 1985).

Mezi amylázy patří například  $\alpha$ -amylázy popsané v britském patentovém spisu 1 296 839 (Novo), Rapidase, International Bio-Synthetics, Inc., a Termamyl, Novo Industries.

Mezi vhodné lipázové enzymy pro použití jako detergenty patří ty, které jsou produkovány mikroorganismy skupiny *Pseudomonas*, jako je *Pseudomonas stutzeri* ATCC 19 154, jak je popsáno v britském patentu 1 372 304. Viz také lipázy v japonské patentové přihlášce 53 20 487, vyložené 24. února 1978. Tato lipáza je dostupná od Amano Pharmaceutical Co. Ltd., Nagoya, Japonsko, pod obchodním označením Lipase P "Amano", zde dále označovaná jako "Amano-P". Mezi další komerční lipázy patří Amano-CES, lipázy z *Chromobacter viscosum*, např. *Chromobacter viscosum* var. *lipolyticum* NRRLB 3673, komerčně dostupná od Toyo Jozo Co., Tagata, Japonsko; další *Chromobacter viscosum* lipázy od U.S. Biochemical Corp., USA, a Diosynth Co., Holandsko, a lipázy z *Pseudomonas gladioli*. Enzym Lipolase odvozený od *Humicola lanuginosa* a komerčně dostupný od Novo (viz evropský patent č.

341 947), je výhodnou lipázou pro použití podle vynálezu.

Peroxidázové enzymy se mohou používat v kombinaci s kyslíkovými zdroji, např. peruhličitanem, perboritanem, persíranem, peroxidem vodíku atd. Používají se pro "bělící roztok", tj. pro zabránění přenosu barviv nebo pigmentů odstraněných ze substrátů během praní na jiné substráty v pracím roztoku. Mezi peroxidázy známé z oblasti techniky patří například křenová peroxidáza, lignináza a halogenperoxidáza, jako je chlor- nebo bromperoxidáza. Detergentní prostředky obsahující peroxidázu jsou popsány například v PCT mezinárodní přihlášce WO 89/099813, publikované 19. října 1989 (O. Kirk, Novo Industries A./S).

Rozmanité enzymové materiály a prostředky pro jejich zavedení do syntetických detergentních prostředků jsou popsány také v USA patentu 3 553 139, vydaném 5. ledna 1971, McMartyho a spol. Enzymy jsou dále popsány v USA patentu číslo 4 101 457 Placeho a spol., vydaném 18. července 1978, a USA patentu č. 4 507 219 Hughese, vydaném 26. března 1985. Enzymové materiály užitečné pro kapalně detergentní prostředky a jejich zahrnutí do těchto prostředků je popsáno v USA patentu č. 4 261 868 Hory a spol., vydaném 14. dubna 1981. Enzymy pro použití v detergentních prostředcích mohou být stabilizovány různými způsoby. Typické granulované nebo práškové detergenty lze účinně stabilizovat enzymovými granuláty. Způsoby stabilizování enzymů a jejich příklady jsou uvedeny v USA patentu č. 3 600 319 Gedgeho a spol., vydaném 17. srpna 1971, a ve spisu evropské patentové přihlášky číslo 0 199 405 (Venegas), přihláška číslo 86200586.5, publikovaná 29. října 1986. Enzymové stabilizační systémy jsou popsány také například v USA patentu 3 519 570.

Polymerní činidla uvolňující ušpinění: V prostředcích a způsobech podle tohoto vynálezu se mohou popřípadě používat jakákoliv polymerní činidla uvolňující ušpinění známá z oblasti techniky. Polymerní činidla uvolňující ušpinění mají jak hydrofilní segmenty pro hydrofilizaci povrchu hydrofóbních vláken, jako je polyester nebo nylon, tak hydrofóbní segmenty pro ulo-

žení na hydrofóbní vlákna a zůstávají tam přilnuta po celý práci a máchací cyklus, takže slouží jako kotva pro hydrofilní segmenty. To může umožnit, že vyskytující se skvrny se po ošetření s polymerními činidly uvolňujícími ušpinění snadněji čistí při dalším praní.

Mezi polymerní činidla uvolňující ušpinění užitečná podle vynálezu patří ta činidla uvolňující ušpinění, která mají a) jednu nebo více neiontových hydrofilních složek sestávajících v podstatě z i) polyoxyethylenových segmentů se stupněm polymerace alespoň 2 nebo ii) oxypropylenových nebo polyoxypropylenových segmentů se stupněm polymerace od 2 do 10, při čemž tento hydrofilní segment nezahrnuje žádnou oxypropylenovou jednotku, pokud není navázán na přilehlé části na každém konci etherovými vazbami, nebo iii) směsi oxyalkylenových jednotek obsahující oxyethylenové a od 1 do 30 oxypropylenových jednotek, při čemž tato směs obsahuje dostatečné množství oxyethylenových jednotek, takže hydrofilní složka má hydrofilnost dostatečně vysokou na to, aby zvýšila hydrofilnost povrchů konvenčních polyesterových syntetických vláken pro uložení činidla uvolňujícího ušpinění na takovém povrchu, uvedené hydrofilní segmenty s výhodou obsahují alespoň 25 % oxyethylenových jednotek a výhodněji, zvláště u složek s 20 až 30 oxypropylenovými jednotkami, alespoň 50 % oxyethylenových jednotek, nebo b) jednu nebo více hydrofóbních složek obsahujících i) oxyalkylen(se 3 atomy uhlíku)tereftalátové segmenty, při čemž, jestliže hydrofóbní segmenty obsahují také oxyethylentereftalát, poměr oxyethylentereftalát:oxyalkylen(se 3 atomy uhlíku)tereftalátové jednotky je 2:1 nebo nižší, ii) alkylenové (se 4 až 6 atomy uhlíku) nebo oxyalkylenové (se 4 až 6 atomy uhlíku) segmenty nebo jejich směsi, iii) poly(vinylester)ové segmenty, s výhodou polyvinylacetátové, se stupněm polymerace alespoň 2, nebo iv) alkyl(s 1 až 4 atomy uhlíku)etherové nebo hydroxyalkyl(se 4 atomy uhlíku)etherové substituenty nebo jejich směsi, při čemž tyto substituenty jsou přítomny ve formě alkyl(s 1 až 4 atomy uhlíku)ether- nebo hydroxyalkyl(se 4 atomy uhlíku)ether-celulózo- vých derivátů nebo jejich směsí, tyto celulózo- vých deriváty jsou

amfifilní, při čemž mají dostatečné množství alkyl(s 1 až 4 atomy uhlíku)etherových a/nebo hydroxyalkyl(se 4 atomy uhlíku)-etherových jednotek pro uložení na konvenční povrchy polyesterových syntetických vláken a zachovávají si dostatečné množství hydroxylů, jakmile jednou přilnou na povrch konvenčního syntetického vlákna, takže se zvýší hydrofilnost povrchu vlákna nebo jde o kombinaci ad a) a ad b).

Polyoxyethylenové segmenty a)ii) mají typický stupeň polymerace od 200, i když se mohou používat vyšší množství, s výhodou od 3 do 150, výhodněji od 6 do 100. Mezi vhodné alkylénové (se 4 až 6 atomy uhlíku) hydrofóbní segmenty patří, ale bez omezení na ně, na konci uzavřená polymerní činidla uvolňující ušpinění, jako je  $\text{MO}_3\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ , kde M znamená atom sodíku a n znamená číslo od 4 do 6, jak je popsáno v USA patentu č. 4 721 580 (Gosselinka), vydaném 26. ledna 1988.

Polymerní činidla uvolňující ušpinění užitečná v předloženém vynálezu zahrnují také celulózové deriváty, jako jsou hydroxyether-celulózové polymery, kopolymerní bloky ethylentereftalátu nebo propylentereftalátu s polyethylenoxid- nebo polypropylenoxid-tereftalátem a podobné. Tato činidla jsou komerčně dostupná a patří mezi ně hydroxyethery celulózy, jako je Methocel (Dow). Celulózová činidla uvolňující ušpinění pro použití podle vynálezu zahrnují také ta činidla, která jsou vybrána ze skupiny sestávající z alkyl(s 1 až 4 atomy uhlíku)- a hydroxyalkyl(se 4 atomy uhlíku)-celulózy, viz USA patent 4 000 093 (Nicola a spol.), vydaný 28. prosince 1976.

Činidla uvolňující ušpinění, vyznačující se polyvinylesterovými hydrofóbními segmenty zahrnují roubované kopolymery polyvinylesteru, např. vinylesterů s 1 až 6 atomy uhlíku, s výhodou polyvinylacetát, roubovaný na polyalkylenoxidových základních skeletech, jako jsou polyethylenoxidové základní skelety. Viz evropská patentová přihláška 0 219 048 (Kud a spol.), publikovaná 22. dubna 1987. Mezi komerčně dostupná činidla uvolňující ušpinění tohoto druhu patří materiál typu Sokalan,

např. Sokalan HP-22, dostupný od BASF (Západní Německo).

Jedním typem výhodného činidla uvolňujícího ušpinění je kopolymer s náhodnými bloky ethyltereftalátu a polyethylenoxid(PEO)tereftalátu. Molekulová hmotnost tohoto polymerního činidla uvolňujícího ušpinění je v rozmezí od 25 000 do 55 000. Viz USA patent 3 959 230 (Hays), vydaný 25. května 1976, a USA patent 3 893 929 (Basadur), vydaný 8. července 1975.

Dalším výhodným polymerním činidlem uvolňujícím ušpinění je polyester s opakujícími se jednotkami ethyltereftalátu obsahující 10 až 15 % hmotn. ethyltereftalátových jednotek spolu s 90 až 80 % hmotn. polyoxyethyltereftalátových jednotek, odvozený od polyoxyethylenglykolu s průměrnou molekulovou hmotností 300 až 5000. Mezi příklady tohoto polymeru patří komerčně dostupný materiál Zelcon 5126 (od DuPont) a Milease T (od ICI). Viz také USA patent 4 702 857 (Gosselink), vydaný 27. října 1987.

Mezi výhodná polymerní činidla uvolňující ušpinění patří sulfonovaný produkt v podstatě lineárního esterového oligomeru obsahující oligomerní esterový základní skelet tereftaloylových a oxyalkylenoxy-opakujících se jednotek a koncových skupin kovalentně připojených k základnímu skeletu. Tato činidla uvolňující ušpinění jsou plně popsána v USA patentu č. 4 968 451 (J. J. Scheibel a E.P.Gosselink), vydaném 6. listopadu 1990. Mezi další vhodná polymerní činidla uvolňující ušpinění patří tereftalátové polyestery z USA patentu č. 4 711 730 (Gosselink a spol.), vydaného 8. prosince 1987, aniontovým koncem ukončené oligomerní estery z USA patentu č. 4 721 580 (Gosselink), vydaného 26. ledna 1988, a blokové polyesterové oligomerní sloučeniny z USA patentu č. 4 702 857 (Gosselink), vydaného 27. října 1987.

Mezi výhodná polymerní činidla uvolňující ušpinění patří také činidla uvolňující ušpinění z USA patentu 4 877 896 (Maldonado a spol.), vydaného 31. října 1989, který popisuje anion-

tové, zvláště sulfoaroylové, na konci uzavřené tereftalátové estery.

Jestliže se používají, činidla uvolňující ušpinění budou obvykle přítomna v množství od 0,01 do 10,0, typicky od 0,1 do 5, s výhodou od 0,2 do 3,0 % hmotn. z hmotnosti detergentních prostředků podle vynálezu.

Ještě jiným výhodným činidlem uvolňujícím ušpinění je oligomer s opakujícími se jednotkami tereftaloylových jednotek, sulfoisotereftaloylových jednotek, oxyethylenoxy- a oxy-1,2-propylenových jednotek. Opakující se jednotky tvoří základní skelet oligomeru a jsou s výhodou ukončeny uzávěry konce modifikovaným isethionátem. Zvláště výhodné činidlo uvolňující ušpinění tohoto typu obsahuje jednu sulfoisofthaloylovou jednotku, 5 tereftaloylových jednotek, oxyethylenoxy- a oxy-1,2-propylenoxy-jednotky v poměru od 1,7 do 1,8 a dvě konec uzavírající jednotky 2-(2-hydroxyethoxy)ethansulfonátu sodného. Uvedené činidlo uvolňující ušpinění obsahuje také od 0,5 do 20 % hmotn. oligomeru, krystalizujícího stabilizátoru, s výhodou vybraného ze skupiny sestávající z xylensulfonátu, kumensulfonátu, toluensulfonátu a jejich směsí.

Potlačovatelé pění: Do prostředků podle předloženého vynálezu lze zahrnout sloučeniny pro snižování nebo potlačování tvorby pěny. Potlačení pěny může být zvláště důležité v tak zvaných "vysokokoncentrovaných čistících postupech" a u praček evropského typu s předním plněním.

Jako potlačovatelé pění se mohou používat rozmanité materiály. Potlačovatelé pění jsou dobře známy odborníkům z oblasti techniky. Viz například Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, třetí vydání, díl 7, strany 430 až 447 (John Wiley & Sons, Inc., 1979). Jedna kategorie zvláště významných potlačovatelů pění zahrnuje monokarboxylové mastné kyseliny a jejich rozpustné soli. Viz USA patent 2 954 347 (Waye St. John), vydaný 27. září 1960. Monokarboxylové mastné kyseliny

a jejich soli používané jako potlačovatelé pění mají typicky uhlovodíkové řetězce s 10 až 24 atomy uhlíku, s výhodou s 12 až 18 atomy uhlíku. Mezi vhodné soli patří soli alkalického kovu, jako jsou sodné, draselné a lithné soli a amonné a alkanolamoniové soli.

Detergentní prostředky podle vynálezu mohou obsahovat také povrchově neaktivní potlačovatele pění. Mezi ně patří například uhlovodíky s vysokou molekulovou hmotností, jako je parafin, estery mastné kyseliny (např. triglyceridy mastné kyseliny), estery jednomocných alkoholů s mastnými kyselinami, alifatické ketony s 18 až 40 atomy uhlíku (např. stearon) atd. Mezi další inhibitory pění patří N-alkylované aminotriaziny, jako jsou tri- až hexa-alkylmelaminy nebo di- až tetra-alkyldiaminchlorotriaziny vytvořené jako produkty reakce chloridu kyseliny kyanurové se dvěma nebo třemi moly primárního nebo sekundárního aminu s 1 až 24 atomy uhlíku, propylenoxid, monostearylfosfáty, jako je fosfátový ester monostearylalkoholu a soli monostearylfosfátů s alkalickým kovem (např. K, Na a Li), a fosfátové estery. Uhlovodíky, jako je parafin a halogenparafin, se mohou používat v kapalně formě. Kapalně uhlovodíky jsou kapalně při teplotě místnosti a atmosferickém tlaku a budou tát v rozmezí od -40 °C do 50 °C s minimální teplotou varu ne menší než 110 °C (za atmosferického tlaku). Je také známo, že se používají voskové uhlovodíky, s výhodou s teplotou tání pod 100 °C. Uhlovodíky představují výhodnou kategorii potlačovatelů pění pro detergentní prostředky. Uhlovodíkové potlačovatele pění lze nalézt např. v USA patentu 4 265 779 Gandolfa a spol., vydaném 5. května 1981. Mezi uhlovodíky tedy patří alifatické, alicyklické, aromatické a heterocyklické nasycené nebo nenasyčené uhlovodíky s 12 až 70 atomy uhlíku. Pojem "parafin", jak je používán v této diskusi o činidlech potlačujících pění, je myšlen tak, že zahrnuje směsi opravdových parafinových a cyklických uhlovodíků.

Jiná výhodná kategorie povrchově neaktivních potlačovatelů pění zahrnuje silikonové potlačovatele pění. Tato kategorie

zahrnuje použití polyorganosiloxanových olejů, jako je polydimethylsiloxan, disperzí nebo emulzí polyorganosiloxanových olejů nebo pryskyřic a kombinací polyorganosiloxanu s částicemi oxidu křemičitého, při čemž polyorganosiloxan je chemicky absorbován nebo napojen na oxid křemičitý. Potlačovatelé pění na bázi silikonu jsou dobře známy v oblasti techniky a jsou popsány například v USA patentu 4 265 779 Gandolfa a spol., vydaném 5. května 1981, a v evropské patentové přihlášce číslo 89307851.9 (Starch M.S.), publikované 7. února 1990.

Další potlačovatelé pění silikonového typu jsou popsány v USA patentu 3 455 839, který se týká prostředků a způsobu odpeňování vodných roztoků zahrnutím malých množství polydimethylsiloxanových kapalin.

Směsi silikonového a silanovaného oxidu křemičitého jsou popsány například v SRN patentové přihlášce DOS 2 124 526. Činidla silikonového typu jako odpěňující činidla a regulátory pění v granulovaných detergentních prostředcích jsou popsána v USA patentech 3 933 672 Bartollota a spol. a 4 652 392 Baginskiho a spol., vydaného 24. března 1987.

Potlačovatel pění na bázi silikonu jako příklad pro použití podle vynálezu činidla regulujícího pění v množství potlačujícím pění sestává v podstatě z:

i) polydimethylsiloxanové kapaliny s viskozitou od 20 do  $1500 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  při 25 °C,

ii) od 5 do 50 dílů na 100 dílů hmotn. siloxanové pryskyřice i) složené z  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  jednotek a  $\text{SiO}_2$  jednotek v poměru  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  jednotek k  $\text{SiO}_2$  jednotkám od 0,6:1 do 1,2:1, a

iii) od 1 do 20 dílů pevného silikagelu na 100 dílů hmotn. složky i).

Ve výhodných silikonových činidlech potlačujících pění používaných podle vynálezu je rozpouštědlo kontinuální fází vyrobenou z kopolymerů polyethylenglykolů nebo polyethyl/polypropylenglykolu nebo jejich směsí (s výhodou) nebo polypropylen-

glykolu. Primární silikonová činidla potlačující pění jsou rozvětvena/zesíťována a s výhodou nejsou lineární.

Pro další ilustraci tohoto bodu - typické kapalně prací detergentní prostředky s regulovaným pění popřípadě obsahují od 0,001 do 1, s výhodou od 0,01 do 0,7 a nejvýhodněji od 0,05 do 0,5 % hmotn. uvedeného silikonového potlačovatele pění, který obsahuje 1) nevodnou emulzi primárního protipěního činidla, které je směsí a) polyorganosiloxanu, b) pryskyřičného siloxanu nebo silikonovou pryskyřici produkující silikonové sloučeniny, c) jemně rozemletého materiálu plnidla a d) katalyzátoru, který podporuje reakci směsi složek a), b) a c) za vzniku silanolátů, 2) alespoň jedno neiontové silikonové povrchově aktivní činidlo a 3) polyethylenglykol nebo kopolymer polyethylen/polypropylenglykol s rozpustností ve vodě za teploty místnosti vyšší než 2 % hmotn. a bez polypropylenglykolu. Podobná množství se mohou používat v granulovaných prostředcích, gelech atd. Viz také USA patenty 4 978 471 (Starch), vydaný 18. prosince 1990, 4 983 316 (Starch), vydaný 8. ledna 1991, 5 288 431 (Huber a spol.), vydaný 22. února 1994, a 4 639 489 a 4 749 740 (Aizawa a spol.), sloupec 1, řádek 46, až sloupec 4, řádek 35.

Silikonová činidla potlačující pění podle vynálezu s výhodou obsahují polyethylenglykol a kopolymer polyethylenglykolu s polypropylenglykolem, všechny tyto složky s průměrnou molekulovou hmotností menší než 1000, s výhodou mezi 100 a 800. Polyethylenglykol a kopolymery polyethylenglykolu s polypropylenglykolem podle vynálezu mají rozpustnost ve vodě za teploty místnosti větší než 2 % hmotn., s výhodou větší než 5 % hmotn.

Výhodným rozpouštědlem podle vynálezu je polyethylenglykol s průměrnou molekulovou hmotností menší než 1000, výhodněji mezi 100 a 800, nejvýhodněji mezi 200 a 400, a kopolymer polyethylenglykolu s polypropylenglykolem, s výhodou PPG 200/PEG 300. Výhodný je hmotnostní poměr polyethylenglykolu ke kopolymeru polyethylenglykolu s polypropylenglykolem mezi 1:1 a 1:10,

nejvýhodněji mezi 1:3 a 1:6.

Výhodná činidla potlačující pění silikonového typu používaná podle vynálezu neobsahují polypropylenglykol, zvláště o molekulové hmotnosti 4000. S výhodou neobsahují také blokové kopolymery ethylenoxidu a propylenoxidu, jako je Pluronic L101.

Další činidla potlačující pění užitečná podle vynálezu obsahují sekundární alkoholy (např. 2-alkyl-alkanoly) a směsi těchto alkoholů se silikonovými oleji, jako jsou silikony popsané v USA patentu 4 798 679, USA patentu 4 075 118 a v evropském patentu 150 872. Mezi sekundární alkoholy patří alkylalkoholy se 6 až 16 atomy uhlíku s řetězcem s 1 až 16 atomy uhlíku. Výhodným alkoholem je 2-butyloktanol, který je dostupný od Condea pod obchodní značkou Isofol 12. Směsi sekundárních alkoholů jsou dostupné pod obchodní značkou Isalchem 123 od firmy Eni-chem. Směsný potlačovatel pění typicky obsahuje směs alkoholu a silikonu v hmotnostním poměru 1:5 až 5:1.

U jakéhokoliv detergentního prostředku použitého v automatické pračce by pění nemělo dosáhnout takového rozsahu, aby pračka přetekla. Potlačovatelé pění, jestliže se používají, jsou s výhodou přítomny v "množství, které potlačuje pění". "Množstvím, které potlačuje pění," se rozumí to, že výrobce prostředku vybere takové množství činidla regulujícího pění, které dostatečně reguluje pění, takže se vyrobí nízkopěnící prací detergentní prostředek pro použití v automatických pračkách.

Prostředky podle vynálezu budou obecně obsahovat od 0 do 5 % hmotn. potlačovatelů pění. Jestliže se používají jako potlačovatelé pění, pak budou monokarboxylové mastné kyseliny a jejich soli typicky přítomny v množstvích až 5 % hmotn. z hmotnosti detergentního prostředku. S výhodou se používá 0,5 až 3 % hmotn. potlačovatele pění typu mastného monokarboxylátu. Potlačovatelé pění typu silikonu se typicky používají v množstvích až 2 % hmotn. z hmotnosti detergentního prostřed-

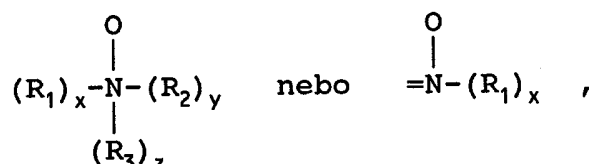
ku, i když se mohou používat vyšší množství. Tento horní limit je praktický vzhledem k minimální ceně a efektivitě nižších množství pro účinnou regulaci pěnění. S výhodou se používá od 0,01 do 1 % hmotn. silikonového potlačovatele pěnění, výhodněji od 0,25 do 0,5 % hmotn. Tato hmotnostní procenta, jak se zde používají, zahrnují jakýkoliv oxid křemičitý, který se může používat v kombinaci s polyorganosiloxanem, stejně jako jakékoliv materiály přísady, které se mohou používat. Monostearylfosfátová činidla potlačující pěnění se obecně používají v množstvích od 0,1 do 2 % hmotn. z hmotnosti prostředku. Potlačovatelé pěnění uhlovodíkového typu se typicky používají v množstvích od 0,01 do 5,0 % hmotn., i když se mohou používat vyšší množství. Potlačovatelé pěnění typu alkoholu se typicky používají v množství 0,2 až 3 % hmotn. z hmotnosti konečných prostředků.

Činidla inhibující přenos barviv: Prostředky podle předloženého vynálezu mohou také obsahovat jeden nebo více materiálů, které jsou účinné pro inhibování přenosu barviv z jedné látky na druhou během procesu čištění. Mezi tato činidla inhibující přenos barviv obecně patří polyvinylpyrrolidonové polymery, polyamin-N-oxidové polymery, kopolymery N-vinylpyrrolidonu a N-vinylimidazolu, ftalocyanin hořčíku, peroxidázy a jejich směsi. Jestliže se používají, pak se tato činidla typicky používají v množství od 0,01 do 10, s výhodou od 0,01 do 5, výhodněji od 0,05 do 2 % hmotn. z hmotnosti prostředku.

Podrobněji - polyamin-N-oxidové polymery výhodné pro použití podle vynálezu obsahují jednotky obecného vzorce  $R-A_x-P$ , v němž P znamená polymerovatelnou jednotku, na kterou může být připojena skupina N-O nebo skupina N-O může tvořit část polymerovatelné jednotky nebo skupina N-O může být připojena na obě jednotky, A znamená jednu z následujících struktur:  $-NC(O)-$ ,  $-C(O)O-$ ,  $-S-$ ,  $-O-$  nebo  $-N=$ , x znamená číslo 0 nebo 1 a R znamená alifatickou, ethoxylovanou alifatickou, aromatickou, heterocyklickou nebo alicyklickou skupinu nebo jakoukoliv jejich kombinaci, na kterou může být připojen atom dusíku skupiny N-O nebo jejíž část může tvořit skupina N-O. Výhodnými polyamin-N-o-

xidy jsou ty, v nichž R znamená heterocyklickou skupinu, jako je pyridin, pyrrol, imidazol, pyrrolidin, piperidin a jejich deriváty.

Skupina N-O může znamenat skupinu následujících obecných vzorců



v nichž  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  a  $\text{R}_3$  znamenají alifatickou, aromatickou, heterocyklickou nebo alicyklickou skupinu nebo jejich kombinace,  $x$ ,  $y$  a  $z$  znamenají číslo 0 nebo 1 a atom dusíku skupiny N-O může být připojen na nebo může tvořit část kterékoliv shora uvedené skupiny. Aminoxidová jednotka polyamin-N-oxidu má  $\text{pK}_a < 10$ , s výhodou  $\text{pK}_a < 7$ , výhodněji  $\text{pK}_a < 6$ .

Může se použít jakýkoliv polymerní základní skelet, pokud vytvořený aminoxidový polymer je rozpustný ve vodě a pokud má vlastnosti inhibující přenos barviv. Mezi příklady vhodných polymerních základních skeletů patří polyvinyl, polyalkyleny, polyestery, polyethery, polyamid, polyimidy, polyakryláty a jejich směsi. Tyto polymery zahrnují náhodné nebo blokové kopolymery, v nichž monomer jednoho typu znamená amin-N-oxid a monomer jiného typu N-oxid. Amin-N-oxidové polymery mají poměr aminu k amin-N-oxidu typicky 10:1 až 1:1 000 000. Počet aminoxidových skupin přítomných v polyaminoxidovém polymeru se však může měnit podle příslušné kopolymerace nebo příslušného stupně N-oxidace. Polyaminoxidy se mohou získávat s téměř jakýmkoliv stupněm polymerace. Průměrná molekulová hmotnost je typicky v rozmezí od 500 do 1 000 000, výhodněji od 1000 do 500 000, nejvýhodněji 5000 až 100 000. Tato výhodná skupina materiálů se označuje jako "PVNO".

Nejvýhodnějším polyamin-N-oxidem užitečným v detergentních prostředcích podle vynálezu je poly(4-vinylpyridin-N-oxid),

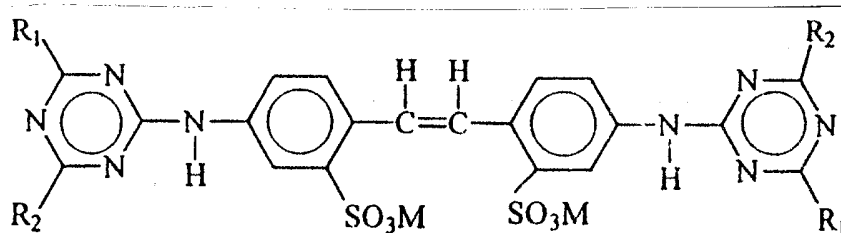
který má průměrnou molekulovou hmotnost 50 000 a poměr aminu k amin-N-oxidu je 1:4.

Kopolymery N-vinylpyrrolidonových a N-vinylimidazolových polymerů (označovaných jako skupina "PVPVI") jsou také výhodné pro použití podle vynálezu. S výhodou má PVPVI průměrnou molekulovou hmotnost v rozmezí od 5000 do 1 000 000, výhodněji od 5000 do 200 000 a nejvýhodněji od 10 000 do 20 000 (Rozmezí průměrné molekulové hmotnosti bylo stanovováno rozptylem světla, jak je popsáno Barthem a spol.: *Chemical Analyses* 113, "Modern Methods of Polymer Characterization"; tato práce je zde zahrnuta jako odkaz.). PVPVI kopolymery mají molární poměr N-vinylimidazolu k N-vinylpyrrolidonu typicky od 1:1 do 0,2:1, výhodněji od 0,8:1 do 0,3:1, nejvýhodněji od 0,6:1 do 0,4:1. Tyto kopolymery jsou buď lineární nebo větvené.

Prostředky podle předloženého vynálezu mohou také používat polyvinylpyrrolidon ("PVP") s průměrnou molekulovou hmotností od 5000 do 400 000, s výhodou od 5000 do 200 000, výhodněji od 5000 do 50 000. PVP jsou známy odborníkům z oblasti techniky detergentů, viz například evropské patentové přihlášky 262 897 a 256 696, zahrnuté zde jako odkazy. Prostředky obsahující PVP mohou obsahovat také polyethylenglykol ("PEG"), který má průměrnou molekulovou hmotnost od 500 do 100 000, s výhodou od 1000 do 10 000. Poměr PEG k PVP (v ppm) v pracích roztocích je od 2:1 do 50:1, výhodněji od 3:1 do 10:1.

Detergentní prostředky podle vynálezu mohou popřípadě obsahovat také od 0,005 do 5 % hmotn. některých typů hydrofilních optických zjasňujících činidel, která mají také účinnost inhibovat přenos barviv. Jestliže jsou používány, pak prostředky podle vynálezu s výhodou obsahují od 0,01 do 1 % hmotn. těchto optických zjasňujících prostředků.

Hydrofilní optická zjasňující činidla užitečná v předloženém vynálezu jsou sloučeniny obecného vzorce



v němž  $R_1$  znamená skupinu, která je vybrána z anilinové skupiny, N-2-bis-hydroxyethylu a NH-2-hydroxyethylu,  $R_2$  znamená skupinu vybranou z N-2-bis-hydroxyethylu, N-2-hydroxyethyl-N-methylaminové, morfolinové a aminové skupiny a atomu chloru a M znamená kation tvořící sůl, jako je sodný nebo draselný.

Jestliže ve shora uvedeném obecném vzorci  $R_1$  znamená anilinovou skupinu,  $R_2$  znamená N-2-bis-hydroxyethyl a M znamená kation, jako je sodný, zjasňující činidlo znamená 4,4'-bis[(4-anilino-6-(N-2-bis-hydroxyethyl)-1,3,5-triazin-2-yl)amino]-2,2'-stilbendisulfonovou kyselinu a její dvojsodnou sůl. Toto speciální zjasňující činidlo je komerčně dostupné pod obchodním názvem Tinopal-UNPA-GX od Ciba-Geigy Corporation. Tinopal-UNPA-GX je výhodným hydrofilním optickým zjasňujícím činidlem, které je užitečné v detergentních prostředcích podle vynálezu.

Jestliže ve shora uvedeném obecném vzorci  $R_1$  znamená anilinovou skupinu,  $R_2$  znamená N-2-hydroxyethyl-N-2-methylaminovou skupinu a M znamená kation, jako je sodný, zjasňující činidlo znamená dvojsodnou sůl 4,4'-bis[(4-anilino-6-(N-2-hydroxyethyl-N-methylamino)-1,3,5-triazin-2-yl)amino]-2,2'-stilbendisulfonové kyseliny. Toto zjasňující činidlo je komerčně prodáváno pod obchodním názvem Tinopal 5BM-GX od Ciba-Geigy Corporation.

Jestliže ve shora uvedeném obecném vzorci  $R_1$  znamená anilinovou skupinu,  $R_2$  znamená morfolinovou skupinu a M znamená kation, jako je sodný, zjasňující činidlo znamená sodnou sůl 4,4'-bis[(4-anilino-6-morfolino-1,3,5-triazin-2-yl)amino]-2,2'-stilbendisulfonové kyseliny. Toto zjasňující činidlo je komerčně prodáváno pod obchodním názvem Tinopal AMS-GX od Ciba-Geigy Corporation.

Specifická optická zjasňující činidla vybraná pro použití podle předloženého vynálezu, poskytují zvláště účinné provedení inhibice přenosu barviv, jestliže se používají v kombinaci se shora popsanými vybranými polymerními činidly inhibujícími přenos barviv. Kombinace těchto vybraných polymerních materiálů (např. PVNO a/nebo PVPVI) s vybranými optickými zjasňujícími činidly (např. Tinopal UNPA-GX, Tinopal 5BM-GX a/nebo Tinopal 30 AMS-GX) poskytuje významně lepší inhibici přenosu barviv ve vodných pracích roztocích než kterákoliv z těchto dvou složek detergentního prostředku, jestliže se používá samotná. Bez ohledu na teorii se předpokládá, že tato zjasňující činidla fungují tak proto, že mají vysokou afinitu k látkám v pracím roztoku a tedy se relativně rychle na tyto látky ukládají. Rozsah, ve kterém se zjasňující činidla ukládají na látky v pracím roztoku, může být definován parametrem, který se nazývá "koeficient vyčerpání". Koeficient vyčerpání je obecně poměr a) zjasňujícího materiálu, který je uložen na látce, k b) počátečnímu množství zjasňujícího činidla v práci kapalině. Zjasňující činidla s relativně vysokými koeficienty vyčerpání jsou nejvhodnější pro inhibování přenosu barviv v souvislosti s předloženým vynálezem.

Ovšem, že je třeba vzít v úvahu, že v předložených prostředcích se mohou použít sloučeniny typu konvenčních optických zjasňujících činidel, aby se dosáhly konvenční "zjasňující" účinky, spíše než skutečný účinek inhibice přenosu barviv. Toto použití je konvenční a je dobře známo těm, kteří připravují složení detergentního prostředku.

Další složky přísad: Detergentní prostředek může obsahovat také stabilizátory enzymů, zjasňující činidla, polymerní dispergační činidla (tj. polyakryláty), nosiče, hydrotropní činidla, zesilovače pění, činidla pomáhající při zpracování, barviva nebo pigmenty a parfémy.

Příklady provedení vynálezu

## Příklad 1

Suchý sacharidový prášek s dextrosovým ekvivalentem 62 a vlhkostí 2,6 % hmotn. a zeolit X obsahující 16 % hmotn. parfému se přidají v poměru 1:1 do 12-válcového dvoušnekového vytlačovacího lisu (TSE) Werner & Pfleiderer<sup>TM</sup> bez utažených základových desek. Teplota válců 1 až 4 TSE se udržuje na 80 °C, válců 5 a 6 na 90 °C, válců 7 a 8 na 130 °C, válců 9 a 10 na 135 °C a válců 11 a 12 na 130 °C. Práškovany sacharid se na válcích 1 až 10 převede do roztaveného stavu. Nadbytek vlhkosti se odstraní na válcích 5 a 8 ve vakuu při tlaku 670 Pa. Zeolit naplněný parfémem se přidá na válec 11 a okamžitě se smíchá s roztaveným sacharidem před opuštěním TSE při teplotě vycházejícího produktu 145 °C a rychlosti 500 g/minutu. Produkt se ochladí na teplotu místnosti. Vytvoří se tak pevná látka. Tato pevná látka se rozele v mlýnu Fitz Mill<sup>TM</sup> (dostupný od Fitzpatrick Company) a rozdělí se prosetím podle velikosti. Vyrobené částice mají nečekaně vynikající vlastnosti, pokud jde o stabilitu a provedení.

## Příklad 2

V tomto příkladu se 82% (hmotn.) pevný sacharidový materiál (s dextrosovým ekvivalentem 62) a doplněný vodou vysuší tak, že vznikne pevný sacharidový sklovitý materiál v Luna<sup>TM</sup> Wiped Film Evaporator (WFE). Roztavený sacharid s dextrosovým ekvivalentem 62 a vlhkostí 2,0 % hmotn. a zeolit X obsahující 16 % hmotn. parfému se přidají v poměru 1:1 do 12-válcového dvoušnekového vytlačovacího lisu (TSE) Werner & Pfleiderer<sup>TM</sup> ZSK 30 bez utažených základových desek. Teplota válců 1 až 4 TSE se udržuje na 80 °C, válců 5 a 6 na 90 °C, válců 7 a 8 na 130 °C, válců 9 a 10 na 135 °C a válců 11 a 12 na 130 °C. Roztavený sacharid se přivádí na válec 7 TSE při teplotě 160 °C. Zeolit naplněný parfémem se přidá na válec 11 a okamžitě se smíchá s roztaveným sacharidem před opuštěním TSE při teplotě vycházejí-

cího produktu 150 °C a rychlosti 500 g/minutu. Produkt se ochladí za teplotu místnosti. Vytvoří se tak pevná látka. Tato pevná látka se rozemele v mlýnu Fitz Mill™ (dostupný od Fitzpatrick Company) a rozdělí se prosetím podle velikosti. Vyrobené částice mají nečekaně vynikající vlastnosti, pokud jde o stabilitu a provedení.

### Příklad 3

V tomto příkladu se postupuje stejným způsobem jako v příkladu 1 až na to, že v materiál, který opouští TSE, je veden na chladicí válec drtiče vloček, takže se vytvoří tvarované vločky, které mají nízkou lepidivost. Tyto vločky se rozemelou v mlýnu Fitz Mill™ (dostupný od Fitzpatrick Company) a rozdělí se prosetím podle velikosti. Vyrobené částice mají nečekaně vynikající vlastnosti, pokud jde o stabilitu a provedení.

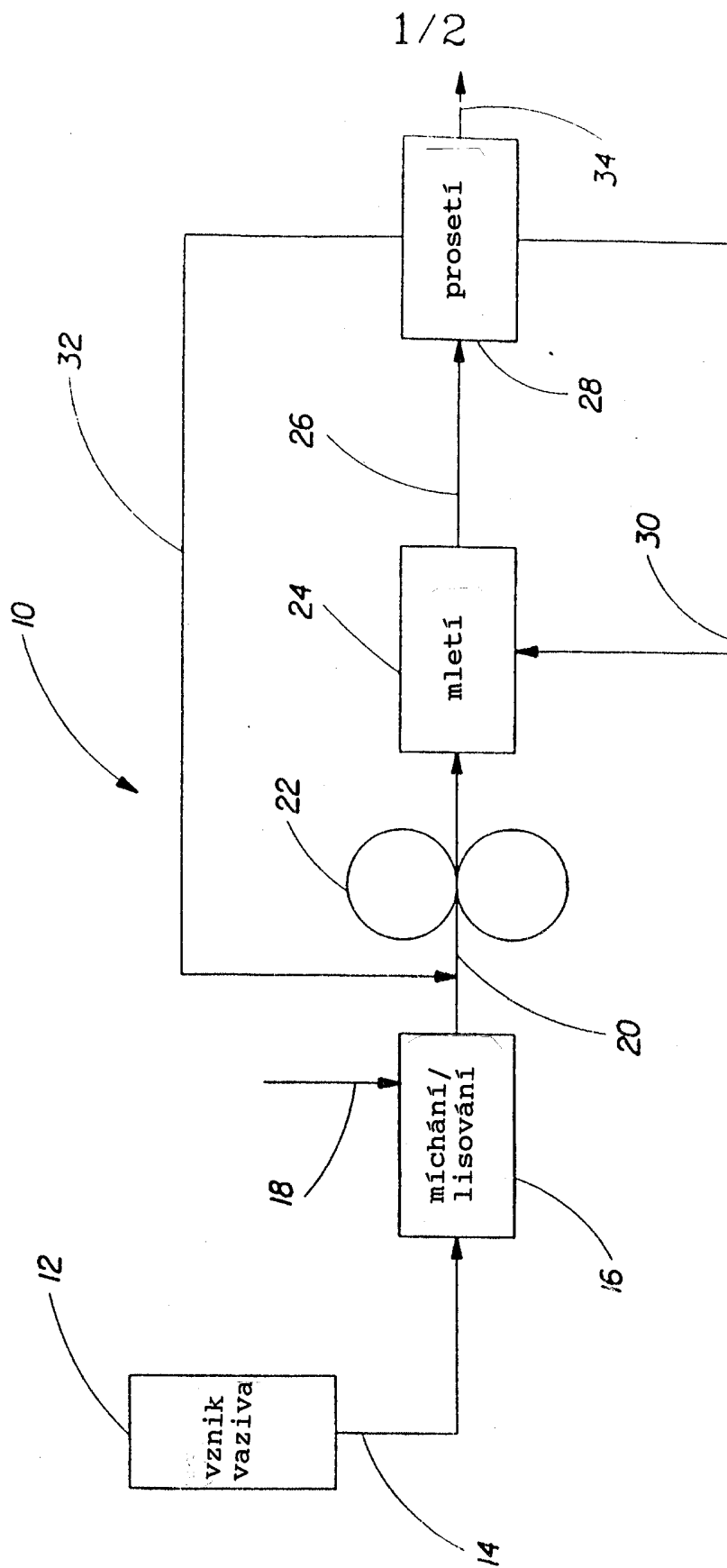
Po tomto podrobném popisu vynálezu bude odborníkům z oblasti techniky zřejmé, že lze udělat různé změny, aniž by tím došlo k odchýlení se od rozsahu tohoto vynálezu. Tento vynález není myšlen tak, že by byl omezen popisem tohoto spisu.

P A T E N T O V É      N Á R O K Y

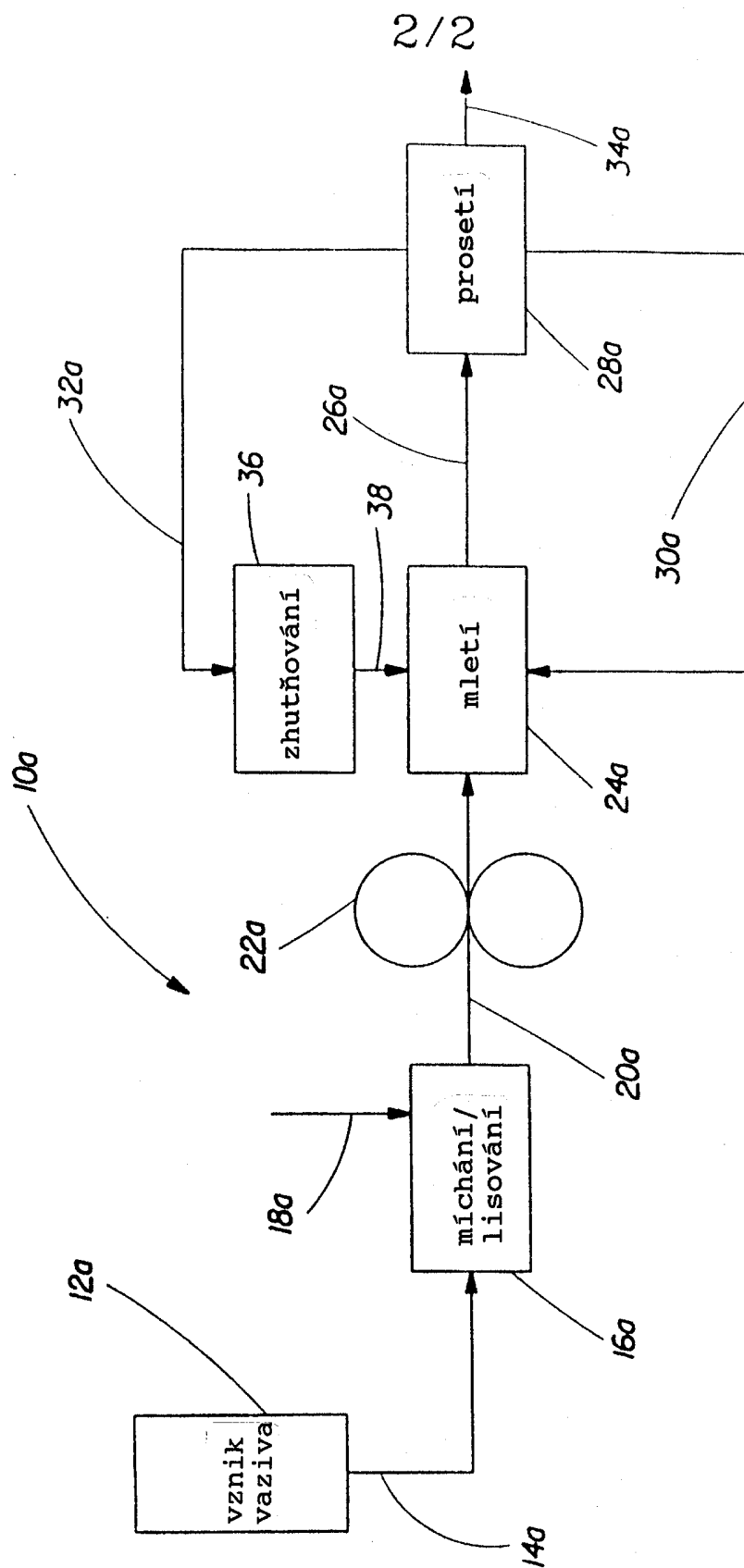
1. Způsob výroby sypkého aditivního prostředku pro praní, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje stupně:
  - a) vložení materiálu, který tvoří tobolky, a porézních částic nosiče do mixéru, při čemž porézní částice nosiče mají na sobě adsorbován parfém,
  - b) míchání uvedených porézních částic nosiče a materiálu, který tvoří tobolku, tak, aby vznikly aglomeráty, které obsahují porézní částice nosiče obklopené materiálem, který tvoří tobolky,
  - c) ochlazení těchto aglomerátů a
  - d) rozemletí těchto aglomerátů, za vzniku částic, které mají předem stanovenou velikost částic, pro přidání do detergentního prostředku, takže se vytvoří sypký aditivní prostředek pro praní.
2. Způsob výroby podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že doba pobytu porézních částic nosiče a materiálu, který tvoří tobolky, v mixéru je od 0,05 do 10 minut.
3. Způsob výroby podle nároků 1 až 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje stupeň udržování teploty mixéru na 100 až 200 °C.
4. Způsob výroby podle nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje stupeň udržování teploty mixéru na 20 až 100 °C.
5. Způsob výroby podle nároku 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že stupeň chlazení je ukončen po 1 až 120 vteřinách.
6. Způsob výroby podle nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje stupeň snížení tlaku v mixéru na 13,3 kPa až 0,1 MPa.

7. Způsob výroby podle nároku 1 až 6, v y z n a č u j í - c í s e t í m, že dále obsahuje stupeň dělení uvede- ných částic na částice s podměrnou velikostí a na částice s nadměrnou velikostí, při čemž částice s podměrnou veli- kostí mají střední velikost částic menší než 150  $\mu\text{m}$  a čás- tice s nadměrnou velikostí mají střední velikost částic alespoň 1100  $\mu\text{m}$ .
8. Způsob výroby podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že dále obsahuje stupeň recyklování částic s podměrnou velikostí zpět ve stupni chlazení a recyklo- vání nadměrných částic zpět ve stupni mletí.
9. Způsob výroby podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že dále obsahuje stupeň zhutňování částic s podměrnou velikostí za vzniku zhutnělých částic, které se pak recyklují zpět ve stupni mletí.
10. Způsob výroby sypkého aditivního prostředku pro praní, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje stupně:
  - a) vložení sacharidového materiálu a porézních částic no- siče do vytlačovacího lisu, při čemž částice porézního no- siče mají na sobě adsorbován parfém,
  - b) vylisování porézních částic nosiče a sacharidového ma- teriálu tak, aby vznikl výlisek, který obsahuje porézní částice nosiče obklopené sacharidovým materiálem,
  - c) ochlazení tohoto výlisku a
  - f) rozemletí tohoto výlisku na částice, takže se vytvoří sypký aditivní prostředek pro praní.

Zastupuje:



Obr. 1



Obr. 2