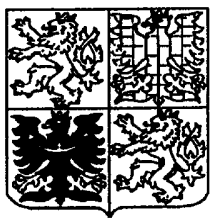
ČESKÁ REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 23.12.93

(32) 11.01.93, 13.01.93

(31) 93/93300147, 93/93300180

(33) EP, EP

(40) 13.03.96

(21) 1781-95

(13) A3

6(51)

C 11 D 3/50
C 11 D 17/00
C 11 D 17/06

(71) QUEST INTERNATIONAL B.V., Naarden, NL;

(72) Behan John Martin, Kent, GB;
Birch Richard Arthur, Kent, GB;
Leake John, Cheshire, GB;
Ness Jeremy Nicholas, Kent, GB;
Nock Anthony, Warrington, GB;
Perring Keith Douglas, Warrington, GB;
Perring Keith Douglas, Kent, GB;

(54) Parfemovaný volně sypný koncentrovaný prací prostředek a systém parfému na nosiči

(57) Vynález se týká parfémovaných, volně sypkých, koncentrovaných pracích prostředků (koncentrátů), majících poměr celkových pevných složek a celkových kapalných složek menší než 30:1, v nichž je parfém absorbovaný do částic nosiče, který uvolňuje nejméně 60 hmotnostních % parfému v " testu uvolňování parfému " a který je inertní, jak je definováno podle " testu stability parfému ". Vynález se rovněž týká systémů parfému na nosiči, určených k parfemaci volně sypkých, koncentrovaných pracích prášků. Částice jsou s výhodou anorganické a mají obsah parfému rovný nejméně 25 hmotnostním %.

PV 1781-95

Parfémovaný volně sypký koncentrovaný prací prostředek a systém parfému na nosiči

č.j. 18071/95
DOŠLO 19. XII 95
ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ
PŘÍL.

Oblast techniky

Vynález se týká parfémovaných pracích prášků a systémů parfému na nosiči pro začlenění do pracích prášků.

Dosavadní stav techniky

Prací prášky používají rozpětí široké škály složek. Tradiční (nebo "obyčejné" výrobky jsou typizovány úrovní detergentní povrchově aktivní látky v rozmezí 8 % a 20 % celkové hmotnosti a obvykleji 10 až 15 %. Povrchově aktivní látky mohou být aniontové, neiontové, kationtové, zwitteriontové (o charakteru obojetného iontu) nebo amfoterní povahy a komerční výrobky mohou obsahovat všechny třídy povrchově aktivních látek, ale převažující formou je obecně aniontová (tj. aniontové povrchově aktivní látky typicky činí 50 % či více z celkových povrchově aktivních látek). Typické detergentní povrchově aktivní látky jsou podrobně popsány v knize "Surfactant Surface Agents and Detergents", dílu II, autorů Schwartze, Perryho a Birtche, vydavatelství Interscience Publishers (1958). Zbytek pracího prostředku obecně obsahuje buildery (látky, zvyšující prací schopnost a zabraňující inkrustaci), plniva, zvlhčovadla, činidla k odstraňování nečistot, k rozptýlení nečistot a k zabránění opětného usazování nečistot a jiné volitelné doplňující přísady, jako jsou látky napomáhající zpracování, optické zjasňovače, barviva, látky kontrolující pěnivost, protikorozní činidla, parfémy, látky kontrolující pH, enzymy, stabilizátory, bělicí činidla a jejich aktivátory. Hladina pevných složek je u normálního pracího prostředku vysoká, obvykle nad 75 %, často nad 85 %. Množství parfému v takových přípravcích je obecně v rozmezí 0,05 až 0,4 %, obvykleji pak 0,1 až 0,3 %, a poměr pevných složek vůči organickým kapalným složkám je obvykle v běžném pracím prostředku nejméně 30:1 a v praxi může být podstatně vyšší, například nejméně 150:1 a až do 500:1.

Koncentrované a superkoncentrované prací prášky (pro účely tohoto popisu dále uváděné jako "koncentráty") představují poměrně nové výrobní odvětví, které celosvětově získává vzrůstající komerční důležitost. Tyto koncentrované produkty mají poměrně odlišné složení než dříve popisované prostředky.

Celková hladina detergentních povrchově aktivních látek v koncentrátech obecně leží v rozmezí 15 až 60 % hmotnosti prášku, obvykleji pak mezi 20 a 40 %. Kromě rozdílné hladiny povrchově aktivních látek se další hlavní rozdíl týká hladiny nízko funkčních materiálů, jako jsou plniva. V koncentrátech je například hladina sulfátu sodného zřídka vyšší než 6 % nebo i než 2 % hmotnosti, zatímco v normálních práškách je obvykle 20 až 30 %. Složení aktivních látek může být podobné jako u normálních produktů, tj. především aniontové, ne však výhradně a s výhodou mohou být použity například vysoké podíly neiontových látek. Použití vyšších podílů neiontových povrchově aktivních látek je zaznamenáváno jako významný trend v průmyslu detergentních látek, přinejmenším v Evropě, jak uvádějí Smulders a Krings (Chemistry and Industry, March 1990, str. 160-163). Příklady práškových pracích přípravků s vysokými hladinami neiontových látek jsou uvedeny v EP 228011, EP 425277 a v EP 120492. Mnoho neiontových povrchově aktivních látek je při teplotách okolí kapalných. Ještě dalším rozdílem mezi "obyčejnými" prostředky a koncentráty je skutečnost, že procentní množství parfému, začleněného do koncentrátů, má sklon být vyšší než procentní množství pro použití obyčejného prášku a činí obecně více než 0,1 % hmotnosti, normálně v rozmezí 0,4 až 2,5 % hmotnosti prášku a typičtěji 0,5 až 1,5 %.

Koncentrát tedy může být definován pro potřeby předkládaného popisu jako obsahující nejméně 15 % (a s výhodou nejméně 20 %) (hmotnost/hmotnost, dále hmotnostních %) celkových povrchově aktivních látek a nejméně 0,1 hmotnostních % parfému, s výhodou pak nejméně 0,4 hmotnostních % . Důsledkem těchto rozdílů mezi obyčejnými prostředky a koncentráty je to, že poměr celkových pevných látek a celkových organických kapalných složek může být u některých koncentrátů menší než 30:1, nebo i menší než 10:1 a mohou vznikat problémy při výrobě a skladování výrobku, působené "lepkavostí" a tvorbou žmolků.

Zejména u koncentrátů, v nichž jsou začleněny poměrně vysoké hladiny kapalných, neiontových povrchově aktivních látek, mohou vznikat nahloučením částic problémy s jejich zpracováním, s obtížemi v manipulaci při jejich výrobě a s možností vytváření rozsáhlých konglomerátů prášku, které jsou nepřijatelné pro konečného uživatele výrobku. I po optimalizaci práškového přípravku může být zjištěno, že přidání dalších kapalných složek jako jsou parfémy do těchto systémů bude aktivovat sklon ke kohezi částic a jejich shlukování, zvláště pokud se parfém dodatečně dávkuje do základního prášku a pokud se začleňují vysoké hladiny parfému.

Literatura, týkající se dosavadního stavu techniky, poskytuje mnoho případů, kde jsou parfémy dodávány prostřednictvím pevného nosiče, který může mít povahu buď organickou nebo anorganickou, nebo obojí.

GB 2066839 předkládá prací prášky, obsahující parfém, absorbovaný do porézního nosiče v množství 10 až 65 % hmotnosti. Nosičem je sorbent s širokou plochou povrchu, zvolený z mnoha různých substrátů, jako jsou polyakryláty, polyvinylchlorid, močovino-formaldehydové pryskyřice, polystyren, hydratovaný oxid křemičitý, oxid titaničitý, oxid hlinitý nebo jejich směsi. Prvním úkolem zde uváděného vynálezu je snížit ztráty parfému prostřednictvím vypařování a chemických změn během skladování parfémovaných práškových výrobků.

GB 1306924 popisuje částice parfému ve formě volně sypkého prášku, připravené z parfému a oxidu křemičitého ve formě částic, či konkrétněji ze směsi jemně děleného oxidu křemičitého a adsorbentu silikagelu. Množství vonné složky, přenášené těmito částicemi, může představovat až 70%. Výroba je ekonomická a zahrnuje prosté smísení parfémového oleje s křemičitými oxidy a následné prosetí. Uvedeny jsou příklady parfémovaných částic, vhodných pro použití v talkových práškách, čistících práškách, deodorantech, toaletních tyčinkách, koupelových solích a zásypech na nohy. Žádný objev nebyl učiněn ohledně použití pracích prášků, a nic nebylo zjištěno pokud se jedná o stabilitu parfému v koncentrátech a stejně nebyly zjišťovány ani specifické fyzikální vlastnosti, jako je hydrofilní charakter nebo objemová hustota.

US 4209417 předkládá použití parfémových částic, připravených za použití vodou rozpustného polymeru spolu s emulgačním činidlem. Zatížení parfémem může být u těchto částic vysoké (30 až 70 %), ale výrobní postup zahrnuje vysušení velkých objemů vodných disperzí, s nepříznivými důsledky pro množství materiálu, zpracovávané v daném čase a ekonomiku. Parfém musí být navíc rozpustný ve vodě. Poznatky GB 2090278 jsou podobné, kromě toho, že parfémovaná částice obsahuje vodu, je však zachována jako volně sypká tím, že je do ní zahrnut nadbytek práškovitého hydratovatelného materiálu, jako jsou bezvodé sole alkalických kovů. Maximální možné zatížení parfémem je tedy významně sníženo.

Systémy parfému na nosiči pro prací prostředky, jako byly uvedeny v EP 334666, jsou určeny k účinnému přenášení parfému na tkaniny použitím k tkaninám přilnavých (substantivních) nosičů, jako jsou vybrané pevné neiontové nebo kationtové povrchově aktivní látky. Úprava zahrnuje smísení složek tavením a následné nástřikové zchlazení a výsledné zatížení parfémem bývá nízké (25 hmotnostních % či méně). Podobně zacílené předávání parfému je zajišťováno mikrokapslemi, popsanými v EP 376385, u nichž je komplexní koacervát, připravený z parfému a polykationtových a polyaniontových materiálů, pokrytý vodou nerozpustným kationtovým změkčovadlem tkanin, který usnadňuje uvolňování parfému do tkaniny. V obou těchto vynálezech je výrobní cena poměrně vysoká a výroba zahrnuje poměrně složité kroky úpravy.

GB 2140820 a GB 2141730 popisují systémy parfému na nosiči, založené na zeolitech nebo jílech, s volitelným překrytím činidlem adhezivním (přilnavým) ke tkaninám, u nichž je zatížení parfémem nízké (10 % či méně). Nosičové systémy jsou určeny k předávání parfému na tkaniny prostřednictvím zeolitu nebo jílu, u nichž je pravěpodobný styk s tkaninou a rozptýlení na tkaninu během praní a jsou také dostatečně hydrofobní k udržení dostatečného množství parfému i v pracím roztoku.

EP 332259 a EP 332260 upřesňují použití křemičitých nosičů parfémů v

pracích práškách a změkčovadlech tkanin. Oxidy křemičité zahrnují širokou škálu typů, o velikosti částic od 0,001 mikrometru (kouřový oxid křemičitý) do 15 mikrometrů (silikagel) s plochou povrchu 100 - 800 m^2/g. Oxidem křemičitým, upřednostňovaným pro prací prášky, je kouřový typ s částicemi o velikosti v rozmezí 0,007 mikronu až 0,025 mikronu, i když použít lze i silikagely, u nichž je upřednostňovanou velikostí částic 1 až 8 mikronů. Tyto křemičité nosiče jsou optimalizovány pro použití v detergentních prostředcích, zajišťujících parfém v rozsahu 0,01 až 0,5 % a v nichž parfém zahrnuje složky, které potřebují ochranu proti bělícím činidlům, přítomným v pracím prostředku. Prací prostředky obsahují s výhodou 10 až 25 % čistících povrchově aktivních látek. Uvedené příklady mají mnoho povrchově aktivních látek aniontového typu a mají vysoký poměr pevných látek vůči organickým kapalinám. V EP 332259 je stanoveno, že "kromě oddělování a chránění parfému vůči bělícímu činidlu se předpokládá, že se částice oxidu křemičitého usazují v tkaninách a zvyšují přenos parfému do tkanin".

Podstata vynálezu

Účelem tohoto vynálezu je poskytnout způsob zavedení parfémů v částicové formě do koncentrátů, tak, aby přídavkem parfému nebyla nepříznivě ovlivňována sypkost pracího prostředku. Jiným účelem vynálezu je poskytnout systémy parfému na nosiči pro začlenění do koncentrátů, v nichž si parfémy udržují svou nedotčenost a které mohou uvolňovat v zásadě všechnu jejich vůni do prací tekutiny během obvyklého praní.

V jednom aspektu vynález poskytuje parfémované, volně sypké koncentrované prací prášky (koncentráty), mající poměr celkových pevných složek a celkových kapalných složek menší než 30:1 a obsahující nejméně 0,1 hmotnostních % parfému, v nichž je parfém absorbován do nosičových částic, uvolňujících nejméně 60 hmotnostních % parfému v "testu uvolňování parfému", který je zde dále popsán.

V jiném aspektu vynález poskytuje systémy parfému na nosiči, kde částice

nosiče uvolňují nejméně 60 hmotnostních % parfému v "testu uvolňování parfému", popsaném níže, a jsou inertní podle stanovení v "testu stability parfému", který je zde níže popsán.

Pro účely tohoto vynálezu je koncentrovaný prací prášek (neboli "koncentrát") definován jako detergentní prášek, obsahující:

- nejméně 15 hmotnostních %, s výhodou nejméně 20 hmotnostních % , lépe mezi 20 a 60 hmotnostních % detergentních povrchově aktivních látek (pro zkrácení zde uváděných jako "povrchově aktivní látky").

- méně než 10 hmotnostních % , s výhodou méně než 6 hmotnostních % a lépe méně než 2 hmotnostních % plnidel, jako je sulfát sodný.

Dále mají koncentráty s výhodou objemovou hustotu nejméně 600 g/l.

Konečně koncentráty obecně obsahují další složky, jako buildery (fosfáty jako tripolyfosfát, zeolity nebo NTA), činidla k rozptýlení (suspendování) nečistot a k zabránění jejich opětovnému usazení, enzymy, optické zjasňovače, látky napomáhající zpracování, barviva, činidla omezující pěnivost, protikorozní činidla, činidla kontrolující pH, stabilizátory. Bělící detergenty obsahují rovněž bělící činidla a jejich aktivátory.

Vynález se zejména týká koncentrátů, v nichž je zásadní podíl povrchově aktivních látek, tj. 35 hmotnostních % nebo více, tekutý při teplotě okolí. V tomto ohledu by mělo být zmíněno, že v mnoha případech je konkrétní povrchově aktivní látka ve skutečnosti směsí chemicky blízce příbuzných, ale poněkud odlišných látek, např. směsí polymerů o různém stupni polymerace. Proto takové produkty nemají ostrý bod tání. Pro účely tohoto vynálezu je povrchově aktivní látka považována za kapalnou, pokud při teplotě 25°C a vyšší obsahuje nejvýše 50 % pevných látek.

Podle této definice je velká většina aniontových, kationtových, zwitteriontových a amfoterních povrchově aktivních látek pevnými látkami, a látkami, spadajícími do kategorie kapalin, jsou především neiontové povrchově aktivní látky, i když mnoho jiných neiontových povrchově aktivních látek jsou pevné látky.

Vynález se konkrétně týká koncentrátů, jejichž podstatná část povrchově aktivní látky je neiontového typu. V jednom ztělesnění se týká koncentrátů, obsahujících hlavně neiontové a aniontové povrchově aktivní látky s poměrem těchto složek nejméně rovným 3:2 a v nichž je nejméně 35 hmotnostních % celkového množství povrchově aktivních látek kapalných. Tedy v těchto koncentrátech je obecně nejméně 60 hmotnostních % neiontových povrchově aktivních látek kapalných. Jiné ztělesnění se týká koncentrátů, v nichž jsou všechny povrchově aktivní látky neiontové, a z nich nejméně 35 hmotnostních % je kapalných.

Koncentráty podle vynálezu obsahují systém parfému na nosiči podle vynálezu v množství, poskytujícím nejméně 0,1 hmotnostních % (vzhledem k lkovému koncentrátu) parfému v koncentrátu, lépe 0,4 až 2,5 % parfému a ještě lépe 0,5 - 1,5 hmotnostních koncentrátu. Aktuální množství systému parfému na nosiči, které má být přidáno, tedy rovněž závisí na obsahu parfému v systému parfému na nosiči, jak je popsán níže.

Tak, jak je zde používán, označuje výraz "parfém" v zásadě vodou nerozpustné složení látky, sestávající z jedné nebo více parfémových složek, podle volby smísených s vhodným rozpouštědlem nebo ředidlem, které se používá k přenášení požadované vůně do detergentního prostředku, do něhož se přidává a/nebo do prací tekutiny, na kůži, do vlasů nebo do tkaniny.

Parfémovými složkami jsou takové součásti tvořící parfém, které se do něho přidávají pouze nebo prvotně pro svůj čichový přínos. Parfémovými složkami mohou být přírodní produkty jako extrakty, esenciální oleje, výtažky v

absolutním alkoholu, pryskyřičné látky, pryskyřice, voskovité výtažky z květů, ale také synthetické látky, jako jsou uhlovodíky, alkoholy, aldehydy, ketony, ethery, kyseliny, estery, acetály, ketaly, nitrily a podobně, včetně nasycených a nenasycených sloučenin, alifatických, karbocyklických a heterocyklických sloučenin. Takové parfémové složky jsou uvedeny například v knihách S. Arctandera "Perfume and Flavor Chemicals (Montclair, N.J., 1969) a "Perfume and Flavor Materials of Natural Origin (Elizabeth, N.J., 1960) a v knize "Flavor and Fragrance Materials - 1991", Allured Publishing Co. Wheaton, Ill., USA).

Příkladem parfémových složek jsou: geraniol, geranylacetát, linalol, linalylacetát, tetrahydrolinalol, citronellol, citronellylacetát, dihydromyrcenol, dihydromyrcenylacetát, tetrahydromyrcenol, terpineol, terpinylacetát, nopol, nopylacetát, 2-fenylethanol, 2-fenylethylacetát, benzylalkohol, benzylacetát, benzylsalicylát, styrallylacetát, benzylbenzoát, amylsalicylát, dimethylbenzylkarbinol, trichloromethylfenylkarbinylacetát, p-tert-butylcyklohexylacetát, isononylacetát, vetiverylacetát, vetiverol, α-hexylcinnamaldehyd, 2-methyl-3-(p-tert-butylfenyl)propanal, 2-methyl-3-(p-isopropylfenyl)propanal, 3- (p-tert--butylfenyl)propanal, tricyklodecenylacetát, tricyklodecenylpropionát, 4-(4-hydroxy-4-methylpentyl)-3-cyklohexenkarbaldehyd, 4-(4-methyl-3-pentenyl)--3-cyklohexenkarbaldehyd, 4-acetoxy-3-pentyltetrahydropyran, 3-karboxymethyl--2-pentylcyklopentan, 2-n-heptylcyklopentanon, 3-methyl-2-pentyl--2-cyklopentenon, n-dekanal, n-dodekanal, 9-decenol-1, fenoxyethylisobutyrát, dimethylacetál fenylacetaldehydu, diethylacetál fenylacetaldehydu, geranylnitril, citronellylnitril, cedrylacetát, 3-isocymphylcyklohexanol, cedrylmethylether, isolongifolanon, aubepinnitril, aubepin, heliotropin, kumarin, eugenol, vanillin, difenyloxid, hydroxycitronellal, ionony, methylionony, isomethylionony, irony, cis-3-hexenol a jeho estery; indanové, tetralinové, isochromanové pižmové makrocyklické ketony; makrolaktonový pižmový ethylenbrassylát, aromatické nitropižmové vůně.

Vhodnými rozpouštědly a ředidly parfémů, jak byly zmíněny výše, jsou například diethylftalát, triethylcitrát, ethanol, isopropanol, dipropylenglykol a pod.

Systémy parfému na nosiči (zde pro stručnost uváděné jako "systémy POC") podle vynálezu zahrnují parfém jak byl definován výše a inertní nosič ve formě částic. Inertnost nosiče se testuje s testovacím parfémem jak je popsán níže v "testu stability parfému". Pro účely tohoto vynálezu je nosič považován za inertní, pokud každá složka v testovacím parfému 1 níže uvedené Tabulky 1 utrpí nejvýše 5 % poškození (degradaci) za testovaných podmínek.

Také systémy POC mohou snadno uvolňovat zásadní podíl svého obsahu parfému při ponoření do pracího roztoku. Tato schopnost vyžaduje, aby byl nosič dostatečně hydrofobní a příhodnost nosiče může být stanovena v "testu uvolňování parfému", který je popsán níže. Pro účely tohoto vynálezu je nosič považován za vyhovující testu, pokud je v podmínkách testu uvolněno nejméně 60 % testovacího parfému 2 níže uvedené Tabulky 2.

Systémy POC zahrnují s výhodou nejméně 25 hmotnostních % parfému, lépe alespoň 40 % a nejlépe alespoň 70 hmotnostních %. Systém POC by měl však zůstat volně sypký.

Částice inertního nosiče mají s výhodou střední průměr v rozmezí 5-50 mikrometrů, lépe v rozmezí 10-50 mikrometrů, ještě lépe v rozmezí 15-50 mikrometrů a nejlépe v rozmezí 20-50 mikrometrů. Přednostně by také měly mít plochu povrchu v rozmezí 100-450 m^2/g, lépe v rozmezí 100-350 m^2/g a nejlépe v rozmezí 100-300 m^2/g. S výhodou se používá anorganického nosiče, jako je oxid křemičitý, zeolit nebo jíl. Typicky jsou částicemi nosiče amorfním oxidem křemičitým.

Kromě systému POC mohou koncentráty podle vynálezu obsahovat až do 20 hmotnostních % celkového množství parfému a s výhodou ne více než 10 %, ve mikroenkapsulované (mikroopouzdřené) formě (např. jako nástřikově sušené škrobové enkapsuláty).

Systémy POC se s výhodou připravují smísením parfému s částicemi nosiče.

Smísení parfému a nosiče se může provádět mnoha různými cestami, které jsou známé odborníkovi v oboru, například sprejovým nástřikem parfému na částice v otáčejícím se bubnu nebo umístěné na dopravním pásu. Příklad vhodného postupu, který však není omezující, zahrnuje použití Tatham-Fobergova mixeru při nízké rychlosti a krátké době použití. Vybavení zahrnuje dvojitý bubnový zásobník s uspořádáním dvojitého otočného hřídele. Na každý hřídel je připevněna sada pečlivě profilovaných lopatek, umístěných pod specifickými úhly. Dávka prášku se fluidizuje otáčením lopatek a sprejově se na ni nanáší parfémový olej. Míchání pokračuje, dokud není nanesení parfému dokončeno. Hmota parfémovaných částic se pak ze dna mixéru vypustí do vhodného zásobníku.

Absorpce nebo adsorpce parfemů na částice nebo do částic inertního nosiče nebude parfémy nezbytně chránit proti ataku bělících činidel. Proto se pro použití v koncentrovaných přípravcích, obsahujících bělící činidla (která jsou zvláště důrazná vůči parfémovým složkám) používá s výhodou takového parfému, který je odolný vůči takovému ataku a udržuje si vysokou účinnost i pokud je skladován v přítomnosti tak nepříznivě působících složek. Vhodné příklady, které nejsou omezující, jsou uvedeny v EP 299561 a US 4663068.

Systémy POC podle tohoto vynálezu mohou být do koncentrátů začleněny za použití standardního vybavení k zacházení s prášky, které je v oboru známé, např. využitím vážících pásů.

Příklady provedení vynálezu

Příklady koncentrovaných přípravků

Koncentráty s vysokým obsahem neiontových povrchově aktivních látek, spadající do rozsahu zde uváděné přihlášky, jsou upřesněny ve výše uvedených citacích a dva příklady jsou znázorněny níže v Tabulkách I a II.

Tabulka I

KONCENTRÁT "A"	% hmotn./hmotnost
zeolit 4 A	33,2
uhličitan sodný	11,2
Dobanol 23-3	12,1
Dobanol 23-6,5	10,2
LAS sodný	6,2
sulfát sodný	3,8
polyakrylát (mol. hm. 3000-4000)	3,5
křemičitan sodný	1,9
sodné mýdlo	2,6
částice systému POC	2,0
enzymy	1,3
činidlo proti zpětnému usazování	0,9
protipěnící činidlo	0,4
sodná sůl EDTA	0,4
voda, barvivo, menší složky	10,3
	100,0

Tabulka II

KONCENTRÁT "A"	% hmotn./hmotnost
zeolit 4 A	29,8
perboritan sodný *	15,6
uhličitan sodný	9,7
granule TAED**	8,2
Dobanol 23-3	8,7
Dobanol 23-6,5	7,3
LAS sodný	5,1
polyakrylát (mol. hm. 3000-4000)	3,1
sulfát sodný	1,6
částice systému POC	1,2
sodné mýdlo	1,5
křemičitan sodný	1,5
enzymy	0,8
činidlo proti zpětnému usazování	0,4
sodná sůl EDTA	0,3
protipěnící činidlo	0,3
voda, barvivo, menší složky	4,9
	100,0

* monohydrát

** sodná sůl kyseliny alythylendiamintetraoctové

Test stability parfému

Částicový vzorek (2 g) byl připraven začleněním 20 % parfémové testovací směsi 1, uvedené v Tabulce 1, do testovaného anorganického nosiče. Vzorek byl před analýzou po dobu 1 týdne uchováván ve skleněných ampulkách (10 ml) při 37°C. Ampulky byly pevně uzavřeny a volný pohyb vzduchu testovaným systémem byl minimalizován utěsněním volného svrchního objemu vatou.

Analýza byla prováděna extrakcí vzorku ethylacetátem, po níž následovalo stanovení zbytkové hmoty indikátorových látek za použití standardního postupu plynové chromatografie.

Vhodnými nosiči podle tohoto testu jsou takové, u kterých každá z indikátorových látek netrpí více než 5% degradací (tj. každá složka v systému vykazuje nejméně 95% stabilitu). Takové nosiče jsou označeny jako vyhovující "testu stability parfému" pro účely předkládané přihlášky.

Tabulka 1: Parfémová testovací směs 1

látka	hmotnostní % (hmotn./hmotn.)
benzylacetát	25
limonen	25
tetrahydrolinalol	25
inertní vnitřní standard*	25

* např. tetradekan

Sycení parfémem

Stejná množství nosičového materiálu byla umístěna do sérií skleněných ampulek a k nim byla přidána různá množství směsi parfémových složek

(parfémová testovací směs 2, uvedená v Tabulce 2). Každý systém nosič/parfém byl míchán špátlí, uzavřen do ampule a uchováván při teplotě okolí po dobu 24 hodin před ohledáním. "Sycení parfémem" bylo bráno jako zatížení, při kterém směs parfému na nosiči přestala být snadno sypká ("tekoucí"), což bylo posuzováno prostým okem.

Tabulka 2: Parfémová testovací směs 2

látka	% hmotn./hmotnost
benzalacetát	20
skořicový hexylaldehyd	20
PTBCHA	20
tetrahydrolinalol	20
tonalid	20

"tonalid" je zapsaná značka (™) 1,1,2,4,4,7-hexamethyl- 6-acetyl--1,2,3,4-tetrahydronaftalenu,
"PTBCHA" je 4-terc.butylcyklohexylacetát

Test uvolňování parfému

Hodnocený systém POC (obsahující nejméně 20 % hmotnosti parfémové testovací směsi 2, Tabulka 2) byl po tři dny udržován v rovnováze a poté přidán při teplotě okolí k modelu vodného pracího roztoku v množství, dosahujícím teoretické maximální koncentrace parfému 40 ppm (částí v miliónu). Prací roztok (10 g) obsahoval přibližně 0,05 % směsi neiontové povrchově aktivní látky (Dobanol 25™, směs ethoxylovaných alkoholů s dlouhým alifatickým řetězcem, obsahujících průměrně 7 ethoxylových skupin) a aniontové povrchově aktivní látky (laurylsulfát sodný) v hmotnostním poměru 2,3:1.

Směs byla 10 sekund protřepávána a ihned vložena do odstředivky a odstřeďována 5 minut při 2000 otáčkách za minutu.

Objem supernatantu byl odebrán (asi 95 % hmotnosti vodné fáze, měřeno přesně) a zfiltrován před extrakcí ethylacetátem (10 g, s obsahem hexadekanu jako vnitřního standardu). Ethylacetát byl získán odstředěním a analyzován plynovou chromatografií. Tímto způsobem bylo vypočteno množství parfému, uvolněného do vodné fáze.

Účinnost uvolňování parfému ve výši 60 % či více se bere jako ukazatel objemového uvolňování parfému za aktuálních podmínek praní, při němž jsou obvyklé teploty 35-65°C nebo vyšší a při pravděpodobné délce prací doby (např. 15-30 minut či delší při namáčení). Nosičové materiály, dosahující této hodnoty, jsou pokládány za vyhovující "testu uvolňování parfému".

Testované příklady nosičové látky

Výše uvedeným testům byla podrobena řada komerčních anorganických částic. Výsledky těchto testů spolu s odpovídajícími údaji jsou znázorněny v Tabulce 3 a Tabulce 4. Je zřejmé, že dva srážené křemičitany splňují výše uvedená kritéria, Neosyl GP™ a HP 39™.

Tabulka 3

nosič	plocha povrchu, m^2/g	střední vel. částice, μm	zatížení parfému % hm./hm.	stabilita BA	Lim	THL
Gasil 200*	750	4,6	20	95	90	100
Neosyl GP*	200	18	65	95	95	95
Aerosil 200**	200	0,01	80	100	90	100
Zeolit 4A*	-	-	30	85	85	100
Gasil EBN*	320	9	55	100	85	100
HP39*	300	11	65	95	95	95
Aerosil 300**	300	0,01	75	95	90	100
Neosyl LD*	>400	12	25	90	95	100

BA = benzylacetát, Lim = limonen, THL = tetrahydrolinalol

(tj. parfémové složky parfémové testovací směsi 1)

* dostupný od firmy Crosfield Group, hmotnostní střední velikost částic stanovena za použití přístroje Malvern particlesizer

** dostupný od firmy Degussa, průměrná primární velikost byla získána elektronovou mikroskopií, plocha povrchu byla stanovena metodou BET

Značkové látky byly dostupné od Linde division firmy Union Carbide.

Tabulka 4

nosič	% uvolň. parfému
Aerosil 200**	52
Aerosil R812**	42
Gasil 200**	20
HP39*	70
Neosyl GP*	68

*/** jako u Tabulky 3

Příklad použití 1

Částice systému POC, obsahující 50 % parfému, byly připraveny z přípravku Neosyl GP™ a vůně "A", jak je udána v Tabulce 5. Částice byly začleněny do koncentrovaného prášku (přípravku A, viz Tabulku 1) v množství 1,1 % k získání zatížení parfému 0,55 %. Prášek byl skladován v laminovaných kartonových krabicích pro domácnost při 37°C a 70 % relativní vlhkosti po 4 týdny a poté byl testován. Žádný nežádoucí účinek na sypkost prášku nebyl zaznamenán.

Příklad použití 2

Částice systému POC, obsahující 50 % parfému, byly připraveny z přípravku Neosyl GP™ a vůně "A", jak je udána v Tabulce 5. Částice byly začleněny do koncentrovaného prášku (přípravku B, viz Tabulku 1) v množství 1,1 % k získání zatížení parfému 0,55 %. Prášek byl skladován v laminovaných kartonových krabicích pro domácnost při 37°C a 70 % relativní vlhkosti po 4 týdny a poté byl testován. Žádný nežádoucí účinek na sypkost prášku nebyl zaznamenán.

Příklad použití 3

Částice systému POC, obsahující 55 % parfému, byly připraveny z přípravku Neosyl GP™ a vůně "B", jak je udána v Tabulce 6. Částice byly začleněny do koncentrovaného prášku (přípravku B, viz Tabulku 1) v množství 1,45 % k získání zatížení parfému 0,8 %. Prášek byl skladován v laminovaných kartonových krabicích pro domácnost při 37°C a 70 % relativní vlhkosti po 4 týdny a poté byl testován. Žádný nežádoucí účinek na sypkost prášku nebyl zaznamenán.

Příklad použití 4

Částice systému POC, obsahující 50 % parfému, byly připraveny z

přípravku HP39™ a vůně "B", jak je udána v Tabulce 6. Částice byly začleněny do koncentrovaného prášku (přípravku B, viz Tabulku 1) v množství 1,45 % k získání zatížení parfému 0,8 %. Prášek byl skladován v laminovaných kartonových krabicích pro domácnost při 37°C a 70 % relativní vlhkosti po 4 týdny a poté byl testován. Žádný nežádoucí účinek na sypkost prášku nebyl zaznamenán.

Příklad použití 5

Byly připraveny škrob obsahující opouzdřené (enkapsulované) částice, obsahující parfémový olej. Škrobem byl upravený voskovitý kukuřičný škrob (Capsul™, National Starch) a parfémem byla svěžest navozující směs (vůně "C", Tabulka 7) parfémových látek, vnímavých vůči ataku bělících složek v pracím prášku. Enkapsulované částice byly připraveny obvyklými rozprašovacími postupy, dobře známými odborníkům v oboru. Dále byla připravena emulze 40% škrobu ve vodě a poté byl přidán parfém v dostatečném množství k tomu, aby tvořil 40 % celkového množství škrobu a parfému.

Tato emulze pak byla sušena rozprašováním za pomoci obvyklé rozprašovací sušičky (Niro Mobile Minor) s otočným rozprašovačem, vstupní teplotou 240°C a výstupní teplotou 100°C.

Částice systému POC, obsahující 50 % parfému, byly připraveny z Neosylu GP™ a vůně "B" (viz Tabulku 6). Ty byly smíseny s koncentrovaným práškem (přípravek B, Tabulka 1) v množství 1,1 % k zisku parfémového zatížení 0,55 %. Do tohoto produktu pak bylo přimíseno do 0,2 % výše uvedené škrobové enkapsulované látky k zisku celkové hladiny parfému ve výši 0,63 %. Prášek byl skladován v laminovaných kartonových krabicích pro domácnost při 37°C a 70 % relativní vlhkosti po 4 týdny a poté byl testován. Žádný nežádoucí účinek na sypkost prášku nebyl zaznamenán.

Tabulka 5: Přípravek vůně "A"

látka	množství, %
Anther (Q)	1,0
kumarin	2,0
Gyrane (Q)	0,5
skořicový hexylaldehyd	18,0
Jasmacyclene (Q)	5,0
Jasmopyrane Forte (Q)	4,0
Lilial (G)	10,0
Lixeton (Q)	8,0
α-iso-methylionon (Q)	5,0
4-terc.-butylcyklohexylacetát (Q)	5,0
2-fenylethylalkohol	15,0
Pivacyclene (Q)	0,5
tetrahydrolinalol	6,0
Traseolide (Q)	20,0

Q: značková látka, dostupná od firmy Quest

G: značková látka, dostupná od firmy Givaudan

Tabulka 6: Přípravek vůně "B"

látka	množství, %
dimethylbenzylkarbinylacetát	15,0
4-terc.-butylcyklohexylacetát (Q)	17,5
tetrahydrolinalol	15,0
Anther (Q)	3,5
Traseolide (Q)	5,0
Decanol	5,0
fenylpropanol	6,0
herboxan	10,0
difenylmethan	5,0
Cedramber (IFF)	4,0
hexadekanolid	5,0
2-fenylethylalkohol	6,0
dihydroterpineol	3,0

Q: značková látka, dostupná od firmy Quest

IFF: značková látka, dostupná od firmy IFF

Tabulka 7: Přípravek vůně "C"

látka	množství, %
Adoxal (G)	1,0
aldehyd C_9 50% v DEP	7,0
aldehyd C_{10} 50% v DEP	16,0
aldehyd C_{11} (undecylový) 50% v DEP	30,0
aldehyd C_{12} 50% v DEP	10,0
methylnonylacetaldehyd 50% v DEP	36,0

G: značkový materiál dodaný firmou Givaudan

DEP: diethylftalát (ředidlo)

~~Zastupuje~~

PV 1781-95

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Parfémovaný volně sypký koncentrovaný prací prostředek, obsahující:
- nejméně 15 hmotnostních % detergentních povrchově aktivních látek,
- méně než 10 hmotnostních % plnidel,
mající poměr celkových pevných složek a celkových kapalných složek menší než 30:1 a obsahující nejméně 0,1 hmotnostního % parfému, který se vyznačuje tím, že parfém je přidáván jako systém parfému na nosiči, skládající se z částic anorganického nosiče, nesoucího nejméně 25 hmotnostních % parfému, které uvolňují nejméně 60 hmotnostních % parfému ve zde popsaném "testu uvolňování parfému" a které jsou inertní jak bylo definováno zde popsaným "testem stability parfému".

2. Parfémovaný volně sypký koncentrovaný prací prostředek podle nároku 1, vyznačující se tím, že má objemovou hustotu nejméně 600 g/l.

3. Parfémovaný volně sypký koncentrovaný prací prostředek podle nároku 1 nebo 2, vyznačující se tím, že množství detergentní povrchově aktivní látky je nejméně 20 hmotnostních % a množství plniva je menší než 6 hmotnostních %.

4. Parfémovaný volně sypký koncentrovaný prací prostředek podle kteréhokoli z předcházejících nároků, vyznačující se tím, že nejméně 35 hmotnostních % povrchově aktivních látek jsou kapaliny, tak, jak zde byly definovány.

5. Parfémovaný volně sypký koncentrovaný prací prostředek podle nároku 4, vyznačující se tím, že obsahuje neiontové a aniontové detergentní povrchově aktivní látky, přičemž poměr neiontových detergentních povrchově aktivních látek a aniontových detergentních povrchově aktivních látek je alespoň 3:2 a nejméně 60 hmotnostních % neiontových detergentních povrchově aktivních látek je kapalných.

6. Parfémovaný volně sypký koncentrovaný prací prostředek podle nároku 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že všechny detergentní povrchově aktivní látky jsou neiontové a z nich nejméně 35 % je kapalných.

7. Parfémovaný volně sypký koncentrovaný prací prostředek podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že částice nosiče jsou anorganické a nesou nejméně 25 hmotnostních % parfému.

8. Parfémovaný volně sypký koncentrovaný prací prostředek podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m , že částice nosiče nesou nejméně 40 hmotnostních % parfému.

9. Parfémovaný volně sypký koncentrovaný prací prostředek podle nároku 7 nebo 8, v y z n a č u j í c í s e t í m , že částice nosiče mají střední průměr v rozmezí 5 a 50 mikrometrů.

10. Parfémovaný volně sypký koncentrovaný prací prostředek podle nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m , že částice nosiče mají střední průměr v rozmezí 10 a 50 mikrometrů.

11. Parfémovaný volně sypký koncentrovaný prací prostředek podle kteréhokoli z nároků 7 až 10, v y z n a č u j í c í s e t í m , že částice nosiče mají plochu povrchu v rozmezí 100 až 450 m^2/gram.

12. Parfémovaný volně sypký koncentrovaný prací prostředek podle nároku 11, v y z n a č u j í c í s e t í m , že částice nosiče mají plochu povrchu v rozmezí 100 až 350 m^2/gram.

13. Parfémovaný volně sypký koncentrovaný prací prostředek podle kteréhokoli z nároků 7 až 12, v y z n a č u j í c í s e t í m , že částice nosiče jsou z amorfního oxidu křemičitého.

14. Systém parfému na nosiči, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se skládá z částic anorganického nosiče, které nesou nejméně 25 hmotnostních % parfému, uvolňují nejméně 60 hmotnostních % parfému ve výše uvedeném testu uvolňování parfému a jsou inertní jak je definováno výše popsaným testem stability parfému.

15. Systém parfému na nosiči podle nároku 14, v y z n a č u j í c í s e t í m , že částice nosiče nesou nejméně 40 hmotnostních % parfému.

16. Systém parfému na nosiči podle nároku 14 nebo 15, v y z n a č u j í c í s e t í m , že částice nosiče mají střední průměr v rozmezí 5 až 50 mikrometrů.

17. Systém parfému na nosiči podle nároku 16, v y z n a č u j í c í s e t í m , že částice nosiče mají střední průměr v rozmezí 10 až 50 mikrometrů.

18. Systém parfému na nosiči podle kteréhokoli z nároků 14 až 17, v y z n a č u j í c í s e t í m , že částice nosiče mají plochu povrchu v rozmezí 100-450 m^2/gram.

19. Systém parfému na nosiči podle nároku 18, v y z n a č u j í c í s e t í m , že částice nosiče mají plochu povrchu v rozmezí 100 až 350 m^2/gram.

20. Systém parfému na nosiči podle kteréhokoli z nároků 14 až 19, v y z n a č u j í c í s e t í m , že částice nosiče jsou tvořeny amorfním oxidem křemičitým.

~~Zastupuje:~~