

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **04.03.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **13.03.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/19710254**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13.12.2000**
(Věstník č. 12/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/EP98/01203**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO98/40463**

(21) Číslo dokumentu:

1999 - 3238

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 11 D 17/00

C 11 D 3/22

C 11 D 11/00

(71) Přihlašovatel:

**HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN, Düsseldorf, DE;**

(72) Původce:

**Blasey Gerhard Dr., Düsseldorf, DE;
Jung Dieter Dr., Hilden, DE;
Kruse Hans-Friedrich, Korschenbroich, DE;
Schambil Fred Dr., Monheim, DE;**

(74) Zástupce:

Korejzová Zdenka JUDr., Spálená 29, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Čistící prostředek

(57) Anotace:

Tvarovaná tělíska pracího nebo čistícího prostředku, která obsahují ve zvláštní formě rozvolňovadla, která jsou schopna zvyšovat kapilaritu a porozitu tvarového tělíska a mají vysokou schopnost adsorbovat vodu. Rozvolňovadlo je v tělísku přítomno v granulární formě a popřípadě ve formě kogranulátu, přičemž granulát rozvolňovadla obsahuje alespoň 20 % hmotnostních rozvolňovadla a jeho rozdělení velikosti částic při síťové analýze je nastaveno tak, že obsahuje maximálně 1 % hmotnostní prachových podílů a celkově méně než 10 % hmotnostních granulátu rozvolňovadla má velikost částic menší než 0,2 mm a alespoň 50 % hmotnostních ostatních složek tvarových tělísek má velikost částic mezi 0,2 a 3 mm. Způsob výroby tvarovaných tělísek pracího nebo čistícího prostředku se provádí smícháním za sucha rozvolňovadla s ostatními složkami a následným lisováním na tablety. Součástí řešení je i použití tímto způsobem získaných tablet.

Čisticí prostředek

Oblast techniky

Vynález se týká pracích nebo čisticích prostředků ve formě tvarových tělísek, v první řadě tablet, jako jsou tablety pracích prostředků, tablety prostředků pro mytí nádobí v myčkách, tablety solí pro odstraňování skvrn nebo tablety pro odstraňování tvrdosti vody pro použití v domácnosti, zvláště pro použití v myčkách nebo pračkách, a způsobu výroby těchto tvarových tělísek a jejich použití.

10 Dosavadní stav techniky

Tvarová tělíska s pracím nebo čisticím účinkem, zvláště tablety, mají proti práškovým prostředkům řadu výhod, jako je výhodná manipulace, jednoduché dávkování a nízká potřeba objemu při balení. Problémy však vznikají tím, že pro dosažení dostatečné prostorové stability a odolnosti proti lámání se musí používat při stlačování práškových složek poměrně vysoké lisovací tlaky. V důsledku silného zhutnění mají tyto tablety často při použití špatné vlastnosti při rozpadávání a rozpouštění, takže se aktivní látky při praní, popřípadě čištění uvolňují příliš pomalu a vzniká nebezpečí usazování zbytků zvláště na textilu po praní.

Problém pomalého rozpadávání tablet je znám již delší dobu, zvláště z farmaceutického průmyslu. Zde byl problém alespoň zčásti zmenšen nebo odstraněn přidavkem některých druhů rozvolňovadel, nebo tzv. bubřidel. Pod pojmem rozvolňovadla se rozumí podle publikace Römpp (9. vydání, díl 6, str. 4440) a učebnice Voight, „Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie“ (6. vydání, 1987) pomocné látky, které zajišťují rychlý rozpad tablet ve vodě nebo žaludeční šťávě a uvolňování léčiv v resorbovatelné formě. Přitom se

rozdělují podle mechanismu působení do tříd látek, které zvyšují poréznost, popřípadě kapilaritu („knotový účinek“) lisovaných hmot a mají vysokou schopnost přijímat vodu, nebo jde o látky vyvíjející plyn pro šumivé tablety nebo jde o hydrofilizační prostředky, které
5 způsobují smáčení částic komprimátu vodou. Do první třídy patří látky známé jako klasická rozvolňovadla jako jsou škroby, celulóza a deriváty celulózy, algináty, dextransy, zesítné polyvinylpyrrolidony a mnohé další; do prostřední třídy se zařazují systémy slabých kyselin a uhličitánových materiálů, zvláště kyseliny citronové a vinné
10 v kombinaci s hydrogenuhlíčanem nebo uhličtanem, zatímco jako příklady naposledy uvedené třídy je možno uvést estery polyethylenglykolsorbitolu s mastnými kyselinami.

Tak například v německé patentové přihlášce 938 566 se navrhuje převést kyselinu acetylosalicylovou před slisováním nejprve
15 do formy granulátu, který se šetrně, ale úplně vysuší a potom se potáhne vysoce disperzní kyselinou křemičitou. Potom je možno smíchat granulát kyseliny acetylosalicylové poprášený vysoce disperzní kyselinou křemičitou s dalšími složkami tablet, které mohou být v práškové nebo granulované formě a směs se může lisovat na
20 tablety. Oddělovací vrstva vysoce disperzní kyseliny křemičité působí nejen jako izolační vrstva a ochrana před nežádoucími reakcemi, ale přispívá také k rychlému rozpadávání tablet i po delší době skladování.

Německá patentová přihláška 12 28 029 popisuje způsob výroby
25 tablet, při kterém se práškové směsi bez předběžné granulace nejprve smísí s práškovou celulózą a popřípadě vysoce disperzní kyselinou křemičitou, podle výhodné formy provedení se rozemelou a potom se lisují.

Z německé patentové přihlášky 41 21 127 zase vyplývá, že
30 zvláště dobrou pomocnou látkou při výrobě tablet farmaceutických prostředků jsou částice celulózy, na jejichž povrchu je fixován

slepovací prostředek. Pomocná látka se používá pokud možno v co nejjemnozrnnější formě; jako zvláště výhodné se ukázaly střední velikosti částic nižší než 200 μm . Výroba těchto jemnozrnných pomocných látek, které při výrobě farmaceutických prostředků
5 poskytují tablety jak s vysokou odolností proti lámání, tak i se zvýšenou rychlostí rozpadávání, se provádí mletím v kulových mlýnech.

Obvykle se tak smísí klasická tabletovací rozvolňovadla první uvedené třídy látek ve velmi jemnozrnné formě buď před lisováním
10 s určitými složkami tablet, které mohou být jemnozrnné nebo ve formě granulí, nebo se složky tablet tabletovacím rozvolňovadlem potáhnou, popřípadě popráší.

V oblasti pracích nebo čistících prostředků se podle evropského patentu EP-B-0 523 099 používají také rozvolňovadla, která jsou již
15 známa z oblasti výroby farmaceutických prostředků. Jako rozvolňovadla je možno uvést bobtnavé vrstevnaté křemičitany jako bentonit, přírodní látky a deriváty přírodních látek na bázi škrobu a celulózy, algináty apod., bramborový škrob, methylcelulóza a/nebo hydroxypropylcelulóza. Tato rozvolňovadla se mohou míchat
20 s granuláty určenými k lisování, ale mohou být také přidána již do granulátu určeného k lisování.

Mezinárodní patentová přihláška WO-A-96/06156 popisuje rovněž výhodnost přídavku rozvolňovadel do tablet pracích nebo čistících prostředků. Také zde se používají jako typická rozvolňovadla
25 mikrokrytalická celulóza, cukry jako sorbitol, ale také vrstevnaté křemičitany, zvláště jemnozrnné a bobtnavé vrstevnaté křemičitany typu bentonitů a smektitů. Jako možná rozvolňovadla se také uvádějí přísady tvořící plyn jako kyselina citronová, hydrogensíran, hydrogenuhličitán, uhličitán a peruhličitán.

30 V obou naposledy uvedených dokumentech ze stavu techniky se však neuvádějí žádné explicitní údaje, jaké přesné rozdělení velikosti

částic použitých rozvolňovadel by mělo být použito; také údaje týkající se mikrokrystaličnosti celulózy a jemnozrnnosti vrstevnatých křemičitanů poukazují odborníkům v oboru především na to, že obvyklá rozvolňovadla by měla být použita v jemnozrnné formě. To je v
5 souladu s tím, že dosud nejsou obchodně dostupné například výrobky získané granulací jemnozrnných prášků, které by byly nabízeny výslovně jako rozvolňovadla pro tablety.

V evropských patentových přihláškách EP-A-0 466 485, EP-A-0 522 766, EP-A-0 711 827, EP-A-0 711 828 a EP-A-0 716 144 se
10 popisuje výroba tablet s čisticími účinky, při které se používá kompaktizovaný materiál ve formě částic s velikostí mezi 180 a 2000 µm. Získané tablety mohou mít jak homogenní, tak i heterogenní strukturu. Podle EP-A-0 522 766 se alespoň ty částice, které obsahují tensidy a builder, obalují roztokem nebo disperzí pojiva/rozvolňovadla,
15 zvláště polyethylenglykolem. Další pojiva/rozvolňovadla byla již vícekrát popisována a patří sem například škroby a deriváty škrobů, obchodně dostupné deriváty celulózy jako zesíťená a modifikovaná celulóza, mikrokrystallická celulózová vlákna, zesíťený polyvinylpyrrolidon, vrstevnaté křemičitany apod. Jako potahovací
20 materiál je také možno použít slabé kyseliny jako jsou kyselina citronová nebo vinná, které ve spojení se zdroji uhličitanu vedou k vyvíjení plynu a podle definice Römppa patří ke druhé třídě rozvolňovadel.

Také v těchto případech se neuvádějí žádné přesné údaje
25 týkající se rozdělení velikosti částic rozvolňovadla. Rozvolňovadlo se ovšem vždy nanáší na povrch granulárních částic. To probíhá, jak již bylo uvedeno, v kapalně nebo disperzní formě nebo v pevné formě. Odborníkům v oboru je přitom známo, že pro potahování částic pevnými částčkami, tzv. „poprašování“ je nutno použít co
30 nejjemnozrnnější, tedy práškové pevné látky, které obsahují obvykle také relativně vysoká množství prachových podílů.

Podle EP-A-0 711 827 vede použití částic obsahujících z převážné části citrát, který má určitou rozpustnost ve vodě, ve druhé řadě také k urychlenému rozpadu tablet. Předpokládá se se, že rozpouštěním citrátu se po přechodnou dobu místně zvýší iontová síla, 5 čímž se zamezuje gelovatění tensidů a v důsledku toho se nezabraňuje rozpadávání tablet. Podle této patentové přihlášky nepředstavuje citrát klasické rozvolňovadlo, ale slouží jako protigelující prostředek.

Uvedená řešení vedou při výrobě tablet obsahujících léčiva 10 k požadovanému úspěchu. V oblasti pracích a čisticích prostředků sice vedou ke zlepšení rozpadávání tablet pracích nebo čisticích prostředků, ale dosažené zlepšení není v mnoha případech dostatečné. To platí zvláště tehdy, jestliže v tabletách stoupá podíl lepivých organických látek, například aniontových a/nebo neiontových 15 tensidů. To je jedním z důvodů skutečnosti, že dosud nejsou na trhu žádné tablety pracích prostředků, které by uspokojily vysoké požadavky spotřebitele. Ale i v oblasti prostředků pro mytí nádobí a aditiv k pracím prostředkům nemají tablety často při dostatečné pevnosti proti lámání dostatečně vysokou rychlost rozpadávání. Přitom 20 může být také v oblasti prostředků pro mytí nádobí urychlování rozpadu a rychlosti rozpouštění výhodné zvláště pro fáze obsahující účinné látky, které mají působit na začátku čisticího procesu, popřípadě při nižších teplotách.

Úlohou vynálezu je tedy poskytnout prací nebo čisticí prostředky 25 ve formě tvarových tělísek, která obsahují rozvolňovadlo, které je schopno zvyšovat porozitu, popřípadě kapilaritu tablet a které má vysokou adsorpční schopnost pro vodu a které nemá výše uvedené nedostatky. Stejně tak by měl být poskytnut způsob výroby těchto zlepšených pracích nebo čisticích prostředků ve formě tvarových 30 tělísek.

Podstata vynálezu

Nyní bylo zjištěno, že klasická rozvolňovadla známá již z výroby tablet farmaceutických prostředků vedou k rychle se rozpadajícím tvarovým tělískům pracích nebo čisticích prostředků, pokud se tato
5 rozvolňovadla nepoužijí obvyklým způsobem.

Předmětem vynálezu je proto v první formě provedení tvarové tělísko pracího nebo čisticího prostředku, které obsahuje alespoň jedno rozvolňovadlo, které je schopno zvýšit porozitu, popřípadě kapilaritu tvarových tělísek, zvláště tablet, a které má vysokou
10 schopnost adsorbovat vodu, přičemž toto rozvolňovadlo je přítomno v tvarovém tělísku v granulární a popřípadě v kogranulované formě, granulát rozvolňovadla obsahuje rozvolňovadlo nebo - pokud je použito více rozvolňovadel - rozvolňovadla v množství alespoň 20 % hmotnostních, s výhodou 25 až 100 % hmotnostních a rozdělení
15 velikosti částic (zjištěné síťovou analýzou) je takové, že maximálně 1 % hmotnostní, s výhodou méně materiálu, je ve formě prachu a celkem (včetně popřípadě přítomných prachových podílů) méně než 10 % hmotnostních granulátů rozvolňovadla má velikost menší než 0,2 mm. Přitom má s výhodou alespoň 90 % hmotnostních granulátů
20 rozvolňovadla velikost částic alespoň 0,2 mm a maximálně 3 mm.

V rámci předkládaného vynálezu se rozumí pod rozvolňovadly v granulární nebo v kogranulované formě, popřípadě pod označením granuláty rozvolňovadel všechna taková rozvolňovadla, která jsou sama o sobě ve formě jemnozrnného prášku a pomocí rozprašovacího
25 sušení, granulace, aglomerace, kompaktizace, peletizace nebo extruze byla převedena na hrubozrnnou formu.

Již dříve bylo popsáno, co se rozumí pod pracími nebo čisticími prostředky ve formě tvarových tělísek. Jedná se zde v první řadě o výrobky nebo tablety válcového tvaru, které mohou být použity jako
30 prací prostředky, prostředky pro mytí nádobí, bělicí prostředky (soli pro odstraňování skvrn), popřípadě také jako prostředky pro předběžnou

úpravu, například pro odstranění tvrdosti vody nebo bělení. Pojem „tvarová tělíska“ však není omezen na formu tablet. V principu je možná každá prostorová forma, do které mohou být výchozí látky převedeny. Tvarová tělíska ve tvaru válce mohou mít přitom výšku, která je menší nebo větší nebo stejná jako průměr základny. Je však také možno použít hranaté, například pravoúhlé, zvláště čtvercové, ale také kosočtvercové, popřípadě lichoběžníkové základny tvarových tělísek. Další formy provedení zahrnují trojúhelníkové nebo více než čtyřhranné základny tvarových tělísek.

Pro vynikající vlastnosti tvarových tělísek podle vynálezu z hlediska rozpadávání je možné, ale nikoliv nutné přidávat tvarová tělíska pomocí dávkovacího zařízení přímo do vodné lázně pračky nebo myčky; je navíc také možné umístit tvarové tělísko nebo tvarová tělíska do vyplachovacího zásobníku obvyklých domácích praček nebo myček, zvláště praček. Prostorová forma tvarového tělíska je tedy v jedné z výhodných forem provedení vynálezu odpovídajícím způsobem rozměrově přizpůsobena vyplachovacím komorám prodávanych praček nebo myček.

Další výhodná forma provedení tvarových tělísek má destičkovitou nebo tabulovitou strukturu se střídajícími se tlustými delšími a tenkými kratšími úseky, takže jednotlivé úseky tohoto příčkového uspořádání je možno na naznačených místech zlomu, která představují krátké tenké úseky, zlomit a přidat do pračky a myčky, popřípadě vyplachovací komory pračky nebo myčky. Tento princip „příčkově uspořádaného“ prostředku může být samozřejmě uskutečněn v jiných geometrických formách, například kolmo stojících trojúhelnících, které jsou vzájemně spojeny pouze na jedné ze svých stran.

Výhodnou formou provedení vynálezu jsou homogenní nebo heterogenní tvarová tělíska, zvláště tablety, přičemž tyto tablety mají s výhodou průměr od 20 do 60 mm, zvláště 40 ± 10 mm. Výška těchto

tablet je s výhodou 10 až 30 mm a zvláště 15 až 25 mm. Hmotnost jednotlivých tvarových tělísek , zvláště tablet, je přitom s výhodou 15 až 60 g a zvláště 25 až 40 g na tělísko, popřípadě tabletu; hustota látky tvarových tělísek , popřípadě tablet je naproti tomu obvykle více než 1 kg/dm³, s výhodou 1,1 až 1,4 kg/dm³. Podle způsobů použití 5 rozmezí tvrdosti vody nebo znečištění je možno použít jedno nebo více, například dvě až čtyři tvarová tělíska, zvláště tablety. Další tvarová tělíska podle vynálezu mohou mít také menší průměr, popřípadě rozměry, například kolem 10 mm.

10 Pod termínem homogenní tvarová tělíska se rozumí taková tvarová tělíska, ve kterých jsou složky homogenně rozptýleny. Pod heterogenními tvarovými tělisky se rozumí odpovídajícím způsobem taková tvarová tělíska, u kterých se nevyskytuje homogenní rozdělení složek. Heterogenní tvarová tělíska mohou být vyrobena například tak, 15 že různé složky se nelisují do jednoho jediného tvarového tělíska, ale do tvarového tělíska složeného z více vrstev, tedy alespoň dvou vrstev. Přitom je také možné, aby tyto různé vrstvy měly rozdílné vlastnosti z hlediska rozpadávání a rychlosti rozpouštění. Tak může být dosaženo výhodných vlastností tvarových tělísek při použití. 20 Pokud jsou v těliscích obsaženy složky, které se navzájem nepříznivě ovlivňují, je možné integrovat jednu složku do vrstvy rozpadající se rychleji a rozpouštějící se rychleji a druhou složku do pomaleji se rozpadající vrstvy, takže první složka může působit s předstihem nebo může být reakce s ní již ukončena v okamžiku, kdy přechází druhá 25 složka do roztoku. Stavba vrstev tvarového tělíska může být přitom uspořádána tak, aby průběh rozpouštění vnitřní vrstvy (vrstev) na okrajích tvarového tělíska probíhal již tehdy, kdy se vnější vrstvy ještě zcela nerozpustily nebo nerozpadly; může být ale také dosaženo úplného obalení vnitřní vrstvy (vrstev) dalšími vnějšími vrstvami, což 30 zabrání předčasnému uvolňování složek vnitřní vrstvy (vrstev).

V další výhodné formě provedení vynálezu se tableta skládá z alespoň tří vrstev, tedy dvou vnějších a alespoň jedné vnitřní vrstvy, přičemž alespoň v jedné z vnitřních vrstev je obsažen peroxidový bělicí prostředek, přičemž u tablety v proloženém uspořádání jsou obě krycí
5 vrstvy a u tablety v obalovaném uspořádání jsou vnější vrstvy vždy prosté peroxidového bělicího prostředku. Stejně tak je možno peroxidový bělicí prostředek a případně přítomné aktivátory nebo katalyzátory bělení a/nebo enzymy vzájemně prostorově v tabletě nebo tělísku oddělit. Tyto formy provedení mají výhodu, že
10 i v případech, při kterých tělísko pracího nebo bělicího prostředku/tableta pracího nebo bělicího prostředku přichází do přímého styku s látkami v pračce nebo nádobě při ručním praní, nedochází k vytváření skvrn („spotting“) působením bělicího prostředku a podobných látek na textil.

15 Další příklady heterogenních tvarových tělísek mohou být například vybrány podle evropských patentových přihlášek EP-A-0 711 827, EP-A-0 711 828 a EP-A-0 716 144.

Podle výše uvedené definice může být použita celá řada rozvolňovadel, samostatně nebo v kombinaci, v granulátu s obsahem
20 rozvolňovadla nebo v různých granulátech s obsahem rozvolňovadla. Pokud se mají používat různé granuláty rozvolňovadel, je výhodné, když více než 40 % hmotnostních, s výhodou alespoň 50 % hmotnostních a zvláště alespoň 60 % hmotnostních, vždy vztaženo na celkové množství použitého granulátu rozvolňovadla, má složení
25 a rozdělení velikosti částic výše uvedeného typu. Protože však právě rozvolňovadla hrubší než obvykle používaného typu způsobují urychlení rozpadávání tvarových tělísek pracích nebo čisticích prostředků, je zvláště výhodné a velmi žádoucí, aby měly veškeré použité různé granuláty rozvolňovadel výše uvedené vlastnosti.

30 K výhodným rozvolňovadlům, která je možno převést do granulární, popřípadě kogrulární formy, patří škroby a deriváty

škrobů, celulóza a deriváty celulózy, například mikrokrytalická celulóza, karboxymethylcelulóza, methylcelulóza, kyselina alginová a jejich soli, karboxymethylamylopektin, kyselina polyakrylová, polyvinylpyrrolidon a polyvinylpolypyrrolidon. Granuláty rozvolňovadel
5 je možno vyrábět obvyklým způsobem, například rozprašovacím způsobem sušení nebo odpařovacím sušením vodných směsí za horka nebo granulací, peletizací, extruzí nebo válcovou kompaktizací. Přitom může být výhodné přidávat obvyklým způsobem k rozvolňovadlům pomocné látky, granulační pomocné látky, nosiče nebo slepovací
10 prostředky (kogranulovaná forma). Přídavnými látkami jsou ve výhodné formě provedení vynálezu netensidové účinné látky pracích nebo čisticích prostředků, zvláště aktivátory bělení a/nebo katalyzátory bělení. Zvláště výhodný je přitom granulát rozvolňovadla, který jako přídavnou látku obsahuje tetraacetylethylendiamin (TAED) a/nebo jiné
15 běžné aktivátory bělení. Tyto granuláty rozvolňovadel mohou být s výhodou vyrobeny kogranulací rozvolňovadla s přídavnou látkou. Takovou kogranulací je možno zvětšit rozdělení rozvolňovadla v tělísku, zvláště v tabletě, což v určitých případech již vede ke zlepšení rychlosti rozpadávání tvarových tělísek .

20 Zvláště výhodné v rámci předkládaného vynálezu je použití rozvolňovadel obsahujících celulózu, jak se popisuje ve starší německé patentové přihlášce P 197 09 991.2. Tato rozvolňovadla jsou látky obsahující celulózu, které byly kompaktizovány, přičemž byly s výhodou použity kompaktizované dřevní hmoty jako buničina typu
25 TMP (thermo mechanical pulp) nebo CTMP (chemo thermo mechanical pulp). Tato zvláště výhodná rozvolňovadla je možno v obchodě získat například pod typovými označeními Arbocel®-B a Arbocel®-BC (knižní celulóza), Arbocel®-BE (knižní sulfitová celulóza), Arbocel®-B-SCH (bavlněná celulóza), Arbocel®-FIC
30 (smrková celulóza) a další látky typu Arbocel® (Arbocel®-TF-30-HG) firmy Rettenmaier.

V jedné formě provedení vynálezu je obsah vlastních rozvolňovadel v granulátech rozvolňovadel s výhodou 50 až 100 % hmotnostních, zvláště alespoň 70 % hmotnostních, přičemž zvláště výhodná mohou být provedení s alespoň 80 nebo dokonce 90 %
5 hmotnostními a více. Jako granuláty rozvolňovadel jsou možné granuláty, které se získávají téměř úplně z obchodně dostupných rozvolňovadel a které obsahují obchodně dostupná rozvolňovadla v množství mezi 97 a 100 % hmotnostními.

V další výhodné formě provedení vynálezu, ve které se
10 rozvolňovadlo používá v granulátech rozvolňovadel ve formě kogranulátu, zvláště v kombinaci s TAED, není obsah rozvolňovadla větší než 20 % hmotnostních a menší než 70 % hmotnostních, přičemž ostatní složky s výhodou tvoří až alespoň 70 % hmotnostních, zvláště 80 až 100 % hmotnostních, vždy vztaženo na ostatní složky v
15 granulátu rozvolňovadla, zvolené z účinných látek jako aktivátor bělení, zvláště TAED a/nebo katalyzátor bělení.

Pokud vznikají při výrobě granulátu rozvolňovadel jemnozrnné podíly pod 0,2 mm, je nejen výhodné oddělit tyto podíly do té míry, aby granulát rozvolňovadel obsahoval co nejméně prachových podílů,
20 kterými jsou v rámci předkládaného vynálezu částice s velikostí méně než 0,1 mm (viz výše), ale také minimalizovat obsah částic menších než 0,2 mm celkově na množství 0 až 5 % hmotnostních. Ve výhodné další formě provedení má alespoň 90 % hmotnostních granulátu rozvolňovadel velikost částic alespoň 0,3 mm a maximálně 3 mm,
25 zvláště do maximálně 2 mm.

Ve výhodné formě provedení obsahují tvarová tělíska podle vynálezu granuláty rozvolňovadel v množství 1 až 20 % hmotnostních, s výhodou 2 až 15 % hmotnostních, přičemž zvláště výhodná jsou množství do 10 % hmotnostních.

30 V další výhodné formě provedení pamatuje vynález na to, že nejen pouze granulát rozvolňovadel, ale i ostatní složky tvarového

tělíska se vyskytují ve formě částic výše uvedeného druhu. Tak je výhodné, jestliže 50 % hmotnostních ostatních složek a s výhodou alespoň 70 % hmotnostních ostatních složek má rozdělení velikosti částic mezi 0,2 a 3 mm. Také zde platí, že částice ostatních složek
5 mají obsahovat méně než 0 až 5 % hmotnostních částic o velikosti méně než 0,2 mm, přičemž zvláště výhodné je, pokud alespoň 90 % hmotnostních ostatních složek má velikost částic mezi 0,2 a 3,0 mm.

I u ostatních složek by pokud možno neměly být přítomny prachové podíly. Toho se dosahuje například tím, že jsou ostatní
10 složky ve formě granulí a/nebo ve směsi s jednou nebo více dalšími složkami, které je možno vyrábět obvyklým způsobem, například rozprašovacím způsobem sušení, sušením odpařováním za horka, granulací/aglomerací, granulací ve vlnosku, kompaktizací na válcích, peletizací nebo extruzí. Jemnozrnné podíly s velikostí částic menší
15 než 0,2 mm, které případně vznikají při výrobě těchto složek, se přitom odstraňují s výhodou před smísením s granuláty rozvolňovadel. Do bilance rozdělení velikosti částic ostatních složek výslovně nespádají prostředky pro úpravu povrchu jako jsou zaprašovací prostředky, které jsou, jak je známo, velmi jemnozrnné a právě v hrubozrnné formě se
20 nepoužívají. Těmito prostředky pro úpravu povrchu mohou být dodatečně ošetřeny jak granuláty rozvolňovadel, tak i ostatní složky.

Jako ostatní složky přicházejí v úvahu všechny obvyklé složky pracích nebo čistících prostředků, prostředků pro předběžnou úpravu, bělicích prostředků a prostředků pro odstraňování tvrdosti vody.
25 V první řadě sem patří aniontové, neiontové, kationtové, amfoterní a zwitteriontové tensidy, anorganické a organické, ve vodě rozpustné nebo ve vodě nerozpustné builderové látky a pomocné builderové látky, bělicí prostředky, zvláště peroxidové bělicí prostředky, ale také sloučeniny aktivního chloru, které se však s výhodou zapouzdřují,
30 aktivátory bělení a katalyzátory bělení, enzymy a stabilizátory enzymů, inhibitory pěny, inhibitory zešednutí, látky, které zabraňují opětovnému zašpinění textilu, tzv. látky odpuzující nečistoty stejně jako obvyklé

anorganické soli jako jsou sírany a organické soli jako fosfonáty, optické zjasňující prostředky, barviva a parfémy. V myčkách nádobí se navíc doporučuje přísada obvyklých prostředků pro ochranu stříbra.

K výhodným aniontovým tensidům patří jak tensidy získané
5 petrochemickým způsobem jako jsou alkylbenzensulfonáty
a alkansulfonáty a alkyl(ether)sulfáty s rozvětvenými řetězci, tak
i tensidy přírodního původu, například sulfáty mastných alkylů nebo
(ether)sulfáty mastných alkylů, mýdla, sulfosukcináty apod. Zvláště
výhodné jsou - popřípadě v kombinaci s malým množstvím mýdla -
10 alkylbenzensulfonáty a/nebo alkylsulfáty, popřípadě alkylethersulfáty
s různým rozdělením délek řetězců. Zatímco v případě
alkylbenzensulfonátů jsou výhodné C11-C13-alkylbenzensulfonáty a
C12-alkylbenzensulfonát, výhodné skupiny délek řetězců u
alkylethersulfátů jsou C12 až C16, C12 až C14, C14 až C16, C16 až
15 C18 nebo C11 až C15, popřípadě C13 až C15.

K výhodným neiontovým tensidům patří zvláště C12-C18 mastné
alkoholy ethoxylované v průměru 1 až 7 mol ethylenoxidu na mol
alkoholu a odpovídající C11-C17 alkoholy, zvláště C13-C15 alkoholy,
ale také z oblasti pracích a čistících prostředků známé výše
20 ethoxylované alkoholy uvedených délek řetězců, aminoxidy,
alkylpolyglykosidy, amidy polyhydroxymastných kyselin, ethoxyláty
methylesterů mastných kyselin a tensidy typu gemini.

Jako výhodné anorganické buildery se používají zvláště obvyklé
fosforečnany, s výhodou tripolyfosfáty, zeolity a zvláště zeolit A, zeolit
25 P, zeolit X a libovolné směsi těchto látek, ale také uhličitany,
hydrogenuhličitany a krystalické a amorfní křemičitany se sekundární
prací schopností. K obvyklým pomocným builderům patří především
(ko)polymerní soli kyselin (poly)karboxylových, například kopolymery
kyselin akrylové a kyseliny maleinové, ale také polykarboxylové
30 kyseliny a jejich soli jako kyselina citronová, vinná, glutarová,
jantarová, polyasparagová apod. Použité organické pomocné buildery

může odborník v oboru určit z celé řady zveřejněných přihlášek z oblasti pracích a čisticích prostředků.

Jako bělicí prostředky se v současnosti používají především běžné peroxidové bělicí prostředky jako perboritan a peruhličitán, 5 především také v kombinaci s běžnými aktivátory bělení a katalyzátory bělení, zvláště v oblasti myček nádobí se však používají také již výše uvedené sloučeniny aktivního chloru.

V případě enzymů mají zvláštní význam nejen proteázy, ale také lipázy, amylázy, celulázy a peroxidázy, stejně jako libovolné 10 kombinace těchto enzymů.

Ve výhodné formě provedení vynálezu se používají směsi s obsahem aniontových tensidů, které obsahují různé aniontové tensidy - například alkylsulfáty a alkylbenzensulfonáty a/nebo mýdla nebo také alkylsulfáty a sulfonované estery mastných kyselin 15 s glycerolem - a/nebo aniontové tensidy v kombinaci s neiontovými tensidy, například alkylsulfáty s různými délkami řetězců, popřípadě také více typů alkylsulfátů s různými délkami řetězce v kombinaci s ethoxylovanými alkoholy a/nebo jinými výše uvedenými neiontovými tensidy. Také aniontové a neiontové tensidy mohou být například 20 přidány ve dvou různých směsích.

V další výhodné formě provedení vynálezu se alespoň 50 % hmotnostních, s výhodou 60 až 100 % hmotnostních ostatních složek před smísením s granuláty rozvolňovadel upravuje, tzn. postříkuje nebo poprašuje za podmínek granulace, přičemž zvláště výhodné jsou 25 bezvodé úpravy. Jako výhodné kapalné složky je možno uvést neiontové tensidy a/nebo polyethylenglykoly. Zvláště výhodná je však také úprava ostatních složek bezvodou taveninou neiontových sloučenin, které jsou při teplotě okolí pevné, zvláště polyethylenglykoly s relativními molekulovými hmotnostmi vyššími než 2000, s výhodou 30 mezi 4000 a 12 000. Jako zaprašovací prostředky přicházejí v úvahu tak jako u granulátů rozvolňovadel především jemnozrnné zeolity,

kyseliny křemičité, sírany, stearan vápenatý, fosforečnany a/nebo acetáty. Přitom je třeba ve výhodné formě provedení vynálezu dbát na to, aby byly před smícháním s granuláty rozvolňovadel pokud možno zcela odstraněny prachové podíly a částice menší než 0,2 mm.

5 Přiřizovatelka vychází z toho, že tato sama o sobě známá úprava povrchů zpomaluje rozpad vlastních částic v tělískách a z tohoto důvodu přispívá při výrobě tvarových tělísek toto zcela určité rozdělení částic v kombinaci s granuláty rozvolňovadel ke zvláště výhodným vlastnostem tvarových tělísek ve vodné lázni z hlediska

10 rozpadu.

Ve vynálezu se může také využívat toho, že pro zlepšení vlastností tvarových tělísek z hlediska rozpadávání mohou být prospěšné také okyselující prostředky jako kyselina citronová, vinná nebo jantarová, ale také kyselé soli anorganických kyselin

15 (hydrogensoli), například hydrogensírany, především v kombinaci se systémy obsahujícími uhličitany. V rámci tohoto vynálezu je však třeba dbát na to, aby také tyto okyselující prostředky byly přítomny v hrubozrnné, zvláště granulární formě, která pokud možno neobsahuje žádné prachové podíly s velikostí rozdělení částic, která odpovídá

20 velikosti rozdělení částic granulátů rozvolňovadel. Okyselující prostředky ve formě granulí mohou být obsaženy v tělískách například v množství 1 až 10 % hmotnostních.

Jak již bylo výše několikrát uvedeno, mají tvarová tělíska podle vynálezu, zvláště tvarová tělíska pracích prostředků a tvarová tělíska

25 bělicích prostředků, která se dosud špatně rozpadala a špatně rozpouštěla, vynikající vlastnosti z hlediska rozpadávání. To je možno vyzkoušet zvláště za kritických podmínek v obvyklých pračkách používaných v domácnosti (použití přímo v prací lázni pomocí obvyklého dávkovacího zařízení, program pro jemné prádlo nebo

30 barevné prádlo, teplota praní maximálně 40 °C) nebo v kádince při teplotě vody 25 °C. Provedení odpovídajících testů se uvádí v příkladové části.

Za těchto podmínek se úplně rozpadají tvarová tělíska podle vynálezu nejen v průběhu 10 minut; doby rozpadávání v testu v kádince jsou u výhodných forem provedení kratší než 3 minuty, zvláště méně než 2 minuty. Zvláště výhodné formy provedení mají dokonce
5 doby rozpadávání menší než 1 minuta. Doby rozpadávání méně než 3 minuty v testu v kádince dostačují k tomu, aby bylo možno tvarová tělíska pracích prostředků nebo tvarová tělíska pracích aditiv vypláchnout do prací lázně z obvyklé vyplachovací komory na prášky běžných praček používaných v domácnosti. V další formě provedení
10 vynálezu se proto nárokuje způsob praní, při kterém se tvarová tělíska přivádějí do prací lázně přes vyplachovací dávkovací zařízení pračky používané v domácnosti. Doby rozpouštění tvarových tělísek v pračce jsou s výhodou méně než 8 min a zvláště méně než 5 min.

Vlastní výroba tvarových tělísek podle vynálezu se provádí
15 nejprve suchým smísením granulátu rozvolňovadel s ostatními složkami a potom formováním, zvláště lisováním na tablety, přičemž se odkazuje na obvyklé způsoby (jak se například popisuje v běžné patentové literatuře týkající se tabletování, především v oblasti pracích nebo čisticích prostředků, zvláště ve výše uvedených patentových
20 přihláškách a v článku „Tablettierung: Stand der Technik“, SÖFW-Journal, 122. ročník, str. 1016 - 1021 (1996).

Příklady provedení vynálezu

Granulární prací prostředek s takovým rozdělením velikosti
25 částic, že se skládal z více než 90 % hmotnostních částic s velikostí mezi 0,2 a 2 mm a kromě toho neobsahoval prach, obsahoval 12,9 hmotnostních dílů alkylbenzensulfonátu, 7,4 hmotnostních dílů C13-C15 alkoholu s průměrně 5 EO, 0,8 hmotnostních dílů mýdla, 10,5 hmotnostních dílů uhličitanu sodného, 21 hmotnostních dílů
30 zeolitu A, 1,8 hmotnostních dílů křemičitanu sodného (1 : 3,0),

3 hmotnostní díly kopolymeru běžně používaného v pracích prostředcích jako pomocný builder, 0,5 hmotnostních dílů fosfonátu, 16 hmotnostních dílů monohydrátu perboritanu sodného, 2,5 hmotnostních dílů enzymatického granulátu, 7 hmotnostních dílů granulárních aktivátoru bělení (tetraacetylethylendiamin, 3 hmotnostní díly granulátu inhibitoru pění na bázi silikonového oleje a 8 hmotnostních dílů vody, byl podle vynálezu smísen se 4 hmotnostními díly granulátu rozvolňovadla (Arbocel®-TF-30-HG, firma Rettenmeier), který rovněž neobsahoval žádné prachové podíly, a ve kterém více než 90 % hmotnostních částic mělo velikost mezi 0,2 a 2 mm, a získaná směs byla potom lisována na tabletu T1. Pro lisování byl použit lis Korsch EK4; získané tablety měly průměr 44 mm, výšku 20 mm a hmotnost 40 g na kus.

Pro srovnání byla vyrobena tableta V1 stejné velikosti se stejnou hmotností, která obsahovala namísto výše uvedeného granulátu rozvolňovadla 4 hmotnostní díly mikrokrytalické celulózy (Avicel®-PH-102, firma FMC, střední velikost částic 100 µm).

Tvrdost tablet byla měřena deformací tablety až do přelomení, přičemž síla působila na postranní plochy tablety a byla zjištěna maximální síla, kterou tableta vydržela.

Pro určení rozpadávání tablety byla tableta vložena do kádinky s vodou (městská voda Düsseldorf, 16 °dH, tj. 160 mg CaO/l) (600 ml vody, teplota 30 °C) a byl měřen čas do úplného rozpadu tablety bez působení mechanických sil.

Experimentální údaje jsou uvedeny v tabulce 1:

Tabulka 1: Tablety pracího prostředku (fyzikální údaje)

Tableta	T1	V1
Tvrdost tablety	45 N	44 N

06.12.99

- 18 -

Doba rozpadu tablety	< 39 s	> 60 s
----------------------	--------	--------

Zastupuje:

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Prací nebo čisticí prostředek ve formě tvarového tělíska,
5 obsahující alespoň jedno rozvolňovadlo, které je schopno
zvýšit porozitu, popřípadě kapilaritu tvarových tělísek , zvláště
tablet a má vysokou adsorpční schopnost pro vodu,
v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e toto rozvolňovadlo je v
tvarovém tělísku přítomno v granulární, popřípadě kogranulární
10 formě, granulát rozvolňovadla obsahuje rozvolňovadlo nebo
rozvolňovadla v množství alespoň 20 % hmotnostních a
rozdělení velikosti částic granulátu rozvolňovadla zjištěné
sítovou analýzou je takové, že je přítomno maximálně 1 %
hmotnostní prachových podílů a celkem méně než 10 %
15 hmotnostních granulátu rozvolňovadla má velikost částic menší
než 0,2 mm.
2. Prací nebo čisticí prostředek ve formě tvarového tělíska podle
nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e tvarové
20 tělísko obsahuje enzymy.
3. Prací nebo čisticí prostředek ve formě tvarového tělíska podle
nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e
tvarové tělísko obsahuje bělicí prostředek.
25
4. Prací nebo čisticí prostředek ve formě tvarového tělíska podle
nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e tvarové
tělísko obsahuje builderové látky.

5. Prostředek podle některého z nároků 1 až 4, vyznačující se tím, že alespoň 50 % hmotnostních ostatních složek přítomných v tvarovém tělísku mimo granulát rozvolňovadla má velikost částic mezi 0,2 a 3 mm.
- 5
6. Prostředek podle některého z nároků 1 až 5, vyznačující se tím, že granulát rozvolňovadla obsahuje rozvolňovadlo nebo rozvolňovadla v množství 25 až 100 % hmotnostních.
- 10
7. Prostředek, zvláště ve formě tablety, podle některého z nároků 1 až 6, vyznačující se tím, že alespoň 90 % hmotnostních granulátu rozvolňovadla má velikost částic alespoň 0,2 mm a nejvýše 3 mm.
- 15
8. Prostředek podle některého z nároků 1 až 7, vyznačující se tím, že podíl granulátu rozvolňovadla s velikostí částic menší než 0,2 mm je minimalizován na 0 až 5 % hmotnostních, přičemž je výhodné, jestliže alespoň 90 % hmotnostních granulátu rozvolňovadla má velikost částic alespoň 0,3 mm a nejvýše 1,6 mm.
- 20
9. Prostředek podle některého z nároků 1 až 8, vyznačující se tím, že granulát rozvolňovadla obsahuje rozvolňovadlo v množství 50 až 100 % hmotnostních, zvláště alespoň 70 % hmotnostních.
- 25

10. Prostředek podle některého z nároků 1 až 8,
v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e granulát rozvolňovadla
je ve formě kogranulátu a obsah rozvolňovadla nebo
rozvolňovadel v granulátu rozvolňovadla je větší než 20 %
5 hmotnostních a menší než 70 % hmotnostních.
11. Prostředek podle některého z nároků 1 až 10,
v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e obsahuje granulát
rozvolňovadla v množství 1 až 25 % hmotnostních, s výhodou 2
10 až 15 % hmotnostních, přičemž zvláště výhodné je množství do
10 % hmotnostních.
12. Prostředek podle některého z nároků 1 až 11,
v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e alespoň 70 %
15 hmotnostních ostatních složek tvarových tělísek má velikost
částic mezi 0,2 a 3 mm.
13. Prostředek podle některého z nároků 1 až 12,
v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e má dobu rozpadu
20 v testu v kádince při teplotě vody 25 °C kratší než 3 minuty,
zvláště kratší než 2 minuty a dobu rozpouštění v pračce kratší
než 8 minut, zvláště kratší než 5 minut.
14. Způsob výroby praciho nebo čisticího prostředku ve formě
25 tvarového tělíska podle některého z nároků 1 až 13,
v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e se nejprve provede
smíchání granulátu rozvolňovadla s ostatními složkami za
sucha a potom se provede formování, zvláště lisování na
tablety.

15. Způsob podle nároku 14, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e alespoň 70 % hmotnostních ostatních složek tvarových
tělísek má velikost částic mezi 0,2 a 3 mm.
- 5
16. Způsob podle nároku 14 nebo 15, v y z n a č u j í c í s e
t í m , ž e ostatní složky jsou v granulární formě a/nebo
spojeny ve směsi nebo více směsích.
- 10
17. Použití pracího prostředku ve formě tvarového tělíska podle
některého z nároků 1 až 13 v pračkách pro domácnost.
18. Použití tvarového tělíska podle některého z nároků 1 až 13
nebo podle nároku 17, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
15 ž e se tělísko přivádí do prací lázně pomocí vyplachovací
komory na prášek pračky pro domácnost.

Zastupuje: