

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

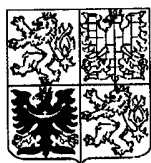
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2464-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **24. 01. 97**

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

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/597590**

(33) Země priority: **US**

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

(86) PCT číslo: **PCT/US97/01206**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/29176**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

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;
Kvietok Frank Andrej, Cincinnati, OH, US;
Harrington Roy Jerome, Hamilton, OH, US;
Heist Brent Michael, Cincinnati, 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 aditivního prostředku pro praní, který zahrnuje: a/ vložení materiálu, který tvoří tobolek, a porézních částic nosiče do mixéru, takže se vytvoří směs a porézní částice nosiče mají na sobě adsorbován parfém, b/ zhutnění uvedené směsi porézních částic nosiče a materiálu, který tvoří tobolek, tak, aby vznikly aglomeráty, které obsahují porézní částice nosiče obklopené materiálem, který tvoří tobolek, a c/ rozemletí těchto aglomerátů na částice, takže se vytvoří sypký aditivní prostředek pro praní. Tento způsob může zahrnovat také d/ oddělení uvedených částic na částice s podměrnou a nadměrnou velikostí, přičemž částice s podměrnou velikostí mají střední velikost částic menší než 150 .mí.m a částice s nadměrnou velikostí mají střední velikost částic alespoň 1100 .mí.m, a e/ recyklování částic s podměrnou a nadměrnou velikostí.

CZ 2464-98 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. Podrobněji se předložený vynález 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 a mytí nádobí stejně jako pro prací detergentní prostředky.

Dosavadní stav techniky

Většina zákazníků očekává, že produkty pro praní budou voňavé, 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 přenesse na látky, je však často mizivé. Průmysl vyrábějící prostředky pro praní proto dlouho hledá účinný dodávací systém pro parfémy 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 parfémy 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 parfémy 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 způsob dodávání avivážních činidel, včetně parfému, během cyklu praní a sušení mastnou kvarterní amoniou 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 nerozpustným ve vodě a uzavřeným v ochranné slupce potažením ve vodě nerozpustným drolivým potahovacím materiálem a komplex parfém/cyklodextrin 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 nosný materiál, 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 zlepšení proti přidání čistého parfému smíchaného s detergentními prostředky, průmysl stále ještě hle-

dá 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 parfémů, zvláště v sypké formě, který může být smíchán s pracími prostředky, takže poskytne počáteční a trvající příznivý parfémový účinek na látky, které byly tímto výrobkem pro praní ošetřeny.

Jiný problém, který souvisí se systémy dodávání parfémů, 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 během zpracování stejně jako během skladování před použitím 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 v tomto směru 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 výroby 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 porézním materiálem nosiče, s výhodou obsahujícím parfém, a následně zhutnění směsi na aglomeráty. Potom se tyto aglomeráty ve stupni mletí rozemelou na částice. Tento způsob umožňuje výrobu prací přísady, 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 "obalený", jak je zde používán, znamená, že materiál, který tvoří tobolky, 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 amorfnní 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 se zde používá, znamená "střední" velikost částic v tom, že 50 % částic je větších a 50 % částic je menších než velikost částice změřená standardní sítovou 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, takže se vytvoří směs, při čemž porézní částice nosiče mají na sobě adsorbován parfém, b) zhutnění 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) rozemletí těchto aglomerátů na částice, takže se vytvoří sypký aditivní prostředek pro praní.

Podle jiného aspektu vynálezu se získává jiný způsob výroby sypkého aditivního prostředku pro praní. Tento způsob zahrnuje následující stupně: a) vložení pevného sacharidového materiálu a porézních částic nosiče do mixéru, takže se vytvoří směs, při čemž částice porézního nosiče mají na sobě adsorbován parfém, b) zhutnění této směsi porézních částic nosiče a sacharidového materiálu tak, aby vznikly aglomeráty, které obsahují

porézní částice nosiče obklopené sacharidovým materiálem, c) rozemletí těchto aglomerátů na částice, d) rozdělení těchto částic na částice s podměrnou velikostí a na částice s nadměrnou velikostí, při čemž částice s podměrnou velikostí mají střední velikost částic menší než $150\text{ }\mu\text{m}$ a částice s nadměrnou velikostí mají střední velikost částic alespoň $1100\text{ }\mu\text{m}$, a e) recyklování částic s podměrnou a nadměrnou velikostí zpět ve stupni zhutňování.

Předložený 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 předloženého vynálezu budou zřejmě odborníkům z oblasti techniky po přečtení následujícího podrobného popisu výhodného provedení, obrázku 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 do zhutňovacího stupně, při čemž částice s nadměrnou velikostí jsou přiváděny zpět do stupně mletí.

Způsob podle vynálezu neočekávaně poskytuje prostředky, kterými se může vyrábět sypký aditivní prostředek pro praní obsahující parfém 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 tobolek a který je použit pro obalení materiálu nosiče naplněného par-

fémem, během zpracování. Tento způsob dále neočekávaně zabráňuje 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 materiálu 12, který tvoří tobolky, s výhodou sklovitého sacharidového materiálu, do mixéru 13, kterým může být jakékoliv známé zařízení pro míchání, jako je mixér Lödige KM Ploughshare mixer, komerčně dostupný od Lödige. Materiál 12, který tvoří tobolky, znamená s výhodou sacharidový materiál, který může být v krystalické formě nebo ve sklovité amorfni fázi, při čemž sklovitá fáze je nejvýhodnější. Porézní částice nosiče 14 se přivádějí do míchacího zařízení 13, takže se vytvoří směs 15 porézních částic nosiče 14 a materiálu 12, který tvoří tobolky.

Hmotnostní poměr přiváděných porézních částic nosiče 14 k materiálu 12, který tvoří tobolky, je s výhodou od 1:20 do 10:1, výhodněji od 1:5 do 5:1 a nejvýhodněji od 1:1 do 3:1. Dále je výhodné, aby střední velikost částic materiálu 12, který tvoří tobolky, byla od 5 μm do 1000 μm , výhodněji od 25 μm do 750 μm , nejvýhodněji od 50 μm do 500 μm . Bylo zjištěno, že předehřátí materiálu 12, který tvoří tobolky, způsobuje, že způsob je účinnější. Pokud jde o porézní částice nosiče 14, výhodná střední velikost částic je od 0,1 μm do 500 μm , výhodněji od 0,1 μm do 100 μm , nejvýhodněji od 1 μm do 10 μm .

Směs 15 se pak přivádí do zhutňovacího zařízení 16, mezi které patří Fitzpatrick Chilsonater, komerčně dostupný od Fitzpatrick Company, nebo podobný typ zařízení. V tomto stupni se porézní částice nosiče 14 a materiál 12, který tvoří tobolky, podrobí zhutňování za relativně vysokého tlaku, takže se vytvoří aglomeráty 18, při čemž tlak ve zhutňovači 16 je s výhodou od 0,2 MPa do 1000 MPa, výhodněji 1 MPa až 500 MPa, nejvýhodněji 2 MPa až 100 MPa. Střední doba pobytu porézních částic nosiče 14 a materiálu 12, který tvoří tobolky, ve zhutňovacím zaří-

zení 16, je s výhodou 0,01 vteřiny až 300 vteřin, výhodněji 0,05 až 120 vteřin, nejvýhodněji 0,1 až 5 vteřin. Teplota během zhutňování je s výhodou v rozmezí od 0 do 150 °C.

Aglomeráty 18 se pak vedou do mlecího zařízení 20, kterým může být jakékoliv známé mlecí zařízení, jako je kladivový mlýn. Výsledné částice se prosévají v prosévacím zařízení 24, takže se získají částice 30, které mají střední velikost částic v rozmezí od 20 μm do 2000 μm , výhodněji 100 μm až 1400 μm , ještě výhodněji 150 μm až 1100 μm .

Tento způsob popřípadě dále obsahuje stupeň prosévání nebo dělení částic 22 na částice s podměrnou velikostí nebo "jemné částice" 28 a na částice s nadměrnou velikostí nebo "nadměrné" částice 26, při čemž částice s podměrnou velikostí 28 mají střední průměr velikosti částic menší než 150 μm a nadměrné částice 26 mají střední průměr velikosti částic alespoň 1100 μm . Shora uvedené podměrné částice 28 se recyklují zpět do zhutňovacího zařízení 16, zatímco nadměrné částice se posílají zpět do mlecího zařízení 20. Dřívější znalosti odborníků z oblasti techniky by recyklovaly nadměrné částice 30 a podměrné částice 32 zpět v mixéru 13. Recyklační stupně zde popsané však nesledují toto schema, ale spíše recyklují zpět do zhutňovacího zařízení 16 a/nebo stupně mletí 20, podle potřeby. Nadměrné částice 26 mohou být popřípadě recyklovány zpět do zhutňovacího zařízení 16, i když to není na obrázku 1 uvedeno. Stupně tohoto způsobu neočekávaně vedou k minimalizování degradace sacharidového materiálu a parfému, i když jsou vystaveny vysokým teplotám pouze po extrémně krátkou dobu.

Popřípadě se může do zhutňovacího zařízení 16 nebo do nějakého jiného bodu způsobu 10 přidat jedno nebo více činidel pomáhajících zpracování nebo mazadel, aby se zvýšila tvorba aglomerátů 18. Mezi činidla pomáhající zpracování patří například stearát hořečnatý, talek (křemičitan hořečnatý), kapalný parafin, kyselina stearová, kyselina boritá, stearát vápenatý, stearát sodný, mýdlový prášek, grafit, parafinový vosk a polyethy-

lenglykoly.

Způsob podle vynálezu poskytuje sypký aditivní prostředek pro praní užitečný pro dodávání parfému při praních. Tento prostředek 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 hydrokopický index menší než 80 % hmotn. Tyto prostředky pro dodávání parfému jsou zvláště užitečné v granulovaných detergentních prostředcích, zvláště pro dodávání pracích a čistících 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 z 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 gummy, jako jsou alginátové estery, karagenin, agar-agar, kyselina pektová a přírodní gummy, 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 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, jsou užitečné jenom tehdy, jestliže jsou smíchány v takových množstvích s hydroxylovými sloučeninami užitečnými podle vynálezu, které mají žádané vyšší T_g , takže se vyrobí 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 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 změřenou hodnotu T_g hydroxylové sloučeniny). Teplota skelného přechodu je podrobně popsána také P.Peyserem: "Glass Transition Temperatures of Polymers", *Polymer Handbook*, třetí vydání, J.Brandrup a E.H.Immergut (Wiley-Interscience, 1989), str. VI/209 až VI/277.

Alespoň jedna z hydroxylových sloučenin užitečných ve sklovitých čistících 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.

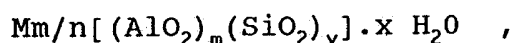
"Hydroskopický index", jak je zde používán, znamená množství vlhkosti přijaté sypkými prostředky, které se měří zvýšením procenta hmotnosti částic po testu. Hydroskopický index potřebný pro sypké prostředky podle předloženého vynálezu se stanoví tak, že se 2 g částic (částice o přibližné velikosti $500\text{ }\mu\text{m}$, 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 práci nebo čistících prostředky.

Pojem "porézní částice nosiče", jak se zde používá, znamená jakýkoliv materiál schopný nést (např. adsorbováním na povr-

chu 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 křemičitanů, 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 směsi. Pojem "zeolit", jak se zde používá, znamená krystalický hlinitokřemičitanový materiál. Strukturní vzorec zeolitu je založen na krystalické jednotce, nejmenší jednotka má strukturu obecného vzorce



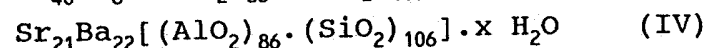
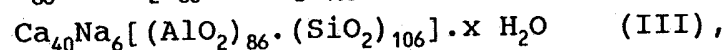
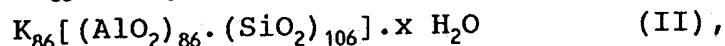
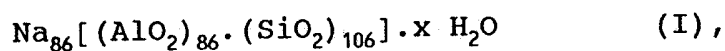
v němž n znamená valenci kationtu M, x znamená počet molekul vody na jednotku, m a y znamenají celkový počet traedravazeb na jednotku a y/m znamená číslo 1 až 100. Nejvýhodněji y/m znamená číslo 1 až 5. Kation M může být ze skupiny IA a skupiny IIA prvků, jako je sodík, draslík, hořčík a vápník.

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.

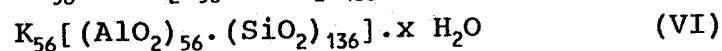
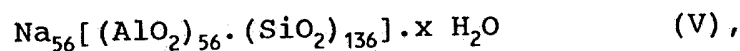
Pro účely ilustrace a ne jako omezení je ve výhodném provedení krystalickým hlinitokřemičitanovým materiálem materiál

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 hlinitokřemičitánový 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 otvorů nebo pórů 80 nm.

Zeolity používané v předloženém vynálezu jsou ve formě částic, které mají průměrnou velikost částic od 0,5 μm do 120 μm , s výhodou od 0,5 do 30 μm , 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 začnou uvolňovat jejich inkorporovaná prací činidla, zvláště tehdy, jestliže jsou vystaveny teplu 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 dobu alespoň 12 h. Po aktivaci se činidlo pomalu a řádně promíchá s aktivovaným zeolitem a popřípadě se 2 h zahřívá na 60 °C, aby se urychlila absorpční 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 použijí jenom dodávatelná činidla. Částice podle předloženého vynálezu mohou být tedy obsaženy z více než 20 % hmotn. v pracích činidlech. 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 μm , s výhodou 400 až 600 μm . To snižuje prašnost. Navíc to zmenšuje tendenci menších jednotlivých parfémovaných zeolitů propadávat se na dno nádob naplněných granulovanými detergenty, které samy o sobě mají velikost částic v rozmezí 200 až 1000 μm .

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 aldehydy, 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. růžový extrakt, fialkový extrakt a šeříková vůně. Parfémy se mohou připravovat také tak, aby se získaly žádoucí ovocné vůně, např. limetty, 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 ge-

ometrií optimalizovanou v CHEMX a použitím standardních atomových van der Waalových poloměrů. Definice těchto parametrů jsou následující:

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

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

"Plocha příčného průřezu": plocha (v nm²) daná projekcí molekuly do roviny kolmé k "nejdelší" ose molekuly.

"Molekulový objem": objem (v nm³) molekuly v konfiguraci s minimální energií.

"Plocha molekulového povrchu": arbitrární jednotky stupnice, jako jsou nm² (pro kalibrační účely mají molekuly methyl-β-naftyl-ketonu, benzylsalicylátu a kamforové pryskyřice plochy povrchu 128 ± 3, 163,5 ± 3 a 122,5 ± 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 těchto 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 má molekula tvar více se podobající 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. Vynesením těchto činidel v poměru objem/plocha povrchu proti ploše příč-

ného 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 činidla 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. Činidla, která spadají pod inkorporační linii, jsou zde označována jako "dodávatelná činidla"; činidla, která spadají do oblasti nad tuto linii, jsou zde označována jako "nedodávatelná činidla".

Pro regulaci během praní se dodávatelná činidla zadržují v zeolitovém nosiči díky funkci jejich afinity k nosiči vzhledem k soutěžícím dodávatelným činidlům. Afinita je dána molekulovým tvarem, hydrofóbností, funkcionalitou, těkavostí atd. Může být uskutečněna interakcí mezi dodávatelnými činidly se zeolitovým nosičem. Tyto interakce umožňují zlepšení během regulace inkorporovanou směsí dodávatelných činidel při praní. Specificky, podle předloženého vynálezu, použití dodávatelných činidel, která mají alespoň jeden rozměr, který je blízký rozměru póru zeolitového nosiče, zpomaluje ztráty jiných dodávatelných činidel v pracím vodném prostředí. Dodávatelná činidla, která fungují tímto způsobem, jsou zde označována jako "blokuující činidla" a jsou zde definována jejich poměrem poměr objem/plocha povrchu k ploše příčného průřezu jako ty molekuly dodávatelného činidla, 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 činidla pod "inkorporační linií" mohou být dodávána a uvolňována z prostředků podle předloženého vynálezu s tím, že výhodné materiály jsou ty, které spadají pod "blokujiící linií". Výhodné jsou také směsi blokujiících činidel a dalších dodávateľných činidel. Směsi pracíích 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. dodávateľných činidel a s výhodou obsahují od 0,1 do 100 (s výhodou od 0,1 do 50) % hmotn. blokujiících činidel z hmotnosti směsi pracíích činidel.

Je zřejmé, že u prostředků podle předloženého vynálezu, u nichž jsou parfémová činidla dodávána těmito prostředky, zákazník pro dobrý pocit 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 pracíího parfémového činidla užitečné pro pracíí částice podle předloženého vynálezu s výhodou obsahují od 0 do 80 % hmotn. dodávateľných 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. dodávateľných činidel s ODT menším nebo rovným 10 ppb.

Výhodné jsou také ty parfémy, které projdou pracíím 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 pracíích parfémových činidel užitečných u částic pro praní podle předloženého vyná-

lezu 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 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. Roztřepávací koeficient oktanol/voda parfémové složky znamená poměr mezi její rovnovážnou koncentrací v oktanolu a ve vodě. Jelikož roztřepávací koeficienty většiny parfémových složek jsou velké, je výhodnější uvádět je v jejich desítkovém logaritmu, logP.

Hodnota logP mnoha parfémových složek byla popsána. 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 nejodůvodněnějšími a široce používanými pro odhady fyzikálně-chemických vlastností, se mohou používat místo experimentálních hodnot logP při výběru parfémových složek.

Stanovení prahu detekce vůně: Plynový chromatograf se významuje stanovením přesného objemu materiálu injekčně dodaného

injekční stříkačkou, přesným poměrem dělení a uhlovodíkovou odpovědí použitím uhlovodíkového standardu o známé koncentraci a distribuci délky řetězce. Změří se přesně rychlost průtoku vzduchu. Za předpokladu, že inhalace člověkem trvá 0,2 min, 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 je pozorována vůně. 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
μm,

způsob:

split injection: split ratio 17/1

autosampler: 1,13 μl 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 může být popřípadě kombinován s fixačním činidlem

parfému. Parfémové fixační materiály, které se zde používají, se vyznačují některými kritérii, která způsobují, že jsou zvláště vhodné pro praxi podle tohoto vynálezu. Používají se přísady, které jsou dispergovatelné, toxikologicky přijatelné, kaži nedráždící, 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 jsou obsažena v množství od 10 do 50, s výhodou od 20 do 40 % hmotn. z hmotnosti parfému.

Složky přísady 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, činidel fixujících barvy, systémů skokových pH a jejich směsí. Jak lze u předloženého vynálezu zjistit mohou být činidla užitečná pro prací nebo čistící prostředky, která jsou zahrnuta do sypkých prostředků podle předloženého vynálezu, stejná jako tato činidla nebo se mohou lišit od těch činidel, která se používají pro přípravu zbytku prací a čistících prostředků obsahujících sypké prostředky vyrobené bezprostředním způsobem. Například sypké prostředky mohou obsahovat parfémové činidlo a stejné nebo různé 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 sypké prostředky mohou popřípadě obsahovat jeden nebo více dalších detergentních materiálů jako přísad nebo dalších materiálů pro napomáhání nebo zlepšení provedení čištění, ošetření předmětu, který má být vyčištěn, nebo pro úpravu estetiky detergentního prostředku (např. parfém, 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 neomezuující 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_xS", 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 atomy 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 zde popsaná obsahující celulózu jsou alkyl(s 10 až 18 atomy uhlíku)alkoxysulfáty ("AE_xS", 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 amorfni stavební materiály. Stavební složky se typicky používají v prostředcích pro praní látek proto, aby napomáhaly odstraňování příslušných ušpinění.

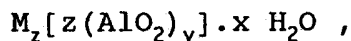
Mezi anorganické nebo atom dusíku obsahující detergentní stavební složky patří, ale bez omezení na ně, polyfosfáty (například trifosforečnany, difosforečnany a sklovité polymerní metafosforečnany), fosfonáty, fytáty (solí kyseliny fytové), křemičitany, uhličitany (včetně hydrogenuhlíčanů a seskviuhlíčanů), 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 SiO_2 : Na_2O 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 $\text{delta-Na}_2\text{SiO}_5$ 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 $\text{delta-Na}_2\text{SiO}_5$ (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 bělících činidel a jako složka pro systémy regulace pění.

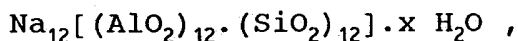
Příklady uhličitanových stavebních složek jsou uhličitaný alkalických alkalických zemin a kovů, jak jsou popsány v SRN patentové přihlášce 2 321 001, publikované 15. listopadu 1973. Jak bylo shora uvedeno - pro tento vynález jsou užitečné hlinitokřemičitanové složky. Hlinitokřemičitanové složky jsou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

důležité v nejběžněji prodávaných vysokoúčinných granulovaných 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 amorfni 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 μm .

Mezi organické 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 sod-

ná, draselná a lithná sůl, nebo alkanolamoniové soli.

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 Lambertiho 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-1,1-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, sacharidů nebo

triglyceridů, například pro prevenci přenosu barviv a pro regeneraci látek. Mezi další enzymy 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 nepříjemný pach během používání. 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 měkýš). 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 obchodním označením Carezyme^(R) a Celuzyme^(R).

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, byla vyvinuta a je prodávána jako Esperase^(R) firmou Novo. Příprava tohoto enzymu a analogických enzymů je popsána v britském patentovém spisu 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^(R) od International Bio-Synthetics, Inc. (Nizozemí). Mezi další proteázy patří proteáza A (popsaná v evropské patentové přihlášce 130 756, 9. ledna 1985) a proteáza B (popsaná v evropské patentové přihlášce 87 303 761.8, 28. dubna 1987, a 130 756 (Bott a spol.), 9. ledna 1985).

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

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., Nizozemí, a lipázy z *Pseudomonas gladioli*. Enzym Lipolase odvozený od *Humicola lanuginosa* a komerčně dostupný od Novo, viz evropský patent 341 947, je výhodnou lipázou pro použití podle vynálezu.

Peroxidázové enzymy se mohou používat v kombinaci s kyslí-

kovými 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, které jsou přítomny v pracovním roztoku. Mezi peroxidázy známé z oblasti techniky patří křenová peroxidáza, lignináza a halogenperoxidáza, jako je chlor- nebo brom-peroxidáza. Detergentní prostředky obsahující peroxidázu jsou popsány například ve spisu WO 89 099 813, publikovaném 19. října 1989.

Mnoho enzymových materiálů a prostředků pro jejich zavedení do syntetických detergentních prostředků je popsáno také v USA patentu 3 553 139, 5. ledna 1971, McMartyho a spol. Enzymy jsou dále popsány v USA patentu číslo 4 101 457 Placeho a spol., 18. července 1978, a USA patentu č. 4 507 219 Hughese, 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., 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., 17. srpna 1971, a v evropském patentovém spisu 0 199 405 Venegase, 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 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 uložení na hydrofóbní vlákna a zůstávají tam přilnuta po celý pracovní a máchací cyklus, čímž slouží jako kotva pro hydrofilní segmenty. To může umožnit, že vyskytující se skvrny, se po ošetření s polymerními činidly uvolňujícími ušpinění snadněji čistí v dal-

ších pracích procesech.

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 ukládání 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 také obsahují oxyethylentereftalát, poměr oxyethylentereftalát:oxyalkylen(se 3 atomy uhlíku)tereftalátové jednotky je 2:1 nebo nižší, ii) alkylen(se 4 až 6 atomy uhlíku)ové nebo oxyalkylen(se 4 až 6 atomy uhlíku)ové 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-celulózových derivátů nebo jejich směsí, a tyto celulózové 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 hydro-

xyla, 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 typicky stupeň polymerace od 200, i když se mohou používat vyšší množství, s výhodou od 3 do 150, výhodněji od 6 do 100. Mezi vhodné alkylen(se 4 až 6 atomy uhlíku)ové 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 poly(vinylester)ovými hydrofóbními segmenty zahrnují roubované kopolymery poly(vinylester)u, např. vinylesteru s 1 až 6 atomy uhlíku, s výhodou poly(vinylacetát) 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 ethylenteretalátu a polyethyleno-

xid(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 ethylentereftalátu obsahující 10 až 15 % hmotn. ethylentereftalátových jednotek spolu s 90 až 80 % hmotn. polyoxyethylentereftalátových 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. Scheibela a E.P.Gosselinka, vydaném 6. listopadu 1990. Mezi další vhodná polymerní činidla uvolňující ušpinění patří tereftalátové polyestery z USA patentu č. 4 711 730 Gosselinka a spol., vydaného 8. prosince 1987, aniontovým koncem ukončené oligomerní estery z USA patentu č. 4 721 580 Gosselinka, vydaného 26. ledna 1988, a blokové polyesterové oligomerní sloučeniny z USA patentu č. 4 702 857 Gosselinka, vydaného 27. října 1987.

Mezi výhodná polymerní činidla uvolňující ušpinění patří také činidla uvolňující ušpinění z USA patentu 4 877 896 Maldonada a spol., vydaného 31. října 1989, který popisuje aniontové, zvláště sulfoaroylové, na konci uzavřené tereftalátové estery.

Jestliže se používají, činidla uvolňující ušpinění budou

obvykle přítomna v množství od 0,01 do 10, 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. Opakovací 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, krystaličnost snižujícího stabilizátoru, s výhodou vybraného ze skupiny sestávající z xylensulfonátu, kumensulfonátu, toluensulfonátu a jejich směsí.

Potlačovatelé pěnění: 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", jak je popsáno v USA patentu 4 489 455 a 4 489 574, a u praček evropského typu s předním plněním.

Jako potlačovatelé pěnění se mohou používat rozmanité materiály. Potlačovatelé pěnění 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 pěnění 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 pěnění mají typicky uhlovodíkové řetězce s 10 až 24 atomy uhlíku, s výhodou s 12 až 18 atomy uhlíku. Mezi vhodné soli patří soli alkalické-

ho 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-alkyldiaminchlortriaziny 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 kapalném formě. Kapalně uhlovodíky jsou kapalné 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 (atmosferický tlak). 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 nenasycené 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 parafinů a cyklických uhlovodíků.

Jiná výhodná kategorie povrchově neaktivních potlačovatelů pění zahrnuje silikonové potlačovatele pění. Tato kategorie zahrnuje použití polyorganosiloxanových olejů, jako je polydimethylsiloxan, disperze nebo emulze polyorganosiloxanových olejů nebo pryskyřic a kombinace 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 Starche M.S., publikované 7. února 1990.

Další potlačovatelé pění tohoto typu (silikonového typu) jsou popsány v USA patentu 3 455 839, který se týká prostředků a způsobu odpěňování 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 SiO_2 jednotek v poměru $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ jednotek k 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 fáze vyrobeno z kopolymerů polyethylenglykolů nebo polyethyl/polypropylenglykolu nebo jejich směsí (s výhodou) nebo polypropylenglykolu. 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 pěněním popřípadě obsahují od 0,001 do 1, s výhodou od 0,01 do 0,7, nejvýhodněji od 0,05 do 0,5 % hmotn. uvedeného silikonového potlačovatele pěnění, který obsahuje 1) nevodnou emulzi primárního protipěnového 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 složek a), b) a c) směsi 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 Starche, vydaný 18. prosince 1990, 4 983 316 Starche, vydaný 8. ledna 1991, 5 288 431 Hubera 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 pou-

žívaná 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 Enichem. 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 prostředku, i když se mohou používat vyšší množství. Tento horní limit je praktický vzhledem k minimální ceně a efektivitě nižších množství pro účinnou regulaci pění. S výhodou se používá od

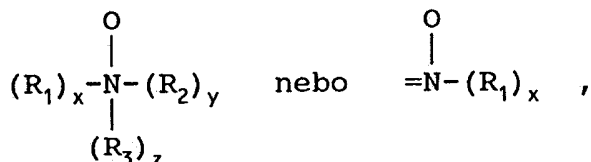
0,01 do 1 % hmotn. silikonového potlačovatele pění, výhodněji od 0,25 do 0,5 % hmotn. Tato hmotnostní procenta, jak se zde používají, zahrnují jakýkoliv oxid křemičitý, který se může používat v kombinaci s polyorganosiloxanem, stejně jako jakékoliv materiály, které lze používat jako přísady, které se mohou používat. Monostearylfosfátové činidlo potlačující pění se obecně používá v množstvích od 0,1 do 2 % hmotn. z hmotnosti prostředku. Potlačovatelé pění uhlovodíkového typu se typicky používají v množstvích od 0,01 do 5,0 % hmotn., i když se mohou používat vyšší množství. Potlačovatelé pění 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 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.

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 je 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: $-NC(O)-$, $-C(O)O-$, $-S-$, $-O-$, $-N=$, 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-oxidy jsou ty, v nichž R znamená heterocyklickou skupinu, jako je pyridin, pyrrol, imidazol, pyrrolidin, piperidin a jejich derivá-

ty.

Skupina N-O může znamenat skupinu následujících obecných vzorců



v nichž R_1 , R_2 a 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, polyalkylen, polyester, polyether, 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".

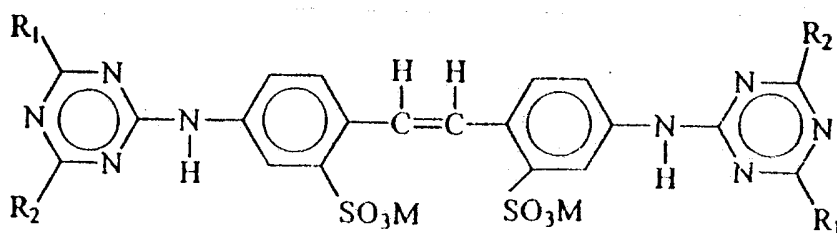
Nejvýhodnějším polyamin-N-oxidem užitečným v prostředcích podle vynálezu je poly(4-vinylpyridin-N-oxid), který má průměrnou molekulovou hmotnost 50 000 a poměr aminu k amin-N-oxidu je 1:4.

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 zjasňovacích 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 činidel.

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 takto proto, že mají vysokou afinitu k látkám v pracím roztoku a tedy se relativně rychle na 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 konvenční optická zjasňující činidla, 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, činidla pomáhající při zpracování, barviva nebo pigmenty, zesilovače pění a parfémy.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Prášková sacharosa o velikosti částic $300\text{ }\mu\text{m}$ a vlhkosti menší než 5 % hmotn. se smíchá se zeolitem X v poměru 1:1. Část této směsi, 0,2 až 0,3 g, se pak umístí do tabletovací formy. Tato forma sestává ze tří částí, které lze úplně rozebrat. Základní desky, o čelním průměru 1,4 cm, mají vysoce leštěné povrchy. Třetí část je určena pro sestavení těchto dvou základních desek a umístění vzorku. Horní základní deska se umístí do příslušné polohy a celá sestava se umístí mezi desky hydraulického lisu schopného vyvinout tlak 12 000 kg. Potom se na tabletovou formu aplikuje tlak 41,8 MPa a nechá se 1 minutu působit. Tlak se pak uvolní, forma se rozebere, výsledná peleta se vyjme z formy a podrobí se standardním mlecím a prosévacím operacím. Získají se tak částice o střední velikosti částic $500\text{ }\mu\text{m}$.

Příklad 2

Prášková sacharosa o velikosti částic $300\text{ }\mu\text{m}$ a vlhkosti menší než 5 % hmotn. se smíchá se zeolitem X v poměru 1:1. Směs se pak umístí do konvenční laboratorní sušárny zahřáté na $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Po 5 minutách při $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ se část této směsi, 0,2 až 0,3 g, umístí do tabletovací formy zahřáté na $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tato forma sestává ze tří částí, které lze úplně rozebrat. Základní desky, o čelním průměru 1,4 cm, mají vysoce leštěné povrchy. Třetí část je určena pro sestavení těchto dvou základních desek a umístění vzorku. Horní základní deska se umístí do příslušné polohy a celá sestava se umístí mezi desky hydraulického lisu schopného vyvinout tlak 12 000 kg. Potom se na tabletovou formu aplikuje tlak 19,0 MPa. Tlak se pak uvolní, forma se rozebere, výsledná peleta se vyjme z formy a podrobí se standardním mlecím a prosévacím operacím. Získají se tak částice o střední velikosti částic $600\text{ }\mu\text{m}$.

Příklad 3

Maltodextrinový prášek, Lodex-10TM (American Maize Co.), s dextrosovým ekvivalentem 10, velikostí částic 300 μm a vlhkostí menší než 5 % hmotn., se smíchá se zeolitem X v poměru 1:1. Část této směsi, 0,2 až 0,3 g, se pak umístí do tabletovací formy. Tato forma sestává ze tří částí, které lze úplně rozebrat. Základní desky, o čelním průměru 1,4 cm, mají vysoce leštěné povrchy. Třetí část je určena pro sestavení těchto dvou základních desek a umístění vzorku. Horní základní deska se umístí do příslušné polohy a celá sestava se umístí mezi desky hydraulického lisu schopného vyvinout tlak 12 000 kg. Potom se na tabletovou formu aplikuje tlak 41,8 MPa a nechá se 1 minutu působit. Tlak se uvolní, forma se rozebere, výsledná peleta se vyjme z formy a podrobí se standardním mlecím a prosévacím operacím. Získají se tak částice o střední velikosti částic 500 μm .

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.

26.08.98

PV

2464-98

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 následující stupně:
 - a) vložení materiálu, který tvoří tobolky, a porézních částic nosiče do mixéru, takže se vytvoří směs a porézní částice nosiče mají na sobě adsorbován parfém,
 - b) zhutnění uvedené 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) rozemletí těchto aglomerátů na částice, 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 střední doba pobytu porézních částic nosiče a materiálu, který tvoří tobolky, v mixéru je od 0,01 do 300 vteřin.
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 hmotnostní poměr porézních částic nosiče a materiálu, který tvoří tobolky, ve stupni, ve kterém se tyto materiály vkládají do mixéru, je od 1:20 do 10:1.
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 střední velikost částic materiálu, který tvoří tobolky, ve stupni, ve kterém se tyto materiály vkládají do mixéru, je od 5 μm do 1000 μm .
5. Způsob výroby podle nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že střední velikost porézních částic nosiče ve stupni, ve kterém se tyto materiály vkládají do mixéru, je od 0,1 μm do 500 μm .
6. Způsob výroby podle nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í

c í s e t í m, že materiál, který tvoří tobolky, ve stupni, ve kterém se tento materiál vkládá do mixeru, je v podstatě ve sklovité fázi.

7. Způsob výroby podle nároků 1 až 6, v y z n a č u j í - c í s e t í m, že dále obsahuje stupeň dělení uvedených částic na částice s podměrnou velikostí a na částice s nadměrnou velikostí, při čemž částice s podměrnou velikostí mají střední velikost částic menší než $150\text{ }\mu\text{m}$ a částice s nadměrnou velikostí mají střední velikost částic alespoň $1100\text{ }\mu\text{m}$.
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 zhutňování a recyklování 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 recyklování částic s podměrnou velikostí a nadměrných částic zpět ve stupni zhutňování.
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 následující stupně:
 - a) vložení pevného sacharidového materiálu a porézních částic nosiče do mixéru, takže se vytvoří směs a částice porézního nosiče mají na sobě adsorbován parfém,
 - b) zhutnění uvedené směsi porézních částic nosiče a sacharidového materiálu tak, aby vznikly aglomeráty, které obsahují porézní částice nosiče obklopené sacharidovým materiálem,
 - c) rozemletí těchto aglomerátů na částice,
 - d) oddělení uvedených částic na částice s podměrnou velikostí a na částice s nadměrnou velikostí, při čemž částice s podměrnou velikostí mají střední velikost částic menší než $150\text{ }\mu\text{m}$ a částice s nadměrnou velikostí mají

25.08.98

48

střední velikost částic alespoň 1100 μm , a

e) recyklování částic s podměrnou a nadměrnou velikostí
zpět ve stupni zhutňování.

Zastupuje:

1/1

