

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

290 131

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1995 - 2430**

(22) Přihlášeno: **07.04.1994**

(30) Právo přednosti: **19.04.1993 GB 1993/9308047**

(40) Zveřejněno: **17.01.1996**
(Věstník č. 1/1996)

(47) Uděleno: **04.04.2002**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **12.06.2002**
(Věstník č. 6/2002)

(86) PCT číslo: **PCT/EP94/01115**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO EP94/01115**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷:
C 11 D 3/12
C 11 D 3/39

(73) Majitel patentu:

UNILEVER N.V., Rotterdam, NL;

(72) Původce vynálezu:

Chapple Andrew Paul, Clwyd, GB;

(74) Zástupce:

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

(54) Název vynálezu:

**Částicový detergentní bělicí nebo čistící
prostředek**

(57) Anotace:

Částicové detergentní, bělicí nebo čistící prostředky, obsahující složky citlivé na vlhkost, například bělicí složky a také obsahující krystalický hlinitokřemičitan (zeolit), mají významně zvýšenou stabilitu složek citlivých na vlhkost, zejména peruhličitanu sodného nebo určitých bělicích katalyzátorů, jestliže vyměnitelné kationty krystalického hlinitokřemičitanu tvoří kationty slabé monoacidické báze, například amoniové, lithiové nebo vodíkové ionty.

CZ 290131 B6

Částicový detergentní bělicí nebo čisticí prostředek

Oblast techniky

Předložený vynález se týká částicových detergentních, bělicích nebo čisticích prostředků, obsahujících krystalické hlinitokřemičitany (zeolity), a obsahující také složky citlivé k vlhkosti, zejména bělicí složky, například anorganické peroxysoli jako je peruhličitan sodný, organické nebo anorganické peroxykyseliny, prekurzory bělidel nebo katalyzátory bělení.

Dosavadní stav techniky

Schopnost krystalických hlinitokřemičitanů (zeolitů) zachycovat vápníkové ionty z vodných roztoků mechanismem výměny iontů vedla k tomu, že se staly dobře známými náhradami fosfátů jako detergentních builderů. Mnohé z částicových detergentních přípravků v současné době dostupných na trhu v Evropě, Japonsku a USA, obsahují zeolity.

I když jsou některé krystalické formy zeolitů známy, byl preferován zeolitem pro použití v detergentech vždy zeolit A použitý v sodné formě.

Příklady dokumentů podle známého stavu techniky, popisujících detergentní přípravky, obsahující zeolity jsou EO 0 456 515A (Procter & Gamble), EP 0 087 35A (Union Carbide), US 4 604 224 a CA 1 072 833 (Colgate). Použití zeolitů A, X, B (P) a Y je popsáno a obecně je uváděno jejich použití s rozsahem možných kationtů, ale sodík je vždy vysoce preferovaným kationtem a všechny specifické popisy se týkají zeolitů v sodné formě.

Peruhličitan sodný je dobře známou bělicí složkou a je rozsáhle popisován v literatuře, i když v posledních letech bylo jeho použití v komerčních přípravcích nahrazeno perboritanem sodným. Peruhličitan sodný je méně stabilní než perboritan sodný za přítomnosti vlhkosti a jeho stabilizace v detergentních prostředcích byla dlouho považována za obtížnou. Tento problém se stává zvláště akutním, jestliže peruhličitan sodný má být zahrnut do detergentního prášku s vysoce pohyblivým obsahem vlhkosti, protože má sklon se při skladování deaktivovat. Tato situace se zejména týká prášků, obsahujících zeolity, protože tyto materiály obsahují velké množství relativní mobilní vody.

Tento problém je řešen v GB 0 013 259A (Kao), který navrhuje jako řešení použití zeolitu, ve kterém sodné kationty byly částečně vyměněny za ionty vápníku nebo hořčíku. Toto provedení zlepšuje stabilitu peruhličitanu sodného, ale při snížené vazebné (iontová výměna vápníku a hořčíku) účinnosti.

Alternativní řešení problému stability peruhličitanu v částicových, zeolit obsahujících prostředcích je popsáno v EP 0 522 726A (Unilever), podle kterého se běžný zeolit A nahradí maximem aluminiového zeolitu P (zeolit MAP), materiálem, který je popsán v EP 0 384 070A (Unilever). Použití tohoto zeolitu poskytuje podstatně zlepšenou stabilitu peruhličitanu sodného při skladování.

Podobná zlepšení ve stabilitě monohydrátu perboritanu sodného při skladování byla pozorována, jak je popsáno v EP 0 552 053A (Unilever); bělicích prekurzorů, jak je popsáno v naší související Mezinárodní patentové přihlášce č. WO 94/13773; a některých manganových bělicích katalyzátorů, jak je popsáno v naší související patentové přihlášce č. WO 94/21775A.

Předložený vynález je založen na zjištění, že dalších významných zlepšení ve stabilitě peruhličitanu sodného a jiných složek citlivých na vlhkost v částicovitých, zeolit obsahujících detergentních a čisticích prostředcích při skladování je možno dosáhnout použitím zeolitů, ve

5 kterých byly sodíkové ionty zcela nebo částečně nahrazeny jinými kationty. Toto je překvapující, protože iontově vyměněné formy obecně nemají nižší obsahy vlhkosti než jejich sodné formy a v předloženém vynálezu se používají v plně hydratované formě v prostředí, kde není kontrola mobilního obsahu vody. Zlepšení jsou pozorována jak se zeolitem A tak se zeolitem MAP.

10 EP 0 364 184A (Unilever) popisuje nevodné čisticí prostředky, obsahující dispergované částice hlinitokřemičitanu, které byly deaktivovány zpracováním s amoniovou nebo substituovanou amoniovou sloučeninou a pak zahřáty pro snížení obsahu vody pod 24 % hmotnostních. Zpracování snižuje hlinitokřemičitanem katalyzovaný rozklad bělicích prekurzorů jako je tetra-acetylethylendiamin v kapalném produktu. Na rozdíl od předloženého vynálezu je EP 0 364 184A zaměřen na prostředí (nevodná kapalina), ve kterém je obsah vody striktně omezen a řízen a s hlinitokřemičitany, které musí být částečně dehydratovány.

15 Podstata vynálezu

Podstatu vynálezu tvoří částicový detergentní, bělicí nebo čisticí přípravek, obsahující bělicí složku citlivou na vlhkost a krystalický hlinitokřemičitan, mající vyměnitelné kationty, kde vyměnitelnými kationty hlinitokřemičitanu jsou kationty odvozené od slabé jednosytné zásady ze skupiny amoniových, lithiových a vodíkových kationtů a jejich kombinací.

25 Specifičtěji poskytuje předložený vynález částicový bělicí detergentní přípravek, obsahující organickou detergentní povrchově aktivní látku, bělicí složku citlivou k vlhkosti a krystalický hlinitokřemičitan, tak jak je definován v předchozím odstavci.

Vynález dále poskytuje použití výše definovaného hlinitokřemičitanu pro zlepšení stability bělicí složky citlivé k vlhkosti v částicovém detergentním, bělicím nebo čisticím prostředku.

30 Vynález dále poskytuje, jako nový materiál, zeolit P, mající poměr křemíku ke hliníku, který nepřesahuje 1,33, výhodně nepřesahuje 1,15 a výhodněji nepřesahuje 0,07, mající vyměnitelné kationty, kde vyměnitelné kationty jsou odvozeny od slabé jednosytné zásady.

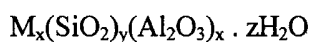
Prostředek podle vynálezu má dvě podstatné složky: hlinitokřemičitan a složku citlivou na vlhkost.

35 Iontově vyměnitelný zeolit

Prostředky podle vynálezu vyžadují jako podstatnou složku krystalický hlinitokřemičitan (zeolit), ve kterém vyměnitelné kationty tvoří alespoň část kationtů odvozených od slabé jednosytné zásady.

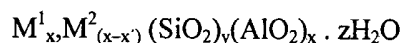
45 Takový zeolit může být snadno připraven iontovou výměnou sodného zeolitu a bude proto dále označován jako iontově vyměněný zeolit, i když by vynález mohl také zahrnout použití přímo syntetizovaných zcela nesodných zeolitů nepřipravených iontovou výměnou, jestliže takové materiály je možno připravit

Zeolity schopné výměny iontů, mají následující vzorec:



50 kde M je jednovazný kation. Poměr křemíku ke hliníku (y:x) se může měnit podle množství vody pro hydrataci.

Částečně vyměněný zeolit může být představen jako



kde M^1 a M^2 jsou dva různé vyměnitelné jednovazné kationty.

(Molární) procentický rozsah výměny pak může být pro kationt M^1 definován jako

$$\frac{x'}{x} \cdot 100$$

Hodnoty x a x' mohou být stanoveny běžnými analytickými metodami, například atomovou absorpční spektroskopií.

Výhodné kationty M^1 pro zeolity použité v předloženém vynálezu jsou amoniové, lithné a vodíku. Zeolity ve vodíkové a amoniové formě jsou preferovány a zeolity ve vodíkové formě jsou zvláště výhodné. Draslíkové ionty odvozené od silné báze, byly shledány jako mající opačný efekt, draselné zeolity poskytují horší stabilitu složek citlivých na vlhkost než, odpovídající sodné zeolity.

Výhodným kationtem M^2 je sodík.

Jestliže je M^1 vodíkový ion, je hodnota x' nejlépe determinována rozdílem mezi obsahem uhlíku (x) a obsahem druhého kationtu (M^2).

Zeolit může být v jakékoliv krystalické formě vhodné pro použití v detergentech. Jak bylo vpředu uvedeno, je zeolit A nejpobulárnějším detergentovým zeolitem. V oboru je také popsáno použití zeolitů X, Y a P (B) i když v praxi nebyly shledány vhodnými, protože jejich výměna vápníkových iontů je buď neodpovídající nebo je příliš pomalá.

Zeolit A má tu výhodu, že má „maximální aluminiovou“ strukturu, obsahující maximální možný poměr hliníku ke křemíku (nebo minimální možný poměr Si:Al 1,0), takže jeho kapacita pro příjem vápníkových iontů z vodného roztoku je výrazně vyšší než u zeolitu X, Y a P, které obecně obsahují nižší podíl hliníku (nebo mají vyšší poměr Si:Al).

V souladu s tím je v jednom z výhodných provedení vynálezu částečně nebo zcela iontově vyměněným zeolitem zeolit A.

Alternativně a nejvýhodněji může být částečně nebo zcela iontově vyměněným zeolitem MAP, který je popsán v P 0 384 070B (Unilever) jak je uvedeno výše.

Je to zeolit P s maximálním obsahem hliníku, to jest zeolit P, mající Si:Al poměr nepřevyšující 1,33, výhodně ne větší než 1,15 a nejvýhodněji ne větší než 1,07. Zeolit MAP má různé výhody oproti zeolitu A, a jednou z nich je, že i v sodíkové formě zlepšuje stabilitu peruhličitanu sodného a různých dalších bělicích složek při skladování jak je uvedeno výše.

Iontově vyměněné zeolity jsou popsány v literatuře, například v práci, jejímiž autory jsou D. W. Brech a E. M. Flanagan, „Molecular Sieves“, Soc. Chem. Ind. (Londýn), 1968, str. 47–61; US 4 346 067 (Exxon Corporation) popisuje amoniakem vyměněné zeolity a EP 0 223 396 (Mobil Oil Corporation) popisuje vodíkem vyměněné zeolity, které oboje jsou použitelné jako katalyzátory v reakcích přeměny uhlovodíků.

Nicméně se zeolit MAP v iontové vyměněné formě pokládá za nový materiál a je pro něj požadována ochrana jako součást předloženého vynálezu.

Rozsah výměny

5

Zdá se, že zeolity by měly být v iontové vyměněné formě v rozsahu alespoň 5 %, výhodně alespoň 10 % a výhodněji alespoň 20 % hmotnostních, za účelem uskutečnění přínosu ke zlepšení stability složky citlivé k vlhkosti. Větší rozsahy iontové výměny se nejen jeví jako nepřínášejí další zlepšení, ale dochází i k poklesu přínosu.

10

V souladu s tím by zeolity použité podle předloženého vynálezu měly být výhodně v iontové vyměněné formě v rozsahu alespoň 5 %, výhodněji alespoň 10 % a nejvýhodněji alespoň 20 %.

15

U zeolitu A bylo zjištěno, že poskytuje dobré výsledky, jestliže je v iontové vyměněné formě z 10 až 50 %, konkrétněji v iontové vyměněné formě ze 20 až 50 %, zatímco u zeolitu MAP bylo nalezeno, že poskytuje dobré výsledky, je-li v iontové vyměněné formě z 10 až 90 %, konkrétněji v iontové vyměněné formě z 20 až 90 %.

20

Uváděné spodní hranice jsou specificky aplikovatelné u amonných vyměněných zeolitů. Odpovídající hranice pro jiné kationty může být shodná, ale může být snadno stavitelná odborníkem v oboru metodami, které jsou zde popsány v příkladech.

Příprava iontové vyměněného zeolitu

25

Iontově vyměněný zeolit může být běžně připraven ponořením odpovídajícího sodného zeolitu do vodného roztoku soli požadovaného kationtu, například amoniové nebo lithné soli.

30

Vodíkem vyměněné zeolity mohou být připraveny podobně, ponořením do vodného roztoku silné kyseliny, například kyseliny chlorovodíkové.

35

Procenta rozsahu výměny mohou být řízena měněním koncentrace soli nebo kyseliny a množstvím přidaného zeolitu, jak je podrobněji popsáno v práci D. W. Brecka a spol. v JACS 78 5963 et seq (1956).

40

Prostředky podle vynálezu

Detergentní, bělicí nebo čistící prostředky podle vynálezu obsahují builderový systém na bázi krystalického hlinitokřemičitanu (zeolitu) a také obsahují alespoň jednu složku citlivou na vlhkost. I když je vynález považován za použitelný a jakoukoliv na vlhkost citlivou složku, byla počáteční práce soustředěna na bělicí složky citlivé na vlhkost.

Bělicí složky citlivé na vlhkost

45

Příklady bělicích složek citlivých na vlhkost zahrnují bělicí peroxysloučeniny, například anorganické nebo organické peroxysoli a peroxykyseliny, aktivátory bělidla (prekurzory bělidla) a bělicí katalyzátory.

Anorganické peroxysoli

50

Anorganické peroxysoli, zahrnují perboritany alkalických kovů, jejich perkarbonáty, perfosfáty, persilikáty a persíraný. Anorganické peroxysoli citlivé na vlhkost, na které je předložený vynález zejména použitelný, zahrnují mnohydrát perboritanu sodného a specifitěji peruhličitan sodný.

Anorganické peroxysoli mohou být výhodně použity ve spojení s prekurzorem bělidla nebo jeho aktivátoru. Prekurzory bělidla mohou samy o sobě být náchylné k vlhkosti a jejich stabilita se zlepšuje pomocí předloženého vynálezu.

- 5 Stabilizátor bělidla (pohlcovač těžkých kovů) může také být přítomen. Vhodné stabilizátory bělidla zahrnují ethylendiamintetraacetát (EDTA) a polyfosfonáty jako je Dequest (Trade Mark), sůl kyseliny ethylendiamintetramethylfosfonové (EDTMP).

Prekurzory bělidla

10

Preferované prekurzory bělidla jsou prekurzory peroxykarboxylových kyselin a prekurzory peroxybenzoové kyseliny; a prekurzory peroxyuhličitě kyseliny.

15

Příklady prekurzorů peroxykyselinových bělidel vhodných pro použití v předloženém vynálezu zahrnují:

N,N,N',N'-tetraacetylthylendiamin (TAED);

- 20 2-(N,N,N-trimethylamonium)ethyl-natrium-4-sulfofenyl-karbonát chlorid (SPCC), známý také jako cholyl-p-sulfofenylkarbonát (CSPC); natrium-nonanoyloxybenzensulfonát (SNOBS); natrium-4-benzoyloxybenzensulfonát (SBOBS); natrium 3,5,5-trimethylhexanoyloxybenzen-sulfonát (STHOBS); a pentaacetát glukózy (GPA).

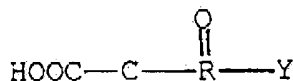
Peroxykyseliny

25

Peroxykyseliny, které jsou využitelné v předkládaném vynálezu zahrnují kyseliny organické nebo anorganické.

Organické kyseliny běžně mají obecný vzorec

30



- 35 kde R je alkylenová nebo substituovaná alkylenová skupina, obsahující 1 až 20 atomů uhlíku, popřípadě mající vnitřní amidovou vazbu; nebo fenyleneová nebo substituovaná fenyleneová skupina; a Y je vodík, halogen, alkyl, aryl, imido-aromatická nebo nearomatická skupina, zbytek karboxylové kyseliny nebo peroxykarboxylové kyseliny, nebo kvarterní amoniová skupina.

Typické monoperoxykyseliny vhodné pro použití v přípravcích podle předloženého vynálezu například zahrnují:

- 40 i) kyselinu peroxybenzoovou a na kruhu substituované peroxybenzoové kyseliny, např. kyselinu peroxy-alfanaftoovou;
- ii) alifatické, substituované alifatické a arylalkylové monoperoxykyseliny, např. kyselinu peroxylaurovou, kyselinu peroxytearovou a N,N'-ftaloylaminoperoxykapronovou kyselinu (PAP);
- 45 iii) 6-oktylamino-6-oxoperoxyhexanovou kyselinu.

Typické diperoxykyseliny vhodné pro prostředky podle vynálezu zahrnují:

50

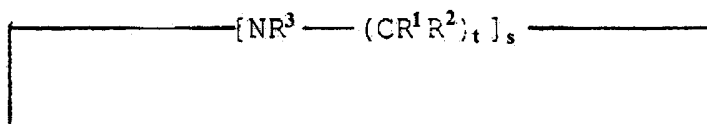
- iv) kyselinu 1,12-diperoxydodekandikarboxylovou (DPDA);

- v) kyselinu 1,9-diperoxyazelainovou;
- vi) kyselinu diperoxybrasilkovou, kyselinu diperoxysebakovou a kyselinu diperoxyisofthalovou;
- 5 vii) kyselinu 2-decyldiperoxybutan-1,4-dikarboxylovou a
- viii) kyselinu 4,4'-sulfonylbisperoxybenzoovou,
- ix) N,N'-tereftaloyl-di(6-aminoperoxykarponovou kyselinu), známou také jako N,N'-di(5-perkaroxypentyl)tereftalamid (TPCAP).
- 10

Bělicí katalyzátor

- 15 Třída bělicích katalyzátorů, které jsou použitelné v předloženém vynálezu je popsána v EP 0 458 397A a EP 0 458 398A (Unilever).

Bělicí katalyzátor je definován jako obsahující zdroj Mn a/nebo Fe iontů a ligand, kterým je makrocyclická organická sloučenina vzorce I



20

kde t je celé číslo od 2 do 3, s je celé číslo od 3 do 4, a R¹, a R³ jsou nezávisle na sobě vybrány ze skupiny, zahrnující H, alkyl, a aryl, oba popřípadě substituované.

- 25 Příklady výhodných ligandů zahrnují:

- 1,4,7-triazacyklononan (TACN);
 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyklononan (1,4,7-Me₃TACN);
 2-methyl-1,4,7-triazacyklononan (2-MeTACN);
 30 1,2,4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyklononan;
 (1,2,4,7-Me₄TACN);
 1,2,2,4,7-pentamethyl-1,4,7-triazacyklononan (1,2,2,4,7-Me₅TACN);
 1,4,7-trimethyl-2-benzyl-1,4,7-triazacyklononan a
 1,4,7-trimethyl-2-decyl-1,4,7-triazacyklononan.

35

Zvláště výhodný je 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyklononan (1,4,7-Me₃TACN).

- Výše uvedené ligandy mohou být syntetizovány metodami popsanými v práci K. Wieghardta a spol., Inorganic Chemistry 1982, 21, str. 3 086.

40

- Zdroj iontů železa a/nebo manganu a ligand mohou být připraveny odděleně nebo ve formě jedno-, dvoj- nebo čtyřjaderných komplexů manganu nebo železa. Jestliže se přidávají odděleně, může být ligand ve formě soli s kyselinou, jako je 1,4,7-Me₃TACN hydrochlorid. Zdrojem iontů železa a manganu může být ve vodě rozpustná sůl, jako je dusičnan, chlorid, síran nebo octan železa nebo manganu. Zdroj železa a/nebo manganu by měl být takový, aby ionty nebyly příliš těsně navázány, tj. všechny tyto zdroje, ze kterých ligand vzorce I, jak je zde dříve definován, může extrahovat Fe a Mn v promývací kapalině.
- 45

50

Výhodné jednojaderné komplexy mají vzorec



kde Mn je mangan v oxidačním stupni +4, R je C₁–C₂₀ zbytek vybraný ze skupiny, zahrnující alkyl, cykloalkyl, aryl, benzyl a kombinace těchto zbytků, alespoň dva zbytky R mohou být také spojeny tak, že tvoří můstkovou jednotku mezi dvěma atomy kyslíku, které jsou v koordinaci s manganem;

L je ligand vzorce I uvedeného výše;

a Y je oxidačně stabilní ion opačného náboje, nebo vzorce



kde Mn může být buď v oxidačním stupni II, III, nebo IV; každý zbytek X nezávisle na jiném představuje koordinační druh s výjimkou RO⁻, jako je Cl⁻, Br⁻, I⁻, F⁻, NCS⁻, N₃⁻, I₃⁻, RCOO⁻, RSO₃⁻, kde R je alkyl nebo aryl, oba popřípadě substituované, OH⁻, O₂²⁻, HOO⁻, H₂O, SH, CN⁻, S₄²⁻ a jejich směsi;

p je celé číslo od 1 do 3;

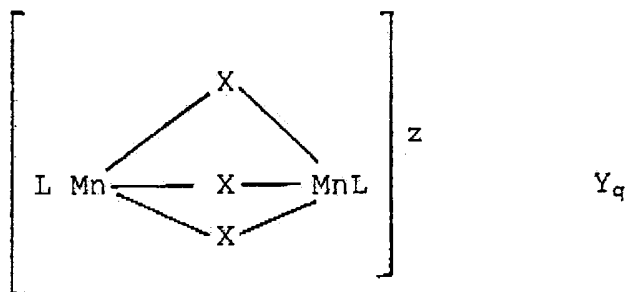
z znamená náboj komplexu a je celé číslo, které může být kladné, nula nebo záporné;

Y je ion opačného náboje, který je závislý na náboji z komplexu;

$$q = z/[\text{náboj Y}].$$

Takové jednojaderné komplexy jsou blíže popsány v souvisejícím evropském patentovém spisu EP 0 549 272.

Výhodné dvojjaderné komplexy mají vzorec



kde Mn je mangan, který může být nezávisle v oxidačním stupni II nebo IV;

každý zbytek X nezávisle na jiném představuje koordinační nebo můstkový druh, vybraný ze skupiny, zahrnující H₂O, OH⁻, O₂²⁻, SH⁻, S₂²⁻, >SO, Cl⁻, SCN⁻, S₄²⁻, N₃⁻, RSO₃⁻, RCOO⁻, NH₂⁻ a NR₃, kde

R je H, alkyl nebo aryl, oba popřípadě substituované, a R¹COO, kde R¹ je alkylový nebo arylový zbytek, oba popřípadě substituované;

L je ligand vzorce I jak byl definován výše

z znamená náboj komplexu a je celé číslo, které může být kladné nebo záporné, nebo je nula;

Y je jednovazný nebo vícevazný ion opačného náboje, poskytující výslednému náboji neutralitu, který je závislý na náboji z komplexu a

$$q = z/[\text{náboj } Y].$$

5 Takové dvojjaderné komplexy tohoto typu jsou popsány v EP 0 458 397 a EP 0 458 398A (Unilever).

Katalyzátor bělení je výhodně ve formě granulí jak je popsáno v naší mezinárodní patentové přihlášce WO 95/06710A.

10 Tyto granule obsahují:

- i) od 0,5 do 20 % hmotnostních, výhodně od 1 do 15 % hmotnostních, samotného katalyzátoru,
- 15 ii) od 5 do 90 % hmotnostních materiálu rozpustného jádra, výhodně vybraného z hydrogen-uhličitanu sodného, dusičnanu hořečnatého a draselného a síranu hořečnatého;
- iii) od 5 do 91 % hmotnostních pojivového činidla vybraného ze silikonových olejů, mastných kyselin, mastných esterů, tri-, di- a monoglyceridů, vosků a pevných uhlovodíků.

20 Zvláště výhodným pojivovým činidlem je cetostearylsteárat.

Výhodně budou tyto granule také obsahovat inertní pevnou látku. Výhodné inertní materiály zahrnují oxidy křemičité jako je Gasil, Aerosil a Sorbosil (Trade Mark); hlinky jako je kaolin, oxid hlinitý; oxid titaničitý.

25

Jiné výhodné granuláty jsou popsány v patentové přihlášce WO 95/06711.

30 Alternativně může být katalyzátor bělení ve formě granulí jak jsou popsány v naší související přihlášce EP 0 544 440A podané 18. listopadu 1992 a publikované 2. června 1993. Tyto granule obsahují:

- i) od 0,5 do 8 % hmotnostních samotného katalyzátoru,
- 35 ii) popřípadě od 0 do 90 % hmotnostních inertní soli vybrané z chloridů, uhličitanů a jejich směsí a
- iii) od 5 do 91 % hmotnostních pojivového činidla vybraného z polymerů, které jsou rozpustné ve vodě a nejsou oxidovatelné, křemičitanů alkalických kovů, směsí mýdel nasycených kyselin a jejich kombinací.

40

Výhodné pojivové činidlo je křemičitan sodný a výhodnou inertní solí je uhličitan sodný.

45 Výhodné granule zahrnují granule katalyzátor/steárat sodný/laurová kyselina a granule katalyzátor/uhličitan sodný/křemičitan sodný/zeolit.

Výhodně má manganový katalyzátor v granulích tak malý průměr částic, jak je to jen možné, výhodně pod 250 mikrometrů, pro vhodnou distribuci a pro dosažení rychlého doručení do pracovního pochodu, i když částice, které jsou příliš malé mohou také působit obtíže při manipulaci při granulačním procesu. Výhodná a optimální velikost částic manganového manganového katalyzátoru je v rozmezí od 50 do 150 mikrometrů.

50

Bělicí prostředek

Prostředek podle vynálezu může například být aditivní detergent tvořený hlinitokřemičitanovým builderem a jednou nebo více na vlhkost citlivými složkami bělicího činidla.

5

Přísada tohoto typu může být použita ve spojení s běžným produktem za podmínek, kdy vysoká tvrdost vody a/nebo velké zašpinění vyžadují zvláštní building a/nebo zvláštní bělicí kapacitu.

10

Taková přísada může také být ve formě stavebnicového systému („building block“), například jak je popsáno v EP 0 419 036A (Unilever), který může být použit spolu s podkladem a/nebo nebělicím hlavním pracím práškem.

Detergentní prostředek

15

Prostředek podle vynálezu může alternativně být částicový detergentní prostředek, který může vhodně obsahovat následující složky:

- a) jednu nebo více organických detergentních povrchově aktivních látek,
- 20 b) builderový systém, obsahující krystalický hlinitokřemičitan jak je definován výše,
- c) jednu nebo více složek citlivých na vlhkost,
- d) popřípadě další detergentní složku.

25

Detergentní složky podle vynálezu obsahující bělicí složky citlivé na vlhkost, mohou výhodně obsahovat následující složky:

- a) jednu nebo více organických povrchově aktivních složek,
- 30 b) builderový systém, obsahující krystalický hlinitokřemičitan jak je zde definován výše,
- c) bělicí systém, obsahující jednu nebo více složek citlivých na vlhkost,
- 35 d) popřípadě další detergentní složku.

Výhodné detergentní složky podle vynálezu mohou obsahovat následující složky v následujících poměrech:

- 40 a) od 2 až 60 % hmotnostních jedné nebo více detergentních povrchově aktivních látek,
- b) od 10 do 80 % hmotnostních jednoho nebo více detergentních builderů, zahrnujících zeolit v částečně nebo úplně iontově vyměněné formě,
- 45 c) od 5 do 40 % hmotnostních bělicího systému, obsahujícího bělicí složku citlivou na vlhkost a
- d) popřípadě další detergentní složky do 100 % hmotnostních.

50

Bělicí složka citlivá na vlhkost může být, jak bylo dříve uvedeno, peroxosůl, prekurzor bělidla, peruhličitan, peroxykyselina nebo bělicí katalyzátor jak je definován výše.

Detergentní povrchově aktivní látky

5 Detergentní přípravky podle vynálezu budou obsahovat jako podstatné složky jednu nebo více povrchově aktivních sloučenin (smáčedel), které mohou být zvoleny z mýdlových a nemýdlových aniontových, kationtových, neiontových, amfoterních látek a sloučenin s oběma typy iontů a jejich směsí. Mnoho vhodných detergentně aktivních sloučenin je dostupných a jsou plně popsány v literatuře, například v „Surface-Active Agents and Detergents“, sv. I a II, Schwartz, Perry a Berch.

10 Výhodné detergentně aktivní sloučeniny, které mohou být použity, jsou mýdla a syntetické nemýdlové aniontové a neiontové sloučeniny.

15 Aniontové povrchově aktivní látky jsou dobře známé odborníkům v oboru. Příklady zahrnují alkylbenzensulfonáty, zejména lineární alkylbenzensulfonáty, mající alkylový řetězec o délce C_8 – C_{15} ; primární a sekundární alkylsulfonáty, zejména C_{12} – C_{15} ; primární alkylsulfáty; alkylether-sulfáty; olefinsulfonáty; alkylxylensulfonáty; dialkylsulfosukcináty a sulfonáty esterů mastných kyselin. Obecně jsou výhodné sodné soli.

20 Neiontové povrchově aktivní látky, které mohou být použity, zahrnují primární a sekundární alkoholethoxyláty, zejména C_8 – C_{20} primární a sekundární alifatické alkoholy ethoxylované průměrně 1 až 20 mol ethylenoxidu na mol alkoholu a zejména C_9 – C_{15} primární alifatické alkoholy ethoxylované průměrně 1 až 10 ml ethylenoxidu na mol alkoholu.

25 Zajímavé jsou také neethoxylovaná neiontová smáčedla, například alkylpolyglykosidy; O-alkanoylglukosidy jak jsou popsány v EP 0 423 968A (Unilever); a polyhydroxyamidy.

30 Volba detergentně aktivní sloučeniny a přítomného množství bude záviset na zamýšleném použití detergentního přípravku: mohou být zvoleny různé systémy smáčedel, jak je to známo odborníkům, formulujícím tyto přípravky, pro produkty pro ruční praní a pro produkty zamýšlené pro použití v různých typech praček.

Celkové množství přítomného smáčedla bude také záviset na zamýšleném konečném použití, ale obecně může být v rozmezí od 2 do 60 % hmotnostních, výhodně 5 až 40 % hmotnostních.

35 Detergentní prostředky vhodné pro použití ve většině automatických praček obecně obsahují aniontové nemýdlové smáčedlo nebo neiontové smáčedlo nebo kombinace těchto dvou v jakémkoliv poměru, popřípadě spolu s mýdlem.

Detergentní builderový systém

40 Detergentní prostředky podle vynálezu také obsahují jeden nebo více detergentních builderů. Celkové množství detergentního builderu v prostředcích bude výhodně v rozmezí od 10 do 80 % hmotnostních.

45 Detergentní builderový systém prostředků podle vynálezu je založen na zeolitu, popřípadě ve spojení s jedním nebo více doplňkovými buildery.

50 Množství přítomného zeolitu může být výhodně v rozmezí od 5 do 60 % hmotnostních, výhodněji od 15 do 40 % hmotnostních, vypočítáno na bezvodý základ (odpovídá od 6 do 75 % hmotnostních, výhodně od 19 do 50 % hmotnostních, počítané na hydratovaný základ).

55 Zeolit může být, je-li to žádoucí, použit ve spojení s jinými anorganickými nebo organickými buildery. Anorganické buildery, které mohou být přítomny, zahrnují uhličitán sodný, je-li to žádoucí v kombinaci s krystalizačním očkovacím materiálem pro uhličitán vápenatý, jak je popsáno v GB 1 437 950 (Unilever). Organické buildery, které mohou být přítomny, zahrnují

polykarboxylátové polymery jako jsou polyakryláty, kopolymery akrylové/maleinové a akrylické fosfináty; monomerní polykarboxyláty jako jsou citráty, glukonáty, oxydisukcináty, glucerol mono-, di- a trisukcináty, karboxymethyloxysukcináty, karboxymethyloxymalonáty, dipikolináty, hydroxyethyliminodiacetáty, alkylalkenylmalonáty a sukcináty; a soli sulfatovaných mastných kyselin. Tento seznam není míněn jako vyčerpávající.

Výhodné doplňkové buildery pro použití ve spojení se zeolitem zahrnují soli kyseliny citronové, konkrétněji citrát sodný, výhodně používané v množstvích od 3 do 20 % hmotnostních, výhodněji od 5 do 15 % hmotnostních. Kombinace zeolitu MAP s citrátem jako detergentního builderového systému je popsána v EP 0 448 297A (Unilever).

Výhodné jsou také polykarboxylátové polymery, zejména kopolymery kyseliny akrylové/-maleinové, výhodně používané v množstvích od 0,5 do 15 % hmotnostních, zejména od 1 do 190 % hmotnostních, detergentního prostředku; kombinace zeolitu MAP s polymerními buildery je popsána v EP 0 502 675A (Unilever).

Bělicí systém

Jak bylo uvedeno dříve, detergentní prostředky podle vynálezu mohou obsahovat bělicí systém, který zahrnuje alespoň jednu na vlhkost citlivou složku. Bělicí systém může obecně obsahovat bělicí peroxysloučeninu, například anorganickou nebo organickou peroxosůl, popřípadě ve spojení s bělicím aktivátorem (bělicí prekurzor) pro zlepšení bělicího působení při nízkých teplotách praní; nebo anorganické nebo organické peroxykyseliny. Stabilizátor bělidla (pohlcovač těžkých kovů) může být rovněž přítomen. V souladu s výhodným provedením vynálezu může být také přítomen katalyzátor bělení, jak byl dříve definován.

Výhodné anorganické peroxosoli jsou monohydrát perboritanu sodného a peruhličitan sodný. Jak je uvedeno výše, je peruhličitan sodný zvláště citlivý k vlhkosti a je přínosem pro předložený vynález.

V detergentních prostředcích podle vynálezu může být peruhličitan sodný (nebo jiné peroxosoli) výhodně přítomen v množství do 5 do 30 % hmotnostních, výhodně od 10 do 25 % hmotnostních, vztaženo na celý přípravek.

Prekurzory bělidla jsou výhodně použity v množstvích od 1 do 8 % hmotnostních, výhodně od 2 do 5 % hmotnostních.

Organické nebo anorganické peroxykyseliny normálně užívají v množství od 2 do 10 % hmotnostních výhodně od 4 do 8 % hmotnostních.

Množství bělidlového katalyzátoru popsaného výše jsou přítomny v detergentních prostředcích podle vynálezu v množství od 0,02 do 0,08 % hmotnostních.

Další složky

Další materiály, které mohou být použity v detergentních prostředcích podle vynálezu zahrnují křemičitan sodný; činidla proti znovu ukládání jako jsou celulózové polymery; fluorescery; anorganické soli jako je síran sodný; činidla potlačující pění nebo pěnicí boostery podle potřeby; pigmenty; a parfémy. Tento seznam není míněn jako vymezující.

Příprava detergentních prostředků

Částicové detergentní prostředky podle vynálezu mohou být připraveny jakoukoliv vhodnou metodou.

5 Jedna ze vhodných metod zahrnuje sušení rozprašováním suspenze kompatibilních na teplo citlivých složek a alespoň části detergentně aktivních sloučenin a pak nastříkání na nebo následné přidání těchto složek, které nejsou vhodné pro zpracování v suspenzi, zahrnujících peruhličitan sodný a jakékoliv jiné bělicí složky. Odborník ve formulování prostředků nebude mít žádné potíže s tím, aby se rozhodl, jaké složky by měly být zahrnuty v suspenzi a jaké ne.

10 Prostředky podle vynálezu mohou být také připraveny plně nevěžovými postupy, například mísením za sucha a granulací nebo tak zvaným procesem „part-part“, zahrnujícím kombinaci výrobních stupňů věžových a nevěžových.

10 Přínos předloženého vynálezu se projevuje v sypné hmotnosti prášků, například 700 g/l nebo výše. Takové prášky se mohou připravit buď post-věžovým zhutněním postřikem sušeného prášku, nebo plně nevěžovým postupem jako je suché mísení a granulace, v obou případech je výhodné použít vysokorychlostní mixér/granulátor.

15 Způsoby, používající vysokorychlostní mixér/granulátory jsou popsány např. v EP 0 340 013A, EP 0 367 339A, EP 0 390 251A a EP 0 420 317A (Unilever).

20 Příklady provedení vynálezu

25 Vynález je dále ilustrován následujícími příklady, ve kterých jsou díly a procenta hmotnostní, pokud není uvedeno jinak. Příklady označené čísly jsou podle vynálezu, zatímco příklady označené písmeny jsou srovnávací.

25 Příklady 1 až 14, srovnávací příklady A a B

Příprava iontově vyměněných zeolitů

30 Příklad 1

Příprava amoniem vyměněného zeolitu

35 Zeolit sodný 4A v práškové formě /Wessalith (Trade Mark) P od fy Degussa/, byl převeden na částečně amoniem vyměněný následujícím způsobem.

40 150 g hydratovaného zeolitu sodného 4A se rozmíchá na kaši s 1 litrem 0,2 molárního roztoku síranu sodného (upraven na pH 9 hydroxidem amonným) po 1 hodinu při 60 °C. Suspenze se pak filtruje a filtrační koláč se znovu rozmíchá v dalším 1 litru čerstvého roztoku síranu amonného. tento postup se opakuje a získají se celkem tři výměnné stupně. Zeolit se nakonec odfiltruje a promyje se demineralizovanou vodou a pak suší v sušárně při 100 °C. Sušený zeolit se drtí v hmoždíři tloučkem a uchovává se při teplotě okolí po několik dnů pro plnou rehydrataci.

45 Vypočtený obsah amonia (NH₄)⁺ pro plně vyměněný zeolit je 10,0 % hmotn. NH₄. Materiál připravený jak je popsáno výše měl obsah amonia (NH₄) 5,04 % hmotn., což odpovídá 50,4 % výměně.

Příklad 2

Příprava amoniem vyměněného zeolitu MAP

- 5 Amoniem vyměněný zeolit MAP se připraví metodou popsanou v příkladu 1, ze zeolitu sodného MAP připraveného metodou podobnou té, která je popsána v příkladu 1 až 3 EP 0 384 070A (Unilever). Výchozí zeolit MAP měl poměr křemíku ke hliníku 1,0.

- 10 Vypočtený obsah amonia pro plnou výměnu zeolitu MAP je 10,4 % hmotn. Vyměněný materiál měl obsah amonia (NH_4) 7,95 % hmotn., což odpovídá 76,4 % výměny.

Příklad 3

- 15 Příprava lithiem vyměněného zeolitu A

- 20 Zeolit sodný 4A byl převeden(částečně) na lithiem vyměněnou formu metodou podobnou metodě, která je popsána v příkladu 1, za použití 0,2 molárního roztoku chloridu lithného místo roztoku síranu amonného.

Příklad 4

Příprava lithiem vyměněného zeolitu MAP

- 25 Zeolit lithný MAP byl připraven ze sodného zeolitu MAP použitého v příkladu 2 metodou popsanou v příkladu 3.

- 30 Příklad 5

Příprava vodíkem vyměněného zeolitu A

- 35 150 g hydratovaného zeolitu sodného 4A se rozmíchá ve 3 litrech demineralizované vody. Hodnota pH suspenze se sleduje použitím pH elektrody a pH se upraví na hodnotu 8,0 pomalým přidáváním 0,1 molárního roztoku kyseliny chlorovodíkové. Po přidavku kyseliny se zeolit odfiltruje, promyje se demineralizovanou vodou a suší v sušárně při 100 °C. Sušený zeolit se drtí v hmoždíři tloučkem a uchovává se při podmínkách okolí po několika dnů pro plnou rehydrataci.

40

Příklad 6

Příprava vodíkem vyměněného zeolitu MAP

- 45 Částečně vodíkem vyměněný zeolit MAP se připraví ze zeolitu sodného MAP použitého v příkladu 2 metodou popsanou v příkladu 5.

Srovnávací příklad A

50

Příprava draslíkem vyměněného zeolitu A

- 55 Částečně vyměněný zeolit A se připraví ze sodného zeolitu A použitého v příkladu 1 metodou popsanou v příkladu 3 s tím rozdílem, že se roztok chloridu lithného nahradí 0,2 molárním roztokem chloridu draselného.

Srovnávací příklad B

- Částečně draslíkem vyměněný zeolit MAP se připraví ze sodného zeolitu MAP použitého v příkladu 2 metodou popsanou v příkladu 4 s tím rozdílem, že se roztok chloridu lithného nahradí 0,2 molárním roztokem chloridu draselného.

Příklady 7 až 10

- Příprava různých částečně vyměněných vzorků sodík/amonium zeolitu 4A

- 150 g vzorky hydratovaného sodného zeolitu byly míchány s roztoky síranu amonného (1 litr), majícími různé koncentrace, při pH 9 po 1 hodinu při 40 °C. Zeolity pak byly odfiltrovány a sušeny v sušárně při 100 °C. Sušené vzorky zeolitu byly pak drceny ve hmoždíři tloučkem a ponechány plně hydratovat za okolních podmínek po několik dnů. Výsledné produkty byly analyzovány pro stanovení dosažené aktuální výměny amoniem.

Příklad	koncentrace síranu amonného (molární)	obsah amonia (% hmotn.)	rozsah výměny (%)
7	0,10	1,31	13
8	0,21	2,35	23
9	0,41	3,60	35
10	0,82	4,74	46

- Příklady 11 až 13

Příprava vzorků částečně vyměněného zeolitu MAP sodík/amonium

- Čtyři vzorky částečně vyměněného zeolitu MAP sodík/amonium byly připraveny metodou popsanou v příkladech 7 až 10.

Preparativní a analytické hodnoty jsou následující

Příklad	koncentrace síranu amonného (molární)	obsah amonia (% hmotn.)	rozsah výměny (%)
11	0,11	1,13	11
12	0,21	2,47	24
13	0,42	5,89	57,5
14	0,84	8,74	85

- Příklady 15 až 30, srovnávací příklady C až K

Stabilita peruhličitanu sodného

- Příklady 15 až 17, srovnávací příklady C a D

Stabilita peruhličitanu sodného ve směsích zeolit A/peruhličitan

- Testované vzorky byly připraveny smísením 3,75 g každého z následujících zeolitů s 1,25 g peruhličitanu sodného (500–710 mikrometrů síťová frakce Oxyper (Trade Mark) od Interoxy) za získání směsí, obsahujících 75 % hmotn. zeolitu a 25 % hmotn. peruhličitanu.

Příklad	Typ zeolitu
C	sodný zeolit A (Wessalith P)
15	amoniem vyměněný zeolit A (příklad 1)
16	lithiem vyměněný zeolit A (příklad 3)
17	vodíkem vyměněný zeolit A (příklad 5)
D	draslíkem vyměněný zeolit A (srovnávací příklad A)

5 Stabilita při skladování byla hodnocena pomocí následujícího testu urychleného skladování za zvláště tvrdých podmínek, který je určen pro stanovení rozdílů za krátkou časovou periodu než by bylo možné v testu za použití realističtějších podmínek a normálního balení produktu.

10 Vzorky byly uchovávány v nahoře otevřených skleněných nádobách při 37 °C a 70 % relativní vlhkosti. Nádoby byly ze skladu odebírány v pravidelných intervalech a práškové směsi byly analyzovány na zbývající využitelný kyslík (AvO). Výsledky jsou následující:

Příklad	AvO (dny)				
	0	3	6	10	14
C	100	62,7	47,7	33,4	16,6
15	100	92,3	86,4	78,0	68,6
16	100	85,0	75,7	60,9	55,7
17	100	85,0	67,0	50,0	36,6
D	100	54,0	34,5	19,5	12,3

15 Je třeba uvést, že amoniem vyměněný, lithiem vyměněný a vodíkem vyměněný zeolit mají všechny zlepšenou stabilitu skladování peruhličitanu sodného a amoniem vyměněný materiál poskytuje největší zlepšení; zatímco draslíkem vyměněný materiál poskytuje spíše výsledky než celý sodný zeolit.

Příklady 18 až 20, srovnávací příklady E a F

20 Stabilita peruhličitanu sodného ve směsích zeolit MAP/peruhličitan

Zkušební vzorky byly připraveny jak je popsáno v příkladech 15 až 17, každý obsahuje 3,75 g (75 % hmotn.) zeolitu a 1,25 g (25 % hmotn.) peruhličitanu sodného.

Příklad	zeolit
E 2 a 4)	sodný zeolit MAP (výchozí materiál pro příklady
18	amoniem vyměněný zeolit MAP (příklad 2)
19	lithiem vyměněný zeolit MAP (příklad 4)
20	vodíkem vyměněný zeolit MAP (příklad 6)
F	draslíkem vyměněný zeolit MAP (srovnávací příklad B).

25 Skladovací stabilita při 37 °C a 70 % relativní vlhkosti v nahoře otevřených skleněných nádobách byla měřena jak je popsáno v příkladech 15 až 17. Výsledky jsou následující:

Příklad	AvO po (dny)				
	0	3	6	10	14
E	100	73,7	59,1	37,7	27,3
18	100	94,3	91,4	90,2	90,9
19	100	92,1	90,9	83,0	73,6
20	100	93,4	84,0	73,3	62,1
F	100	61,5	40,9	24,5	14,1

Porovnání těchto výsledků s výsledky z příkladu 15 až 17 ukazují, jak zlepšení stability dosažené nahrazením zeolitu A zeolitem MAP může být dále uskutečněno pomocí předloženého vynálezu.

5 Je třeba uvést, že použití amonium zeolitu MAP (příklad 18) nevede k téměř žádné ztrátě peruhličitanu ani po 14 dnech otevřeného skladování za velmi nepříjemných podmínek.

Jako u zeolitu A draslíkem vyměněný materiál poskytuje horší výsledky ve srovnání se sodným zeolitem.

10

Příklady 21 až 24, srovnávací příklad G

Stabilita peruhličitanu sodného ve směsích se vzorky různě vyměněného sodík/amonium zeolitu A

15

Opakuje se postup z příkladů 15 až 17 za použití částečně vyměněných sodík/amonium zeolitů z příkladu 7 až 10. Výsledky skladovací stability byly následující, srovnávací příklad G je výchozí plně sodný zeolit A.

Příklad	AvO po (dny)			
	3	5	10	17
G	68,2	54,6	29,8	12,7
21(7)	94,6	89,8	73,9	56,4
22(8)	94,1	90,5	83,0	69,8
23(9)	90,9	90,5	82,5	66,4
24(10)	97,3	93,6	87,0	74,5

20

Je zřejmé, že velmi významného přínosu se dosáhne i s pouze 11 % výměnou (příklad 21).

Příklady 25 až 28, srovnávací příklad H

25

Stabilita peruhličitanu sodného ve směsích se vzorky různě vyměněného sodík/amonium zeolitu MAP

30 Opakuje se postup z příkladů 21 až 24 za použití částečně vyměněného sodík/amonium zeolitu z příkladu 11 až 14. Výsledky skladovací stability byly následující, srovnávací příklad H je výchozí plně sodný zeolit MAP.

Příklad	AvO po (dny)			
	3	5	10	17
H	74,6	61,4	38,4	26,8
25(11)	95,5	91,6	81,8	77,7
26(12)	93,2	91,6	88,6	80,9
27(13)	96,8	90,2	82,3	73,6
28(14)	95,2	90,0	80,5	72,7

35 Vliv je podobný jako byl pozorován u částečně vyměněného zeolitu A s maximem přínosu dosaženým s rozsahem amoniové výměny 23 % nebo vyšší (příklady 26, 27 a 28).

Příklady 29 a 30, srovnávací příklady J a K

40

Stabilita peruhličitanu sodného v detergentních granulích

Detergentní granule byly připraveny granulací zeolitu s neiontovým smáčedlem v granulátoru v laboratorním měřítku za použití v každém případě právě dostačujícího neiontového smáčedla k dosažení granulace. Použitým neiontovým smáčedlem byl Synperonic (Trade Mark) A7 od ICI, C₁₂–C₁₅ primární alkohol ethoxylovaný průměrně 7 moly ethylenoxidu na mol alkoholu.

5

Použité zeolity byly amoniem vyměněné zeolity z příkladů 1 a 2 a odpovídající sodné zeolity (výchozí materiály použité v příkladech 1 a 2). Složení granulí bylo následující:

Příklad	zeolit typ	neiontové smáčedlo (g/200 g zeolitu)
J	Na A	61,5
29	NH ₄ A (př. 1)	64,8
K	Na MAP	75,3
30	NH ₄ MAP (př. 2)	82,0

- 10 Granule byly prosety a frakce 250–700 mikrometrů byla použita v testu popsaném dále pro stanovení stability peruhličitanu při skladování.

Každý zkušební vzorek byl připraven smísením detergentních granulí (8,75 g) s peruhličitanem sodným (1,25 g). Procentické složení zkušebních vzorků bylo následující:

15

Příklad	Složení (% hmotn.)		
	zeolit	neiontový	peruhličitan
J	66,9	20,6	12,5
29	66,1	21,4	12,5
K	63,6	23,9	12,5
30	62,1	25,4	12,5

Jako v předcházejících příkladech byly vzorky uchovávány v nahoře otevřených nádobách při 37 °C a 70 % relativní vlhkosti. Výsledky byly následující:

Příklad	AvO po (dny)			
	0	6	9	14
J	100	30,2	20,5	4,1
29	100	83,9	77,7	51,6
K	100	50,0	42,0	10,5
30	100	90,0	90,9	79,5

20

Příklady 31 až 35, srovnávací příklady L až O

Stabilita bělicího katalyzátoru

25

Příklad 31, srovnávací příklad L

- 30 Detergentní základní prášky byly připraveny smísením zeolitu A, v sodné nebo iontově vyměněné formě, s kapalnou směsí smáčedel

– sulfát kokosového alkoholu (cocoPAS), kokosový alkohol 3EO neiontové smáčedlo, kokosový alkohol 7EO neiontové smáčedlo a voda – v granulátoru v laboratorním měřítku. Zeolity byly použity jako v předchozích příkladech: amoniový zeolit A byl zeolit z příkladu 1 a sodný zeolit byl surový materiál z příkladu 1. Rozdíly ve formulaci odrážejí různé nosné kapacity dvou zeolitů.

35

Základní prášky byly smíseny s granulemi manganového katalyzátoru za získání prášků následujícího složení:

	Příklad L	Příklad 31
Zeolit A (Na) [*]	65,5	
Zeolit A (NH ₄) [*] (př. 1)	–	68,6
cocoPAS	7,5	6,7
coco7EO	7,5	6,7
coco3EO	9,6	8,5
mýdlo	2,9	2,6
voda	2,0	1,8

- 5 x 30 % neutralizovaná směs C₁₂–C₁₈ nasycených mastných kyselin (asi 60 % C₁₂, 17 % C₁₆, 20 % C₁₈, 3 % C₁₀+ C₁₄).

- 10 Vzorky každého prášku byly skladovány v nádobách nahoře otevřených při 37 °C a 70 % relativní vlhkosti. Po 28 dnech byly vzorky odebrány ze skladu a páry vzorků byly srovnávány vizuálně osmi hodnotiteli pro vyhodnocení relativního odbarvení. Výsledky byly následující:

Hodnotitelé preferující přítomnost prášku 31 8
Hodnotitelé preferující přítomnost prášku L 0

- 15 Prášek z příkladu 31 ukazuje slabé odbarvení, zatímco prášek ze srovnávacího příkladu L byl rychle odbarven. Na základě stupnice hodnocení od 0 do 10 hodnotitelé požili následující hodnocení odbarvení:

20 prášek 31 3
prášek L 6

Příklad 32, srovnávací příklad M

- 25 Detergentní základní prášky byly připraveny smísením zeolitu MPA, v sodné nebo iontově vyměněné formě, se směsí kapalných smáčedel použitou v příkladu 31 a L, v granulátoru v laboratorním měřítku. Amoniem vyměněný zeolit MAP byl z příkladu 2 a sodný zeolit MAP byl surový materiál z příkladu 2. Opět rozdíl mezi formulacemi odráží rozdílné nosné kapacity dvou zeolitů.

- 30 Základní prášky byly smíseny s manganovými katalyzátorovými granulemi za získání prášků, majících následující složení:

	Příklad M	Příklad 32
Zeolit A (Na) [*]	58,9	
Zeolit A (NH ₄) [*] (př. 2)	–	63,6
cocoPAS	9,2	8,0
coco 7EO	9,2	8,0
coco 3EO	11,7	10,1
mýdlo	3,5	3,1
voda	2,5	2,2
základní prášek celkem	95,0	95,0
granule katalyzátoru	5,0	5,0
[*] hydratovaný základ		

Skladovací testy a hodnocení v odbarvení byly provedeny jak je popsáno v příkladech 31 a L. Výsledky jsou následující:

5	hodnotitelé preferující prášek 32	6
	hodnotitelé preferující prášek M	2

Prášek ze srovnávacího příkladu M (obsahující sodný zeolit MAP) byl významně méně odbarvující než prášek ze srovnávacího příkladu L (obsahující sodný zeolit A), stupeň odbarvení byl 2.

Příklad 33, srovnávací příklad N

15 Postup z příkladu 31 a L byl opakován za použití různých katalyzátorových granulí, majících následující složení:

katalyzátor (Mn 1,4,7-Me ₃ TACN)	2,0
cetostearylsteárat	31,0
oxid křemičitý*	26,4
hydrogenuhlíčitán sodný	39,6
oxid titaničitý	<u>1,0</u>
	100

*Gasil (Trade Mark) 200TP od Crosfield.

20 Příklad 33 obsahuje 95 % hmotn. základního prášku z příkladu 31 (amoniem vyměněný zeolit A) a srovnávací příklad N obsahuje 95 % hmotn. základního prášku ze srovnávacího příkladu A (sodný zeolit A). Každý prášek také obsahuje 5 % hmotn. katalyzátorových granulí. Skladovací testy byly provedeny jako v předcházejících příkladech a výsledky panelového hodnocení jsou následující:

25	hodnotitelé preferující prášek 33	8
	hodnotitelé preferující prášek N	0

30 Stupně odbarvení byly následující:

prášek 33	0
prášek N	8

35 Příklad 34, srovnávací příklad P

Postup z příkladu 33 a N se opakuje za použití amoniem vyměněného zeolitu MAP (příklad 34) a sodného zeolitu MAP (příklad P).

40 Příklad 34 obsahuje 95 % hmotn. základního prášku z příkladu 32 (amoniem vyměněný zeolit MAP) a srovnávací příklad P obsahuje 95 % hmotn. základního prášku ze srovnávacího příkladu M (sodný zeolit MAOP). Každý prášek také obsahuje 5 % hmotn. katalyzátorových granulí. Skladovací testy byly provedeny jako v předchozích příkladech a výsledky panelového hodnocení byly následující:

45	hodnotitelé preferující prášek 34	7
	hodnotitelé preferující prášek P	1

Stupně odbarvení byly následující:

prášek 34 0
prášek P 3

Příklad 35, srovnávací příklad O

Tento příklad popisuje urychlený skladovací test, pro prokázání účinku typu zeolitu na rozklad manganového katalyzátoru Mn 1,4,7-Me₃TACN. V tomto testu byl katalyzátor v negranulární formě přímo v kontaktu se základním zeolitovým práškem.

Krystalický katalyzátor (0,26 g) byl granulován se 7EO neiontovým smáčedlem (3 g) a zeolitem (10 g) za získání následujících přípravků:

Příklad	O	35
katalyzátor	1,96	1,96
zeolit A (Na) ^x	75,42	—
Zeolit A (NH ₄) ^x (př.1)	—	75,42
neiontový 7EO ^{xx}	<u>22,62</u>	<u>22,62</u>
	100,00	100,00

^xhydratovaná báze

^{xx}C₁₂₋₁₅oxoalkohol, 7EO: Synpertonic (Trade Mark) A7 od ICI.

Granule byly skladovány při 37 °C a 70 % relativní vlhkosti a jejich barva byla hodnocena vizuálně v pravidelných časových intervalech.

Granule ze srovnávacího příkladu Q vykazují významné hladiny hnědého odbarvení po 24 hodinách skladování. Granule z příkladu 35 však nevykazují žádné odbarvení ani po 7 dnech skladování.

P A T E N O V É N Á R O K Y

1. Částicový detergentní, bělicí nebo čistící prostředek, obsahující bělicí složku citlivou k vlhkosti a krystalický hlinitokřemičitan, mající vyměnitelné kationty, **vyznačující se tím**, že jako vyměnitelné kationty hlinitokřemičitan obsahuje kationty odvozené od slabé jednosytné zásady ze skupiny amoniových, lithiových a vodíkových iontů a jejich kombinací.

2. Prostředek podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že 5 až 100 % hmotnostních vyměnitelných kationtů hlinitokřemičitanu obsahuje kationty odvozené od slabé jednosytné zásady ze skupiny amoniových, lithiových a vodíkových iontů a jejich kombinací.

3. Prostředek podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že hlinitokřemičitanem je zeolit A, kde od 10 do 50 % hmotnostních vyměnitelných kationtů tvoří kationty odvozené od slabé jednosytné zásady ze skupiny amoniových, lithiových a vodíkových iontů a jejich kombinací.

4. Prostředek podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že hlinitokřemičitanem je zeolit P, mající molární poměr křemík ke hliníku nepřesahující 1,33 (zeolit MAP), kde od 10 do 90 % hmotnostních vyměnitelných kationtů tvoří kationty odvozené od

slabé jednosytné zásady ze skupiny amoniových, lithiových a vodíkových iontů a jejich kombinací.

5 5. Prostředek podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že složkou citlivou na vlhkost je anorganická peroxosůl.

6. Prostředek podle nároku 5, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že složkou citlivou na vlhkost je peruhličitan sodný.

10 7. Prostředek podle některého z nároků 1 až 4, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že složkou citlivou na vlhkost je bělicí katalyzátor 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyklononan (1,4,7-Me₃TACN).

15

Konec dokumentu
