

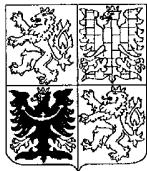
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 1357

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **13.10.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **14.10.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/062086**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11.07.2001**
(Věstník č. 7/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/IB98/01604**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/19435**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 11 D 1/65

C 11 D 1/835

C 11 D 17/06

C 11 D 3/39

(71) Přihlašovatel:

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

(72) Původce:

Vinson Phillip Kyle, Fairfield, OH, US;
Cripe Thomas Anthony, Loveland, OH, US;
Willman Kenneth William, Fairfield, OH, US;
Stidham Robert Emerson, Lawrenceburg, IN, US;
Connor Daniel Stedham, Cincinnati, OH, US;

(74) Zástupce:

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

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Granulovaný detergentní prostředek a
granulovaný bělicí detergentní prostředek a
způsob bělení a čištění látek**

(57) Anotace:

Granulovaný detergentní prostředek, který obsahuje od 0,001 do 99,9 % hmotn. konvenční detergentní přísady a od 0,1 do 99,999 % hmotn. povrchově aktivního systému, který obsahuje rozvětvenou povrchově aktivní směs, při němž tato směs obsahuje větvené a lineární povrchově aktivní sloučeniny se středním řetězcem a lineární sloučeniny jsou v rozvětvené povrchově aktivní směsi přítomny v množství 25 % hmotn. nebo méně. Dále granulovaný bělicí detergentní prostředek, který vedle granulovaného detergentního prostředku dále obsahuje od 0,1 do 30 % hmotn. bělicího činidla. Řešení se týká způsobu bělení a čištění látek.

CZ 2000 - 1357 A3

Granulovaný detergentní prostředek a granulovaný bělicí detergentní prostředek a způsob bělení a čištění látek

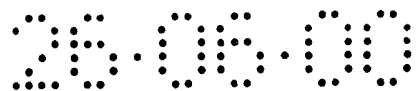
Oblast techniky

Tento vynález se týká granulovaného detergentního prostředku a granulovaného bělicího detergentního prostředku, který obsahuje rozvětvená povrchově aktivní činidla se středním řetězcem a který obsahuje také konvenční detergentní přísadu, a způsobu bělení a čištění látek.

Dosavadní stav techniky

Ti, kteří vyvíjejí a sestavují povrchově aktivní činidla pro granulovaná detergentní činidla, musí vzít v úvahu rozmanité možnosti s omezenými (a někdy nesouhlasnými) informacemi a potom se snažit dosáhnout celková zlepšení jednoho nebo více z celé plejády kritérií, mezi něž patří provedení v přítomnosti volného vápníku v komplexních směsích povrchově aktivních činidel a polymerů, např. kationtových polymerů, tendencí k nižším teplotám praní, změnám v přípravě prostředků, enzymům, různým změnám zvyků a praxe zákazníků a potřebám biologické degradovatelnosti.

Dále pak by granulované prostředky měly používat materiály, které zvyšují rozpouštění nebo rychlost smíchání produktu s vodou. Dále by granulované detergenty měly používat materiály, které zvyšují toleranci systému vůči tvrdosti, zvláště aby nedocházelo k vysrážení vápenatých solí aniontových povrchově aktivních činidel. Je známo, že srážení vápenatých solí aniontových povrchově aktivních činidel způsobuje nezřetelné ukládání na látky, zvláště na tmavé látky. Navíc může srážení povrchově aktivních látek vést ke ztrátám provedení jako důsledku nižší hladiny dostupného čistícího činidla. V souvislosti s těmito předběžnými poznámkami je vývoj zlepšených povrchově aktivních činidel pro použití v granulovaných pracích deter-



gentech zřetelně složitou výzvou. Předložený vynález se týká zlepšení těchto povrchově aktivních prostředků.

Aspektem předloženého vynálezu je získat směsi větvených primárních alkylových povrchově aktivních činidel se středním řetězcem, ze kterých lze spolu s dalšími povrchově aktivními činidly získat čisticí prostředky, které mají jednu nebo více výhod, mezi které patří zvýšená rezistence k tvrdosti vody, větší účinnost v povrchově aktivních systémech, zlepšené odstraňování mastnoty nebo tělesného ušpinění a podobně.

USA patent č. 3 480 556, evropský patent 439 313, evropský patent 684 300, evropský patent 439 316, USA patent 3 480 556, R. G. Laughlin v "The Aqueous Phase Behavior of Surfactants", Academic Press, N.Y. (1994), Finger a spol.: "Detergent alcohols - the effect of alcohol structure and molecular weight on surfactant properties", J. Amer. Oil Chemist's Society, díl 44, Technical Bulletin, Shell Chemical Co., SC: 364-80, evropský patent 342 917 A, USA patent 4 102 823, britský patent 1 399 966, britský patent 1 299 966, evropský patent 401 462 A, K. R. Wormuth a S. Zushma, *Langmuir* **1991**, 7, 2048 až 2053, R. Varadaraj a spol.: *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 1671 až 1676, Varadaraj a spol.: *J. Colloid and Interface Sci.* **1990**, 140, 31 až 34, Varadaraj a spol.: *Langmuir* **1990**, 6, 1376 až 1378, USA patent 5 284 989, USA patent 5 026 933, USA patent 4 870 038, Surfactant Science Series, Marcel Dekker, N.Y., CEH Marketing Research Report "Detergent Alcohols" od R. F. Modlera a spol., Chemical Economics Handbook, 1993, 609.5000 až 609.5002, Kirk Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 4. vydání, Wiley, N.Y., 1991, "Alcohols, Higher Aliphatic" v díle 1, str. 865 až 913 a odkazy tam uvedené.

Podstata vynálezu

Předložený vynález poskytuje granulované prostředky, které obsahují větvená povrchově aktivní činidla se středním řetězcem a konvenční detergentní adjuvans.

Předložený vynález zahrnuje granulovaný detergentní prostředek, který obsahuje:

- i) od 0,001 do 99,9 % hmotn. konvenční detergentní přísady a
- ii) od 0,1 do 99,999 % hmotn. povrchově aktivního systému, který obsahuje rozvětvenou povrchově aktivní směs, při čemž tato směs obsahuje větvené nebo lineární povrchově aktivní sloučeniny se středním řetězcem a jsou v rozvětvené povrchově aktivní směsi přítomny v množství 25 nebo méně % hmotn.,

při čemž větvené povrchově aktivní sloučeniny se středním řetězcem jsou sloučeniny obecného vzorce



v němž

A^b znamená hydrofobní část s celkem 10 až 18 atomy uhlíku rozdělené mezi nejdelší řetězec a alespoň jeden krátký řetězec, nejdelší řetězec je v rozmezí od 9 do 17 atomů uhlíku, z nejdelšího řetězce se větví alespoň jedna nebo více alkylových částí s 1 až 3 atomy uhlíku s tím, že alespoň jedna z těchto větvících se alkylových částí je přímo napojena na atom uhlíku nejdelšího lineárního uhlíkového řetězce v rozmezí od polohy atomu uhlíku 3, při čemž se počítá od atomu uhlíku 1, který je napojen na část B, do polohy atomu uhlíku $\omega-2$, při čemž ω znamená koncový atom uhlíku,

B znamená hydrofilní část vybranou ze skupiny sestávající ze skupiny OSO_3M , $(EO/PO)mOH$, $(EO/PO)m/OSO_3M$ a jejich směsí, při čemž EO/PO znamená alkoxy skupiny vybrané ze skupiny sestávající z ethoxy skupiny, propoxy skupiny a jejich směsí, při čemž m znamená alespoň číslo 0,01 až číslo 30 a M znamená atom vodíku nebo kation tvořící sůl

s tím, že průměrný celkový počet atomů uhlíku v části A^b ve větvené povrchově aktivní směsi je v rozmezí od 12 do 14,5, a při čemž je uvedený prostředek ve formě granulí.



V druhém provedení předložený vynález zahrnuje také granulovaný bělicí detergentní prostředek. Specificky - předložený vynález dále obsahuje granulovaný bělicí detergentní prostředek, který obsahuje:

- i) od 0,1 do 30 % hmotn. bělicího činidla a
- ii) od 0,1 do 99,99 % hmotn. povrchově aktivního systému, který obsahuje rozvětvenou povrchově aktivní směs, při čemž tato směs obsahuje větvené nebo lineární povrchově aktivní sloučeniny se středním řetězcem a lineární sloučeniny jsou v rozvětvené povrchově aktivní směsi přítomny v množství 25 nebo méně % hmotn.,

při čemž větvené povrchově aktivní sloučeniny se středním řetězcem znamenají sloučeniny obecného vzorce



v němž

A^b znamená hydrofobní část s celkem 10 až 18 atomy uhlíku rozdělené mezi nejdelší řetězec a alespoň jeden krátký řetězec, nejdelší řetězec je v rozmezí od 9 do 17 atomů uhlíku, z nejdelšího řetězce se větví alespoň jedna nebo více alkylových částí s 1 až 3 atomy uhlíku s tím, že alespoň jedna z těchto větvících se alkylových částí je přímo napojena na atom uhlíku nejdelšího lineárního uhlíkového řetězce v rozmezí od polohy atomu uhlíku 3, při čemž se počítá od atomu uhlíku 1, který je napojen na část B, do polohy atomu uhlíku $\omega-2$, při čemž ω znamená koncový atom uhlíku,

B znamená hydrofilní část vybranou ze skupiny sestávající ze skupiny OSO_3M , $(EO/PO)mOH$, $(EO/PO)m/OSO_3M$ a jejich směsí, při čemž EO/PO znamená alkoxykupiny vybrané ze skupiny sestávající z ethoxykupiny, propoxykupiny a jejich směsí, při čemž m znamená alespoň číslo 0,01 až číslo 30 a M znamená atom vodíku nebo kation tvořící sůl s tím, že průměrný celkový počet atomů uhlíku v části A^b ve větvené povrchově aktivní směsi je v rozmezí od 12 do 14,5, a

- iii) od 0,1 do 60 % hmotn. aktivátoru bělicího činidla,

a při čemž je uvedený prostředek ve formě granulí.

Ve třetím provedení předložený vynález zahrnuje také způsob bělení látek, který zahrnuje přidání účinného množství shora uvedeného granulovaného bělicího detergentního prostředku.

Ve čtvrtém provedení předložený vynález zahrnuje také způsob čištění látek, který zahrnuje přidání účinného množství shora uvedeného granulovaného detergentního prostředku.

Tyto a další aspekty, znaky a výhody budou zřejmé z následujícího popisu a z připojených nároků.

Všechna procenta, poměry a podíly jsou hmotnostní, pokud není uvedeno jinak. Všechny dokumenty, které jsou zde citovány, jsou zde zahrnuty jako odkaz.

V další části následuje podrobný popis vynálezu.

Granulované prostředky podle tohoto vynálezu obsahují povrchově aktivní systém obsahující větvenou povrchově aktivní směs obsahující lineární a větvená povrchově aktivní činidla se středním řetězcem. V následující části popisu jsou podrobněji popsány podstatné a případné složky povrchově aktivní směsi a další případné materiály detergentních prostředků podle vynálezu stejně jako formy prostředku a jejich příprava a použití (Všechny koncentrace a poměry jsou hmotnostní, pokud není jinak uvedeno.).

Předložený vynález konkrétně obsahuje granulovaný detergentní prostředek. Tento granulovaný detergentní prostředek obsahuje:

- i) od 0,001 do 99,9 % hmotn. konvenční detergentní přísady a
- ii) od 0,1 do 99,999 % hmotn. povrchově aktivního systému, který obsahuje rozvětvenou povrchově aktivní směs, při čemž tato směs obsahuje

větvené nebo lineární povrchově aktivní sloučeniny se středním řetězcem a tyto lineární sloučeniny jsou v rozvětvené povrchově aktivní směsi přítomny v množství 25 nebo méně % hmotn.,
při čemž větvené povrchově aktivní sloučeniny se středním řetězcem jsou sloučeniny obecného vzorce



v němž

A^b znamená hydrofobní část s celkem 10 až 18 atomy uhlíku rozdělené mezi nejdelší řetězec a alespoň jeden krátký řetězec, nejdelší řetězec je v rozmezí od 9 do 17 atomů uhlíku, z nejdelšího řetězce se větví alespoň jedna nebo více alkylových částí s 1 až 3 atomy uhlíku s tím, že alespoň jedna z těchto větvících se alkylových částí je přímo napojena na atom uhlíku nejdelšího lineárního uhlíkového řetězce v rozmezí od polohy atomu uhlíku 3, při čemž se počítá od atomu uhlíku 1, který je napojen na část B, do polohy atomu uhlíku $\omega-2$, při čemž ω znamená koncový atom uhlíku,

B znamená hydrofilní část vybranou ze skupiny sestávající ze skupiny OSO_3M , $(EO/PO)mOH$, $(EO/PO)m/OSO_3M$ a jejich směsí, při čemž EO/PO znamená alkokyskupiny vybrané ze skupiny sestávající z ethoxyskupiny, propoxyskupiny a jejich směsí, při čemž m znamená alespoň číslo 0,01 až číslo 30 a M znamená atom vodíku nebo kation tvořící sůl

s tím, že průměrný celkový počet atomů uhlíku v části A^b ve větvené povrchově aktivní směsi je v rozmezí od 12 do 14,5.

Předložený vynález zahrnuje také granulovaný bělicí detergentní prostředek, který obsahuje:

- i) od 0,1 do 30 % hmotn. bělicího činidla a
- ii) od 0,1 do 99,99 % hmotn. povrchově aktivního systému, který obsahuje rozvětvenou povrchově aktivní směs, při čemž tato směs obsahuje větvené nebo lineární povrchově aktivní sloučeniny se středním řetěz-

cem a lineární sloučeniny jsou v rozvětvené povrchově aktivní směsi přítomny v množství 25 nebo méně % hmotn.,
při čemž větvené povrchově aktivní sloučeniny se středním řetězcem znamenají sloučeniny obecného vzorce



v němž

A^b znamená hydrofobní část s celkem 10 až 18 atomy uhlíku rozdělené mezi nejdelší řetězec a alespoň jeden krátký řetězec, nejdelší řetězec je v rozmezí od 9 do 17 atomů uhlíku, z nejdelšího řetězce se větví alespoň jedna nebo více alkylových částí s 1 až 3 atomy uhlíku s tím že alespoň jedna z těchto větvících se alkylových částí je přímo napojena na atom uhlíku nejdelšího lineárního uhlíkového řetězce v rozmezí od polohy atomu uhlíku 3, při čemž se počítá od atomu uhlíku 1, který je napojen na část B, do polohy atomu uhlíku $\omega-2$, při čemž ω znamená koncový atom uhlíku,

B znamená hydrofilní část vybranou ze skupiny sestávající ze skupiny OSO_3M , $(EO/PO)mOH$, $(EO/PO)m/OSO_3M$ a jejich směsí, při čemž EO/PO znamená alkoxykupiny vybrané ze skupiny sestávající z ethoxykupiny, propoxykupiny a jejich směsí, při čemž m znamená alespoň číslo 0,01 až číslo 30 a M znamená atom vodíku nebo kation tvořící sůl s tím, že průměrný celkový počet atomů uhlíku v části A^b ve větvené povrchově aktivní směsi je v rozmezí od 12 do 14,5, a

iii) od 0,1 do 60 % hmotn. aktivátoru bělicího činidla.

Kdekoliv se používá pojem "granulovaný prostředek", znamená to, že se týká jak granulovaného detergentního prostředku tak granulovaného bělicího prostředku. Jestliže se uvádí pouze granulovaný detergentní prostředek, potom to znamená jenom granulovaný detergentní prostředek. A naopak, jestliže se uvádí pouze granulovaný bělicí detergent, potom to znamená jenom granulovaný bělicí detergent. Po-

jem granulovaný prostředek znamená tedy jak granulovaný detergentní prostředek tak granulovaný bělicí prostředek.

Povrchově aktivní činidlo bude v granulovaném prostředku s výhodou přítomno v množství alespoň 0,5 % hmotn., výhodněji alespoň 1 %, ještě výhodněji alespoň 2 %, ještě výhodněji alespoň 5 %, ještě výhodněji alespoň 8 % a nejméně výhodněji alespoň 10 % hmotn. Dále pak povrchově aktivní systém bude v granulovaném prostředku obsažen s výhodou v množství menším než 90 %, výhodněji menším než 75 %, ještě výhodněji menším než 50 %, ještě výhodněji menším než 35 %, ještě výhodněji menším než 20 % a nejméně výhodněji menším než 15 % hmotn.

Část A^b znamená část s 10 až 18, výhodněji 11 až 17 a nejméně výhodněji 11 až 15 atomy uhlíku. Průměrný celkový počet atomů uhlíku v části A^b ve shora uvedené větvené povrchově aktivní směsi by měl být v rozmezí od 12 do 14,5, s výhodou od 12,5 do 14,5 a nejméně výhodněji od 13 do 14,5. "Celkový" počet atomů uhlíku, jak se zde používá, je míněn tak, že znamená počet atomů uhlíku v nejdelším řetězci, tj. základním skeletu molekuly, plus počet atomů uhlíku ve všech krátkých řetězcích, tj. větvích.

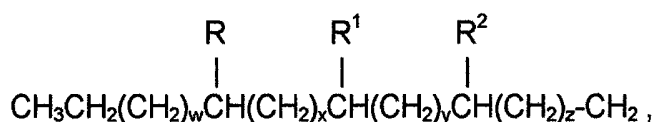
Zde definované granulované detergentní prostředky obsahují také 0,001 až 99,9 % hmotn. konvenční detergentní přísady z hmotnosti prostředku.

Konvenční detergentní přísada bude v granulovaném detergentním prostředku s výhodou přítomna v množství alespoň 0,5 %, výhodněji alespoň 1 %, ještě výhodněji alespoň 2 %, ještě výhodněji alespoň 5 %, ještě výhodněji alespoň 8 % a nejméně výhodněji alespoň 10 % hmotn. Dále pak konvenční detergentní přísada bude v granulovaném detergentním prostředku obsažena s výhodou v množství menším než 90 %, výhodněji menším než 75 %, ještě výhodněji menším než 50 %, ještě výhodněji menším než 35 %, ještě výhodněji menším než 20 % a nejméně výhodněji menším než 15 % hmotn. Tato konvenční detergentní přísada je vybrána ze skupiny zahrnující

stavební složky, bělicí sloučeniny, enzymy, povrchově aktivní kočínidla a jejich směsi, které zde všechny budou dále popsány.

Lineární povrchově aktivní sloučeniny jsou přítomny ve směsi větveného povrchově aktivního činidla v množství 25 nebo méně, s výhodou 20 nebo méně, výhodněji 15 nebo méně, ještě výhodněji 10 nebo méně a ještě výhodněji 5 nebo méně % hmotn. z hmotnosti povrchově aktivní směsi.

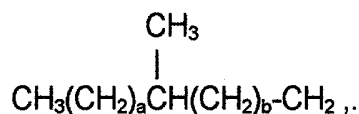
Větvená povrchově aktivní činidla pro použití v granulovaných prostředcích podle předloženého vynálezu mohou s výhodou obsahovat sloučeniny shora uvedeného obecného vzorce, v němž A^b část znamená větvenou alkylovou část obecného vzorce



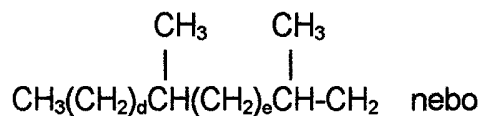
v němž celkový počet atomů uhlíku ve větvené alkylové části včetně větvení R , R^1 a R^2 je od 10 do 17, R , R^1 a R^2 jsou nezávisle na sobě vybrány z atomu vodíku a alkyly s 1 až 3 atomy uhlíku, s výhodou metylu, s tím, že všechny R , R^1 a R^2 neznámají atom vodíku, a jestliže z znamená číslo 0, alespoň R nebo R^1 neznámají atom vodíku, w znamená číslo od 0 do 10, x znamená číslo od 0 do 10, y znamená číslo od 0 do 10, z znamená číslo od 0 do 10 a $w+x+y+z$ znamená číslo od 3 do 10.

Zvláště výhodná větvená povrchově aktivní činidla pro použití v granulovaných prostředcích podle předloženého vynálezu obsahují část A^b , vyznačující se tím, že znamená jeden ze dvou níže uvedených obecných vzorců a jejich směsi

1)



II)



jejich směsi, v nichž a, b, d a e znamenají čísla, a+b znamená číslo od 6 do 13, d+e znamená číslo od 4 do 11 a dále

jestliže a+b znamená číslo 6, a znamená číslo od 2 do 5 a b znamená číslo od 1 do 4,

jestliže a+b znamená číslo 7, a znamená číslo od 2 do 6 a b znamená číslo od 1 do 5,

jestliže a+b znamená číslo 8, a znamená číslo od 2 do 7 a b znamená číslo od 1 do 6,

jestliže a+b znamená číslo 9, a znamená číslo od 2 do 8 a b znamená číslo od 1 do 7,

jestliže a+b znamená číslo 10, a znamená číslo od 2 do 9 a b znamená číslo od 1 do

8,

jestliže a+b znamená číslo 11, a znamená číslo od 2 do 10 a b znamená číslo od 1 do

9,

jestliže a+b znamená číslo 12, a znamená číslo od 2 do 11 a b znamená číslo od 1 do

10,

jestliže a+b znamená číslo 13, a znamená číslo od 2 do 12 a b znamená číslo od 1 do

11,

jestliže d+e znamená číslo 4, d znamená číslo od 2 do 3 a e znamená číslo od 1 do 2,

jestliže d+e znamená číslo 5, d znamená číslo od 2 do 4 a e znamená číslo od 1 do 3,

jestliže d+e znamená číslo 6, d znamená číslo od 2 do 5 a e znamená číslo od 1 do 4,

jestliže d+e znamená číslo 7, d znamená číslo od 2 do 6 a e znamená číslo od 1 do 5,

jestliže d+e znamená číslo 8, d znamená číslo od 2 do 7 a e znamená číslo od 1 do 6,

jestliže d+e znamená číslo 9, d znamená číslo od 2 do 8 a e znamená číslo od 1 do 7,

jestliže d+e znamená číslo 10, d znamená číslo od 2 do 9 a e znamená číslo od 1 do

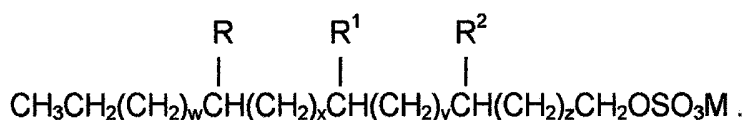
8, a

jestliže d+e znamená číslo 11, d znamená číslo od 2 do 10 a e znamená číslo od 1 do

9.

1) Větvená primární alkylsulfátová povrchově aktivní činidla se středním řetězcem: Větvený povrchově aktivní systém se středním řetězcem pro použití v

granulovaných prostředcích podle předloženého vynálezu může obsahovat jedno nebo více větvených primárních alkylsulfátových povrchově aktivních činidel se středním řetězcem obecného vzorce



Podrobněji, větvené povrchově aktivní směsi podle předloženého vynálezu obsahují molekuly, které mají základní skelet lineárního primárního alkylsulfátového řetězce (tj. nejdelší lineární uhlíkový řetězec, který zahrnuje sulfatovaný atom uhlíku). Tento základní skelet alkylového řetězce obsahuje 10 až 18 atomů uhlíku. Dále tyto molekuly obsahují větvenou primární alkylovou část nebo části s alespoň jedním, ale ne více než 3 atomy uhlíku. Dále pak má povrchově aktivní směs průměrný celkový počet atomů uhlíku větvených primárních alkylových částí v rozmezí od 12 do 14,5. Směsi podle předloženého vynálezu tedy obsahují alespoň jednu větvenou primární alkylsulfátovou povrchově aktivní sloučeninu, která má nejdelší lineární uhlíkový řetěz ne menší než 9 atomů uhlíku nebo ne s více než 17 atomy uhlíku a průměrný celkový počet atomů uhlíku větvených primárních alkylových řetězců je v rozmezí od 12 do 14,5, s výhodou od 12,5 do 14,5 a nejvýhodněji od 13 do 14,5.

Například primární alkylsulfátové povrchově aktivní činidlo s celkem 14 atomy uhlíku, které má 11 atomů uhlíku v základním skeletu, musí mít 1, 2 nebo 3 větvící se jednotky (tj. R, R¹ a/nebo R²), při čemž celkový počet atomů uhlíku v molekule je 14. V tomto případě může být požadavek na celkový počet atomů uhlíku 14 uspokojen stejně tak tím, že má například jednu propylovou větvící jednotku jako tím, že má tři methylové větvící jednotky.

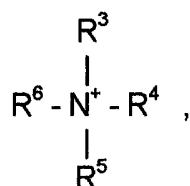
R, R¹ a R² jsou nezávisle na sobě vybrány z atomu vodíku a alkyly s 1 až 3 atomy uhlíku (s výhodou alkyly s 1 až 2 atomy uhlíku, výhodněji atomu vodíku nebo metylu a nejvýhodněji metylu) s tím, že ne všechny R, R¹ a R² znamenají atom

vodíku. Dále pak jestliže z znamená číslo 0, alespoň R nebo R¹ neznamená atom vodíku.

I když pro účely podle předloženého vynálezu povrchově aktivní systémy shora uvedeného obecného vzorce nezahnují molekuly, v nichž všechny jednotky R, R¹ a R² znamenají atom vodíku (tj. lineární nevětvené primární alkylsulfáty), je třeba si uvědomit, že předložené povrchově aktivní systémy mohou ještě dále obsahovat jistá množství lineárního nevětveného primárního alkylsulfátu. Dále pak toto lineární nevětvené primární alkylsulfátové povrchově aktivní činidlo může být přítomno jako výsledek způsobu použitého pro výrobu povrchově aktivní směsi, která má požadovaný jeden nebo více větvených primárních alkylsulfátů se středním řetězcem podle předloženého vynálezu, nebo se pro účely přípravy granulovaných prostředků může při konečném sestavování prostředku přidat jisté množství lineárního nevětveného primárního alkylsulfátu.

Podobně si je dále třeba uvědomit, že nesulfatovaný větvený alkohol se středním řetězcem může obsahovat jisté množství předloženého povrchově aktivního systému. Tyto materiály mohou být přítomny jako výsledek neúplné sulfatace alkoholu použitého pro výrobu alkylsulfátového povrchově aktivního činidla nebo se mohou tyto alkoholy odděleně přidávat k předloženým granulovaným prostředkům spolu s větveným alkylsulfátovým povrchově aktivním činidlem se středním řetězcem podle předloženého vynálezu.

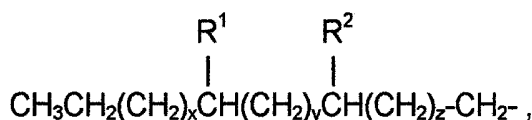
M znamená atom vodíku nebo kation, který tvoří sůl, podle způsobu syntézy. Příklady kationtů tovrčících soli jsou lithium, sodík, draslík, vápník, hořčík, kvarterní alkylaminy obecného vzorce



v němž R^3 , R^4 , R^5 a R^6 nezávisle znamenají atom vodíku, alkylen s 1 až 22 atomy uhlíku, větvený alkylen se 4 až 22 atomy uhlíku, alkanol s 1 až 6 atomy uhlíku, alkenylen s 1 až 22 atomy uhlíku, větvený alkenylen se 4 až 22 atomy uhlíku a jejich směsi. Výhodnými kationty jsou amonium (R^3 , R^4 , R^5 i R^6 znamenají atom vodíku), sodík, draslík, mono-, di- a trialkanolamoniium a jejich směsi. U monoalkanolamoniových sloučenin podle předloženého vynálezu R^3 znamená alkanol s 1 až 6 atomy uhlíku a R^4 , R^5 a R^6 znamenají atom vodíku, u dialkanolamoniových sloučenin podle předloženého vynálezu R^3 a R^4 znamená alkanol s 1 až 6 atomy uhlíku a R^5 a R^6 znamenají atom vodíku, u trialkanolamoniových sloučenin podle předloženého vynálezu R^3 , R^4 a R^5 znamenají alkanol s 1 až 6 atomy uhlíku a R^6 znamená atom vodíku. Výhodnými alkanolamoniovými solemi podle předloženého vynálezu jsou mono-, di- a tri-kvarterní amoniové sloučeniny vzorců $H_3N^+CH_2CH_2OH$, $H_2N^+(CH_2CH_2OH)_2$ a $HN^+(CH_2CH_2OH)_3$. Výhodným M je sodík, draslík a shora uvedené alkonolaminiové soli se dvěma atomy uhlíku, nejvýhodněji M znamená sodík.

Pokud se týká shora uvedeného vzorce, w znamená číslo 0 až 10, x znamená číslo od 0 do 10, y znamená číslo od 0 do 10, z znamená číslo od 0 do 10 a $w+x+y+z$ znamená číslo 3 až 11.

Výhodný povrchově aktivní systém bude přítomen v granulovaném prostředku s výhodou v množství alespoň 0,5 %, výhodněji alespoň 1 %, ještě výhodněji alespoň 2 %, ještě výhodněji alespoň 5 %, ještě výhodněji alespoň 8 % a nejvýhodněji alespoň 10 % hmotn. Dále pak výhodná povrchově aktivní směs bude v granulovaném prostředku přítomna s výhodou v množství menším než 45 %, výhodněji menším než 40 %, ještě výhodněji menším než 35 % a ještě výhodněji menším než 30 % hmotn.



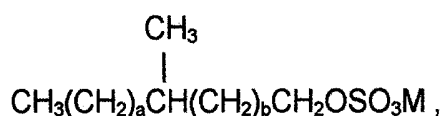
v němž celkový počet atomů uhlíku včetně větvení je od 10 do 17, při čemž dále u této povrchově aktivní směsi průměrný celkový počet atomů uhlíku v primárních

větvených alkylových částech shora uvedeného vzorce je v rozmezí od 12 do 14,5, R^1 a R^2 jsou nezávisle na sobě vybrány z atomu vodíku a alkylu s 1 až 3 atomy uhlíku, M znamená kation rozpustný ve vodě, x znamená číslo od 0 do 10, y znamená číslo od 0 do 10, z znamená číslo od 0 do 10 a $x+y+z$ znamená číslo od 4 do 10 s tím, že oba R^1 a R^2 neznámají atom vodíku. Výhodnější jsou takové prostředky, které mají alespoň 5 % hmotn. směsi obsahující jeden nebo více větvených primárních alkylsulfátů se středním řetězcem, v němž $x+y$ znamená číslo 6 a z znamená alespoň číslo 1.

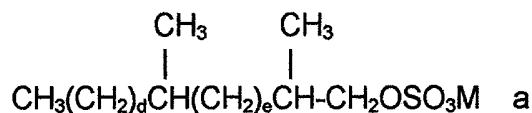
Směs povrchově aktivních činidel s výhodou obsahuje alespoň 5 % větveného primárního alkylsulfátu se středním řetězcem, v němž R^1 a R^2 nezávisle znamenají atom vodíku nebo methyl s tím, že jak R^1 tak R^2 současně neznámají atom vodíku, $x+y$ znamená číslo 5, 6 nebo 7 a z znamená alespoň číslo 1. Výhodněji směsi povrchově aktivních činidel obsahují alespoň 20 % větveného primárního alkylsulfátu se středním řetězcem, v němž R^1 a R^2 nezávisle znamenají atom vodíku nebo methyl s tím, že jak R^1 tak R^2 současně neznámají atom vodíku, $x+y$ znamená číslo 5, 6 nebo 7 a z znamená alespoň číslo 1.

Výhodná větvená primární alkylsulfátová povrchově aktivní činidla se středním řetězcem pro použití v granulovaných prostředcích podle předloženého vynálezu jsou vybrána ze skupiny sloučenin obecných vzorců

I)



II)



jejich směsí, v nichž M znamená jeden nebo více kationtů, nebo jejich směsi, v nichž a, b, d a e znamenají čísla, a+b znamená číslo od 6 do 13, d+e znamená číslo od 4 do 11 a dále

jestliže a+b znamená číslo 6, a znamená číslo od 2 do 5 a b znamená číslo od 1 do 4,

jestliže a+b znamená číslo 7, a znamená číslo od 2 do 6 a b znamená číslo od 1 do 5,

jestliže a+b znamená číslo 8, a znamená číslo od 2 do 7 a b znamená číslo od 1 do 6,

jestliže a+b znamená číslo 9, a znamená číslo od 2 do 8 a b znamená číslo od 1 do 7,

jestliže a+b znamená číslo 10, a znamená číslo od 2 do 9 a b znamená číslo od 1 do 8,

jestliže a+b znamená číslo 11, a znamená číslo od 2 do 10 a b znamená číslo od 1 do 9,

jestliže a+b znamená číslo 12, a znamená číslo od 2 do 11 a b znamená číslo od 1 do 10,

jestliže a+b znamená číslo 13, a znamená číslo od 2 do 12 a b znamená číslo od 1 do 11,

jestliže d+e znamená číslo 4, d znamená číslo od 2 do 3 a e znamená číslo od 1 do 2,

jestliže d+e znamená číslo 5, d znamená číslo od 2 do 4 a e znamená číslo od 1 do 3,

jestliže d+e znamená číslo 6, d znamená číslo od 2 do 5 a e znamená číslo od 1 do 4,

jestliže d+e znamená číslo 7, d znamená číslo od 2 do 6 a e znamená číslo od 1 do 5,

jestliže d+e znamená číslo 8, d znamená číslo od 2 do 7 a e znamená číslo od 1 do 6,

jestliže d+e znamená číslo 9, d znamená číslo od 2 do 8 a e znamená číslo od 1 do 7,

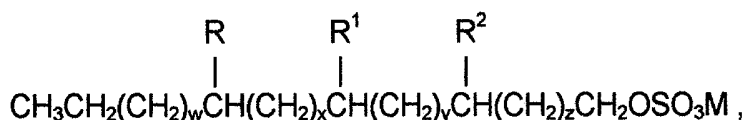
jestliže d+e znamená číslo 10, d znamená číslo od 2 do 9 a e znamená číslo od 1 do 8, a

jestliže d+e znamená číslo 11, d znamená číslo od 2 do 10 a e znamená číslo od 1 do 9.

Průměrný celkový počet atomů uhlíku ve větvených primárních alkylových částech shora uvedených obecných vzorců je v rozmezí od 12 do 14,5. Zvláště výhodná větvená povrchově aktivní činidla se středním řetězcem jsou taková činidla, která obsahují směs sloučenin obecných vzorců ze skupiny I) a II), při čemž molární

poměr sloučenin podle skupiny I) a podle skupiny II) je větší než 4:1, s výhodou větší než 9:1 a nejvýhodněji větší než 20:1.

Předložené povrchově aktivní systémy mohou dále obsahovat směs lineárních a větvených povrchově aktivních činidel, v nichž větvené primární alkylsulfáty znamenají sloučeniny obecného vzorce



v němž celkový počet atomů uhlíku na molekulu včetně větvení je od 10 do 17 a při čemž dále u této povrchově aktivní směsi průměrný celkový počet atomů uhlíku ve větvených primárních alkylových částech shora uvedeného vzorce je v rozmezí od 12 do 14,5, R, R¹ a R² jsou nezávisle na sobě vybrány z atomu vodíku a alkyly s 1 až 3 atomy uhlíku s tím, že všechny R, R¹ a R² neznamenaají atom vodíku, M znamená ve vodě rozpustný kation, w znamená číslo od 0 do 10, x znamená číslo od 0 do 10, y znamená číslo od 0 do 10, z znamená číslo od 0 do 10 a w+x+y+z znamená číslo od 3 do 10, s tím, že jestliže R² znamená alkyl s 1 až 3 atomy uhlíku, poměr povrchově aktivních činidel se z rovnajícím se nule k povrchově aktivním činidlům se z znamenajícím číslo 1 nebo větší číslo je alespoň 1:1, s výhodou alespoň 1:5, výhodněji alespoň 1:10 a nejvýhodněji alespoň 1:20. Výhodné jsou také takové povrchově aktivní prostředky, v nichž R² znamená alkyl s 1 až 3 atomy uhlíku, obsahující méně než 20 %, s výhodou méně než 10 %, výhodněji méně než 5 %, nejvýhodněji méně než 1 % hmotn. větvených primárních alkylsulfátů shora uvedeného obecného vzorce, v němž z znamená číslo 0.

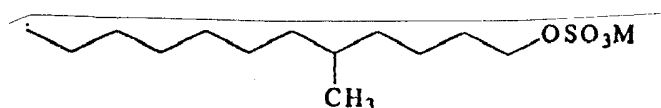
Výhodné monomethyl(větvené primární)alkylsulfáty jsou vybrány ze skupiny sestávající z: 3-methyl-undekanolsulfátu, 4-methyl-undekanolsulfátu, 5-methyl-undekanolsulfátu, 6-methyl-undekanolsulfátu, 7-methyl-undekanolsulfátu, 8-methyl-undekanolsulfátu, 9-methyl-undekanolsulfátu, 3-methyl-dodekanolsulfátu, 4-methyl-dode-

kanolsulfátu, 5-methyl-dodekanolsulfátu, 6-methyl-dodekanolsulfátu, 7-methyl-dodekanolsulfátu, 8-methyl-dodekanolsulfátu, 9-methyl-dodekanolsulfátu, 10-methyl-dodekanolsulfátu, 3-methyl-tridekanolsulfátu, 4-methyl-tridekanolsulfátu, 5-methyl-tridekanolsulfátu, 6-methyl-tridekanolsulfátu, 7-methyl-tridekanolsulfátu, 8-methyl-tridekanolsulfátu, 9-methyl-tridekanolsulfátu, 10-methyl-tridekanolsulfátu, 11-methyl-tridekanolsulfátu a jejich směsí.

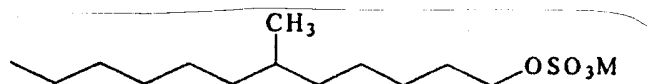
Výhodné dimethyl(větvené primární)alkylsulfáty jsou vybrány ze skupiny sestávající z: 2,3-dimethyl-undekanolsulfátu, 2,4-dimethyl-undekanolsulfátu, 2,5-dimethyl-undekanolsulfátu, 2,6-dimethyl-undekanolsulfátu, 2,7-dimethyl-undekanolsulfátu, 2,8-dimethyl-undekanolsulfátu, 2,9-dimethyl-undekanolsulfátu, 2,3-dimethyl-dodekanolsulfátu, 2,4-dimethyl-dodekanolsulfátu, 2,5-dimethyl-dodekanolsulfátu, 2,6-dimethyl-dodekanolsulfátu, 2,7-dimethyl-dodekanolsulfátu, 2,8-dimethyl-dodekanolsulfátu, 2,9-dimethyl-dodekanolsulfátu, 2,10-methyl-dodekanolsulfátu a jejich směsí.

Následující větvené primární alkylsulfáty se 13 atomy uhlíku a s jednou větvičí se jednotkou jsou příklady výhodných větvených povrchově aktivních činidel užitečných v předložených prostředcích:

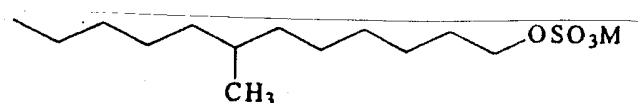
5-methyl-dodecylsulfát vzorce



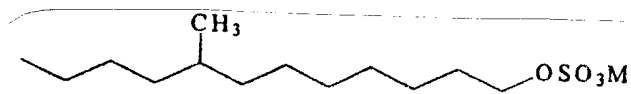
6-methyl-dodecylsulfát vzorce



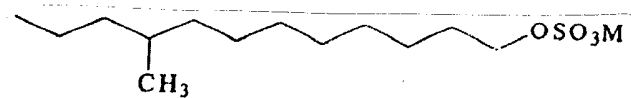
7-methyl-dodecylsulfát vzorce



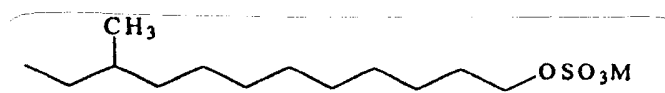
8-methyl-dodecylsulfát vzorce



9-methyl-dodecylsulfát vzorce



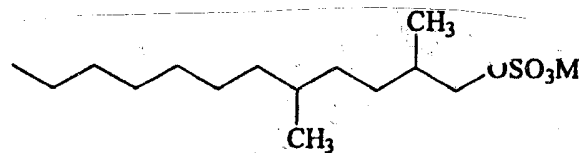
a 10-methyl-dodecylsulfát vzorce



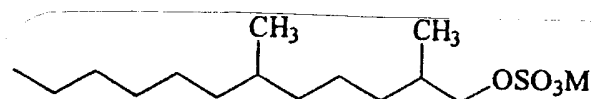
v nichž M znamená atom sodíku.

Následující větvené primární alkylsulfáty se 14 atomy uhlíku a se dvěma větvíci se jednotkami jsou příklady výhodných větvených povrchově aktivních činidel užitečných podle předloženého vynálezu:

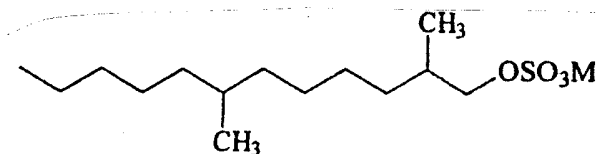
2,5-dimethyl-dodecylsulfát vzorce



2,6-dimethyl-dodecylsulfát vzorce



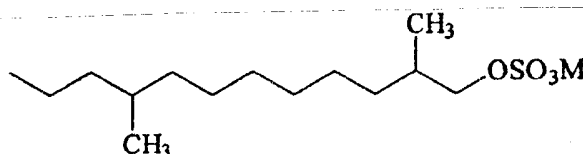
2,7-dimethyl-dodecylsulfát vzorce



2,8-dimethyl-dodecylsulfát vzorce



2,9-dimethyl-dodecylsulfát vzorce

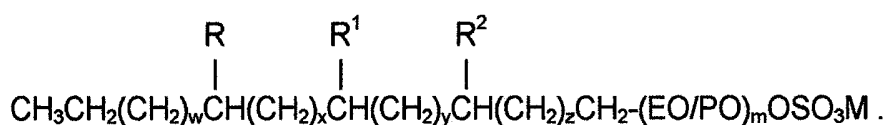


a 2,10-dimethyl-dodecylsulfát vzorce



v nichž M znamená atom sodíku.

2) Větvená primární alkyloxylovaná sulfátová povrchově aktivní činidla se středním řetězcem: Větvený povrchově aktivní systém se středním řetězcem pro použití v granulovaných prostředcích podle předloženého vynálezu mohou obsahovat jeden nebo více (s výhodou směs dvou nebo více) větvených primárních alkyloxylovaných sulfátů se středním řetězcem obecného vzorce



Směsi povrchově aktivních činidel podle předloženého vynálezu obsahují molekuly se základním skeletem lineárního primárního alkylovaného sulfátového řetězce (tj. nejdelší lineární uhlíkový řetězec, který obsahuje alkokysulfátový atom uhlíku). Tyto základní skelety alkylového řetězce obsahují od 10 do 18 atomů uhlíku. Molekula dále obsahuje větvenou primární alkylovou část nebo části s alespoň jedním, ale ne více než 3 atomy uhlíku. Dále má povrchově aktivní směs průměrný celkový počet atomů uhlíku větvených primárních alkylových částí menší než 14,5, s

výhodou v rozmezí od 12 do 14,5. Směsi podle předloženého vynálezu tedy obsahují alespoň jednu větvenou primární alkylsulfátovou povrchově aktivní sloučeninu s nejdelším lineárním uhlíkovým řetězcem ne menším než 9 atomů uhlíku nebo větším než 17 atomů uhlíku a s průměrným celkovým počtem atomů uhlíku větvených primárních alkylových řetězců v rozmezí od 12 do 14,5, s výhodou od 12,5 do 14,5 a nejvýhodněji od 13 fo 14,5.

Například primární alkylsulfátové povrchově aktivní činidlo s celkem 14 atomy uhlíku a s 11 atomy uhlíku v základním řetězci musí mít 1, 2 nebo 3 větvicí jednotky (tj. R, R¹ a/nebo R²), při čemž celkový počet atomů uhlíku v alkylové části je 14. V tomto příkladu požadavek celkového počtu atomů uhlíku 14 může být uspokojen stejně tak, že má například jednu propylovou větvicí jednotku nebo tři methylové větvicí se jednotky.

R, R¹ a R² jsou nezávisle na sobě vybrány z atomu vodíku a alkyly s 1 až 3 atomy uhlíku (s výhodou atomu vodíku nebo alkyly s 1 až 2 atomy uhlíku, výhodněji atomu vodíku nebo methyly, nejvýhodněji methyly) s tím, že všechny R, R¹ a R² neznamenaají atom vodíku. Dále pak jestliže z znamená číslo 0, alespoň R nebo R¹ neznamenaá atom vodíku.

I když pro účely předloženého vynálezu povrchově aktivní systémy shora uvedeného obecného vzorce nezahnují molekuly, v nichž všechny jednotky R, R¹ a R² znamenají atom vodíku (tj. lineární nevětvené primární alkoxylované sulfáty), je třeba si uvědomit, že předložený povrchově aktivní systém může stále ještě obsahovat jisté množství lineárního, nevětveného primárního alkoxylovaného sulfátu. Dále pak toto lineární nevětvené primární alkoxylované sulfátové povrchově aktivní činidlo může být přítomno jako výsledek procesu použitého při výrobě povrchově aktivní směsi, která má požadované větvené primární alkoxylované sulfáty se středním řetězcem podle předloženého vynálezu nebo pro účely sestavení granulovaných prostředků může být do konečného prostředku přimícháno jisté množství lineárního nevětveného primárního alkoxylovaného sulfátu.

Je třeba si také uvědomit, že jisté množství větveného alkylsulfátu se středním řetězcem může být přítomno v povrchově aktivním systému. To je typicky výsledkem sulfatace nealkoxylovaného alkoholu zbývajícího po neúplné alkoxylationi větveného alkoholu se středním řetězcem použitého pro výrobu alkoxylovaného sulfátu užitečného podle vynálezu. Je však třeba si uvědomit, že oddělené přidání těchto větvených alkylsulfátů se středním řetězcem je také zahrnuto v předložených granulovaných prostředcích.

Dále je třeba si podobně uvědomit, že nesulfatovaný větvený alkohol se středním řetězcem (zahmující polyoxyalkylenalkoholy) může obsahovat jisté množství alkoxylovaný sulfát obsahujících povrchově aktivních systémů podle předloženého vynálezu. Tyto materiály mohou být přítomny jako výsledek neúplné sulfatace alkoholu (alkoxylovaného nebo nealkoxylovaného) použitého pro výrobu alkoxylovaného sulfátového povrchově aktivního činidla. Nebo se tyto alkoholy mohou přidávat k předloženým granulovaným prostředkům odděleně společně s větveným alkoxylovaným sulfátovým povrchově aktivním činidlem se středním řetězcem podle předloženého vynálezu.

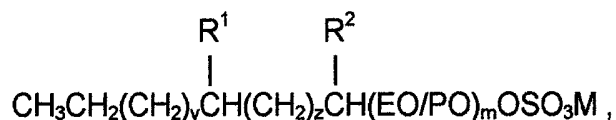
M znamená jak shora pospáno.

Pokud se týká shora uvedeného vzorce, w znamená číslo od 0 do 10, x znamená číslo od 0 do 10, y znamená číslo od 0 do 10, z znamená číslo od 0 do 10 a součet $w+x+y+z$ znamená číslo od 3 do 10.

EO/PO znamená alkoxyčásti, s výhodou vybrané z ethoxy, propoxy a směsných ethoxy/propoxyskupin, v nichž m znamená alespoň číslo 0,01, s výhodou číslo v rozmezí od 0,1 do 30, výhodněji od 0,5 do 10 a nejvýhodněji od 1 do 5. Část $(EO/PO)_m$ může znamenat buď distribuci s průměrným stupněm alkoxylatione (např. ethoxylatione a/nebo propoxylatione) odpovídající m nebo může znamenat jediný

specifický řetězec s alkoxyací (např. ethoxyací a/nebo propoxyací) přesného počtu jednotek odpovídajícího m.

Výhodný povrchově aktivní systém bude v granulovaném prostředku přítomen s výhodou v množství alespoň 0,5%, výhodněji alespoň 1 %, ještě výhodněji alespoň 2 %, ještě výhodněji alespoň 5 %, ještě výhodněji alespoň 8 % a nejvýhodněji alespoň 10 % hmotn. Výhodná povrchově aktivní směs bude v granulovaném prostředku s výhodou obsažena v množství menším než 45 %, výhodněji menším než 40 %, ještě výhodněji menším než 35 %, ještě výhodněji menším než 30 % z hmotnosti směsi jednoho nebo více větvených primárních alkylalkoxylovaných sulfátů obecného vzorce



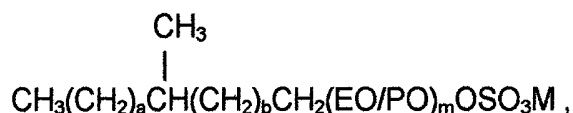
v němž celkový počet atomů uhlíku včetně větvení je od 10 do 17 a kde dále má tato povrchově aktivní směs průměrný celkový počet atomů uhlíku větvených primárních alkylových částí shora uvedeného obecného vzorce v rozmezí od 12 do 14,5, R¹ a R² jsou nezávisle na sobě vybrány z atomu vodíku a alkylu s 1 až 3 atomy uhlíku, M znamená ve vodě rozpustný kation, x znamená číslo od 0 do 10, y znamená číslo od 0 do 10, z znamená číslo od 0 do 10 a x+y+z znamená číslo od 4 do 10 s tím, že oba R¹ a R² neznámají atom vodíku a EO/PO znamená alkoxyčásti vybrané z ethoxy, propoxy a směsných ethoxy/propoxyskupin, v nichž m znamená alespoň číslo 0,01, s výhodou číslo v rozmezí od 0,1 do 30, výhodněji od 0,5 do 10 a nejvýhodněji od 1 do 5. Výhodnější jsou prostředky s alespoň 5 % hmotn. směsi obsahující jeden nebo více větvených primárních alkylalkoxysulfátů se středním řetězcem, v nichž x+y znamená 6 a z znamená alespoň číslo 1.

Směsi povrchově aktivního činidla obsahují alespoň 5 % hmotn. větveného primárního alkylsulfátu se středním řetězcem s R¹ a R² nezávisle znamenajícím atom vodíku nebo methyl s tím, že jak R¹ tak R² neznámají atom vodíku, x+y znamená

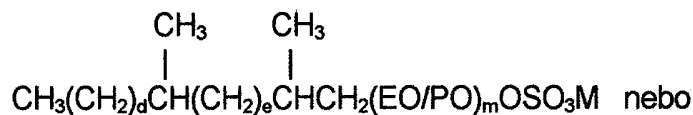
číslo 5, 6 nebo 7 a z znamená alespoň číslo 1. Výhodněji směsi povrchově aktivního činidla obsahují alespoň 20 % hmotn. větveného primárního alkylsulfátu se středním řetězcem s R¹ a R² nezávisle znamenajícím atom vodíku nebo methyl s tím, že jak R¹ tak R² neznámá atom vodíku, x+y znamená číslo 5, 6 nebo 7 a z znamená alespoň číslo 1.

Výhodné směsi větveného primárního alkylalkoxylovaného sulfátu se středním řetězcem a lineárních alkylalkoxylovaných sulfátových povrchově aktivních činidel obsahují alespoň 5 % hmotn. jednoho nebo více větvených alkylalkoxylovaných sulfátů se středním řetězcem obecného vzorce

I)



II)



jejich směsi. M znamená jeden nebo více kationtů, a, b, d a e znamenají čísla, a+b znamená číslo od 6 do 13, d+e znamená číslo od 4 do 11 a kde dále

jestliže a+b znamená číslo 6, a znamená číslo od 2 do 5 a b znamená číslo od 1 do 4,

jestliže a+b znamená číslo 7, a znamená číslo od 2 do 6 a b znamená číslo od 1 do 5,

jestliže a+b znamená číslo 8, a znamená číslo od 2 do 7 a b znamená číslo od 1 do 6,

jestliže a+b znamená číslo 9, a znamená číslo od 2 do 7 a b znamená číslo od 1 do 7,

jestliže a+b znamená číslo 10, a znamená číslo od 2 do 9 a b znamená číslo od 1 do 8,

jestliže a+b znamená číslo 11, a znamená číslo od 2 do 10 a b znamená číslo od 1 do 9,

jestliže a+b znamená číslo 12, a znamená číslo od 2 do 11 a b znamená číslo od 1 do 10,

jestliže a+b znamená číslo 13, a znamená číslo od 2 do 12 a b znamená číslo od 1 do 11,

jestliže d+e znamená číslo 4, d znamená číslo od 2 do 3 a e znamená číslo od 1 do 2,

jestliže d+e znamená číslo 5, d znamená číslo od 2 do 4 a e znamená číslo od 1 do 3,

jestliže d+e znamená číslo 6, d znamená číslo od 2 do 5 a e znamená číslo od 1 do 4,

jestliže d+e znamená číslo 7, d znamená číslo od 2 do 6 a e znamená číslo od 1 do 5,

jestliže d+e znamená číslo 8, d znamená číslo od 2 do 7 a e znamená číslo od 1 do 6,

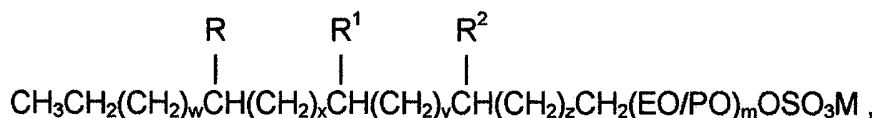
jestliže d+e znamená číslo 9, d znamená číslo od 2 do 8 a e znamená číslo od 1 do 7,

jestliže d+e znamená číslo 10, d znamená číslo od 2 do 9 a e znamená číslo od 1 do 8, a

jestliže d+e znamená číslo 11, d znamená číslo od 2 do 10 a e znamená číslo od 1 do 9.

Průměrný celkový počet atomů uhlíku ve větvených primárních alkylových částech shora uvedených obecných vzorců je v rozmezí od 12 do 14,5 a EO/PO znamená alkoxyčásti vybrané z ethoxy, propoxy a směsných ethoxy/propoxyskupin, v nichž m znamená alespoň číslo 0,01, s výhodou číslo v rozmezí od 0,1 do 30, výhodněji od 0,5 do 10 a nejvýhodněji od 1 do 5. Zvláště výhodná větvená povrchově aktivní činidla se středním řetězcem jsou taková činidla, která obsahují směs sloučenin obecných vzorců ze skupiny I) a II), při čemž molární poměr sloučenin podle skupiny I) a podle skupiny II) je větší než 4:1, s výhodou větší než 9:1 a nejvýhodněji větší než 20:1.

Předložené povrchově aktivní systémy mohou dále obsahovat směs lineárních a větvených povrchově aktivních činidel, v nichž větvené primární alkylalkoxylované sulfáty znamenají sloučeniny obecného vzorce

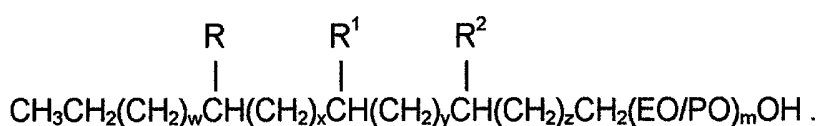


v němž celkový počet atomů uhlíku na molekulu včetně větvení je od 10 do 17 a při čemž dále u této povrchově aktivní směsi průměrný celkový počet atomů uhlíku ve větvených primárních alkylových částech shora uvedeného vzorce je v rozmezí od 12 do 14,5, R, R¹ a R² jsou nezávisle na sobě vybrány z atomu vodíku a alkyly s 1 až 3 atomy uhlíku s tím, že všechny R, R¹ a R² neznamenaají atom vodíku, M znamená ve vodě rozpustný kation, w znamená číslo od 0 do 10, x znamená číslo od 0 do 10, y znamená číslo od 0 do 10, z znamená číslo od 0 do 10 a w+x+y+z znamená číslo od 3 do 10, EO/PO znamená alkoxyčásti s výhodou vybrané z ethoxy, propoxy a směsných ethoxy/propoxyskupin, v nichž m znamená alespoň číslo 0,01, s výhodou číslo v rozmezí od 0,1 do 30, výhodněji od 0,5 do 10 a nejméně od 1 do 5 s tím, že jestliže R² znamená alkyl s 1 až 3 atomy uhlíku, poměr povrchově aktivních činidel se z rovnajícím se čísle jedna nebo větším k povrchově aktivním činidlům se z znamenajícím čísle 0 je alespoň 1:1, s výhodou alespoň 5:1, výhodněji alespoň 10:1 a nejméně od 20:1. Výhodné jsou také takové povrchově aktivní prostředky, v nichž R² znamená alkyl s 1 až 3 atomy uhlíku obsahující méně než 20 %, s výhodou méně než 10 %, výhodněji méně než 5 % a nejméně od 1 % hmotn. větveného primárního alkylalkoxylovaného sulfátu shora uvedeného obecného vzorce, v němž z znamená číslo 0.

Výhodné monomethyl(větvené primární)alkylethoxylované sulfáty jsou vybrány ze skupiny sestávající z: 3-methyl-dodekanoethoxylovaného sulfátu, 4-methyl-dodekanoethoxylovaného sulfátu, 5-methyl-dodekanoethoxylovaného sulfátu, 6-methyl-dodekanoethoxylovaného sulfátu, 7-methyl-dodekanoethoxylovaného sulfátu, 8-methyl-dodekanoethoxylovaného sulfátu, 9-methyl-dodekanoethoxylovaného sulfátu, 10-methyl-dodekanoethoxylovaného sulfátu, 3-methyl-tridekanoethoxylovaného sulfátu, 4-methyl-tridekanoethoxylovaného sulfátu, 5-methyl-tridekanoethoxylovaného sulfátu, 6-methyl-tridekanoethoxylovaného sulfátu, 7-methyl-tridekanoethoxylovaného sulfátu, 8-methyl-tridekanoethoxylovaného sulfátu, 9-methyl-tridekanoethoxylovaného sulfátu, 10-methyl-tridekanoethoxylovaného sulfátu, 11-methyl-tridekanoethoxylovaného sulfátu a jejich směsí, při čemž tyto sloučeniny jsou ethoxylované s průměrným stupněm ethoxylace od 0,1 do 10.

Výhodné dimethyl(větvené primární)alkylethoxylované sulfáty jsou vybrány ze skupiny sestávající z: 2,3-dimethyl-undekanoethoxylovaného sulfátu, 2,4-dimethyl-undekanoethoxylovaného sulfátu, 2,5-dimethyl-undekanoethoxylovaného sulfátu, 2,6-dimethyl-undekanoethoxylovaného sulfátu, 2,7-dimethyl-undekanoethoxylovaného sulfátu, 2,8-dimethyl-undekanoethoxylovaného sulfátu, 2,9-dimethyl-undekanoethoxylovaného sulfátu, 2,3-dimethyl-dodekanoethoxylovaného sulfátu, 2,4-dimethyl-dodekanoethoxylovaného sulfátu, 2,5-dimethyl-dodekanoethoxylovaného sulfátu, 2,6-dimethyl-dodekanoethoxylovaného sulfátu, 2,7-dimethyl-dodekanoethoxylovaného sulfátu, 2,8-dimethyl-dodekanoethoxylovaného sulfátu, 2,9-dimethyl-dodekanoethoxylovaného sulfátu, 2,10-dimethyl-dodekanoethoxylovaného sulfátu a jejich směsí, při čemž tyto sloučeniny jsou ethoxylované s průměrným stupněm ethoxylace od 0,1 do 10.

3) Větvená primární alkylpolyoxyalkylenová povrchově aktivní činidla se středním řetězcem: Předložený větvený povrchově aktivní systém pro použití v granulovaných prostředcích může obsahovat jedno nebo více větvených primárních alkylpolyoxyalkylenových povrchově aktivních činidel se středním řetězcem obecného vzorce



Směsi povrchově aktivních činidel podle předloženého vynálezu obsahují molekuly se základním skeletem lineárního primárního polyoxyalkylenového řetězce (tj. nejdelší lineární uhlíkový řetězec, který obsahuje alkoxylovaný atom uhlíku). Tyto základní skelety alkylového řetězce obsahují od 10 do 18 atomů uhlíku. Molekula dále obsahuje větvenou primární alkylovou část nebo části s alespoň jedním, ale ne více než 3 atomy uhlíku. Dále má povrchově aktivní směs průměrný celkový počet atomů uhlíku větvených primárních alkylových částí v rozmezí od 12 do 14,5. Směsi

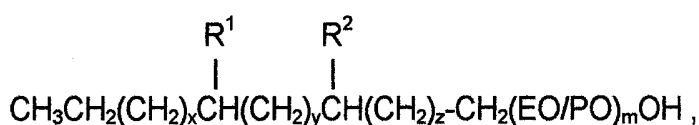
podle předloženého vynálezu tedy obsahují alespoň jednu polyoxyalkylenovou sloučeninu s nejdelším lineárním uhlíkovým řetězcem ne menším než 9 atomů uhlíku nebo větším než 17 atomů uhlíku a celkový počet atomů uhlíku včetně větvení musí být alespoň 10 a dále průměrný celkový počet atomů uhlíku větvených primárních alkylových řetězců je v rozmezí od 12 do 14,5.

Například primární polyoxyalkylenové povrchově aktivní činidlo s celkem 14 atomy uhlíku (v alkylovém řetězci) a s 13 atomy uhlíku v základním skeletu musí mít methylovou větvící jednotku (buď R, R¹ nebo R² znamená methyl), při čemž celkový počet atomů uhlíku v alkylové části je 14.

R, R¹ a R² jsou nezávisle na sobě vybrány z atomu vodíku a alkyly s 1 až 3 atomy uhlíku (s výhodou atomu vodíku nebo alkyly s 1 až 2 atomy uhlíku, výhodněji atomu vodíku a methyly, a nejlépe methyly) s tím, že všechny R, R¹ a R² neznamenaají atom vodíku. Dále pak jestliže z znamená číslo 0, alespoň R nebo R¹ neznamená atom vodíku.

I když pro účely předloženého vynálezu povrchově aktivní systémy shora uvedeného obecného vzorce nezahrnují molekuly, v nichž všechny jednotky R, R¹ a R² znamenají atom vodíku (tj. lineární nevětvené primární polyoxyalkyleny), je třeba si uvědomit, že předložené povrchově aktivní systémy mohou ještě dále obsahovat jisté množství lineárního, nevětveného primárního polyoxyalkylenu. Dále pak toto lineární nevětvené primární polyoxyalkylenové povrchově aktivní činidlo může být přítomno jako výsledek procesu použitého při výrobě povrchově aktivní směsi, která má požadované větvené primární polyoxyalkyleny se středním řetězcem podle předloženého vynálezu, nebo pro účely sestavení granulovaných prostředků může být do konečného prostředku přimícháno jisté množství lineárního nevětveného primárního polyoxyalkylenu.

Výhodný povrchově aktivní systém bude v granulovaném prostředku přítomen s výhodou v množství alespoň 0,5 %, výhodněji alespoň 1 %, ještě výhodněji alespoň 2 %, ještě výhodněji alespoň 5 %, ještě výhodněji alespoň 8 % a nejvýhodněji alespoň 10 % hmotn. Výhodná povrchově aktivní směs bude v granulovaném prostředku obsažena s výhodou v množství menším než 45 %, výhodněji menším než 40 %, ještě výhodněji menším než 35 %, ještě výhodněji menším než 30 % z hmotnosti směsi jednoho nebo více větvených primárních alkylnepolyoxyalkylenů obecného vzorce

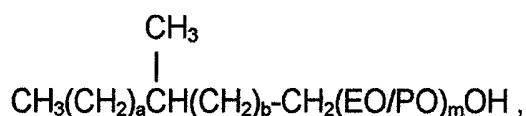


v němž celkový počet atomů uhlíku včetně větvení je od 10 do 16 a kde dále má tato povrchově aktivní směs průměrný celkový počet atomů uhlíku větvených primárních alkylových částí shora uvedeného obecného vzorce v rozmezí od 12 do 14,5, R¹ a R² jsou nezávisle na sobě vybrány z atomu vodíku a alkyly s 1 až 3 atomy uhlíku, x znamená číslo od 0 do 10, y znamená číslo od 0 do 10, z znamená alespoň číslo 1 a x+y+z znamená číslo od 4 do 10 s tím, že oba R¹ a R² neznamení atom vodíku a EO/PO znamená alkoxyčásti vybrané z ethoxy, propoxy a směsných ethoxy/pro-poxyskupin, výhodněji ethoxyskupin, v nichž m znamená alespoň číslo 1, s výhodou číslo v rozmezí od 3 do 30, výhodněji od 5 do 20 a nejvýhodněji od 5 do 15. Výhodnější jsou prostředky s alespoň 5 % hmotn. směsi obsahující jeden nebo více větvených primárních polyoxyalkylenů se středním řetězcem, v nichž z znamená alespoň číslo 2.

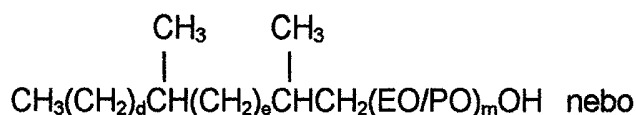
Směsi povrchově aktivního činidla s výhodou obsahují alespoň 0,5 %, s výhodou alespoň 1 % hmotn. větveného primárního alkylnepolyoxyalkylenů se středním řetězcem s R¹ a R² nezávisle znamenajícími atom vodíku nebo methyl s tím, že jak R¹ tak R² neznamení současně atom vodíku, x+y znamená číslo 5, 6 nebo 7 a z znamená alespoň číslo 1.

Výhodné granulované prostředky podle předloženého vynálezu, například pro použití při praní látek, obsahují od 0,001 do 99 % hmotn. větvených primárních alkyloxyalkylenových povrchově aktivních činidel se středním řetězcem, při čemž uvedená směs obsahuje alespoň 5 % hmotn. jednoho nebo více větvených alkyloxyalkylenů se středním řetězcem obecného vzorce

I)



II)



jejich směsi, v nichž a, b, d a e znamenají čísla, a+b znamená číslo od 6 do 13, d+e znamená číslo od 4 do 11 a kde dále

jestliže a+b znamená číslo 6, a znamená číslo od 2 do 5 a b znamená číslo od 1 do 4,

jestliže a+b znamená číslo 7, a znamená číslo od 2 do 6 a b znamená číslo od 1 do 5,

jestliže a+b znamená číslo 8, a znamená číslo od 2 do 7 a b znamená číslo od 1 do 6,

jestliže a+b znamená číslo 9, a znamená číslo od 2 do 8 a b znamená číslo od 1 do 7,

jestliže a+b znamená číslo 10, a znamená číslo od 2 do 9 a b znamená číslo od 1 do

8,

jestliže a+b znamená číslo 11, a znamená číslo od 2 do 10 a b znamená číslo od 1 do

9,

jestliže a+b znamená číslo 12, a znamená číslo od 2 do 11 a b znamená číslo od 1 do

10,

jestliže a+b znamená číslo 13, a znamená číslo od 2 do 12 a b znamená číslo od 1 do

11,

jestliže d+e znamená číslo 4, d znamená číslo od 2 do 3 a e znamená číslo od 1 do 2,

jestliže d+e znamená číslo 5, d znamená číslo od 2 do 4 a e znamená číslo od 1 do 3,

jestliže d+e znamená číslo 6, d znamená číslo od 2 do 5 a e znamená číslo od 1 do 4,

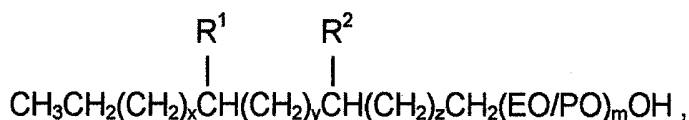
jestliže d+e znamená číslo 7, d znamená číslo od 2 do 6 a e znamená číslo od 1 do 5,

jestliže d+e znamená číslo 8, d znamená číslo od 2 do 7 a e znamená číslo od 1 do 6,
 jestliže d+e znamená číslo 9, d znamená číslo od 2 do 8 a e znamená číslo od 1 do 7,
 jestliže d+e znamená číslo 10, d znamená číslo od 2 do 9 a e znamená číslo od 1 do
 8 a

jestliže d+e znamená číslo 11, d znamená číslo od 2 do 10 a e znamená číslo od 1 do
 9,

při čemž dále u této povrchově aktivní směsi průměrný celkový počet atomů
 uhlíku ve větvených primárních alkylových částech shora uvedených obecných
 vzorců je v rozmezí od 12 do 14,5 a EO/PO znamená alkoxyčásti vybrané z ethoxy,
 propoxy a směsných ethoxy/propoxyskupin, v nichž m znamená alespoň číslo 1, s
 výhodou číslo v rozmezí od 3 do 30, výhodněji od 5 do 20 a nejvýhodněji od 5 do 15.

Předložený povrchově aktivní systém může dále obsahovat směs lineárních a
 větvených povrchově aktivních činidel, v nichž větvený primární alkylpolyalkoxylen
 znamená sloučeninu obecného vzorce



v němž celkový počet atomů uhlíku na molekulu včetně větvení je od 10 do 17 a při
 čemž dále u této povrchově aktivní směsi průměrný celkový počet atomů uhlíku ve
 větvených primárních alkylových částech shora uvedeného vzorce je v rozmezí od 12
 do 14,5, R, R¹ a R² jsou nezávisle na sobě vybrány z atomu vodíku a alkylu s 1 až 3
 atomy uhlíku s tím, že všechny R, R¹ a R² neznamenají atom vodíku, M znamená ve
 vodě rozpustný kation, w znamená číslo od 0 do 10, x znamená číslo od 0 do 10, y
 znamená číslo od 0 do 10, z znamená číslo od 0 do 10 a w+x+y+z znamená číslo od
 3 do 10, EO/PO znamená alkoxyčásti s výhodou vybrané z ethoxy, propoxy a
 směsných ethoxy/propoxyskupin, v nichž m znamená alespoň číslo 1, s výhodou číslo
 v rozmezí od 3 do 30, výhodněji od 5 do 20 a nejvýhodněji od 5 do 15 s tím, že jestliže
 R² znamená alkyl s 1 až 3 atomy uhlíku, poměr povrchově aktivních činidel se z

rovnajícím se číslu jedna nebo větším k povrchově aktivním činidlům se z znamenajícím číslo 0 je alespoň 1:1, s výhodou alespoň 5:1, výhodněji alespoň 10:1 a nejméně výhodněji alespoň 20:1. Výhodné jsou také takové povrchově aktivní prostředky, v nichž R² znamená alkyl s 1 až 3 atomy uhlíku, obsahující méně než 20 %, s výhodou méně než 10 %, výhodněji méně než 5 % a nejméně výhodněji méně než 1 % hmotn. větveného primárního alkylpolyoxyalkylenů shora uvedeného obecného vzorce, v němž z znamená číslo 0.

Výhodné monomethyl(větvené primární)alkylethoxyláty jsou vybrány ze skupiny sestávající z: 3-methyl-dodekanoethoxylátu, 4-methyl-dodekanoethoxylátu, 5-methyl-dodekanoethoxylátu, 6-methyl-dodekanoethoxylátu, 7-methyl-dodekanoethoxylátu, 8-methyl-dodekanoethoxylátu, 9-methyl-dodekanoethoxylátu, 10-methyl-dodekanoethoxylátu, 3-methyl-tridekanoethoxylátu, 4-methyl-tridekanoethoxylátu, 5-methyl-tridekanoethoxylátu, 6-methyl-tridekanoethoxylátu, 7-methyl-tridekanoethoxylátu, 8-methyl-tridekanoethoxylátu, 9-methyl-tridekanoethoxylátu, 10-methyl-tridekanoethoxylátu, 11-methyl-tridekanoethoxylátu a jejich směsí, při čemž tyto sloučeniny jsou ethoxylovány s průměrným stupněm ethoxylace od 5 do 15.

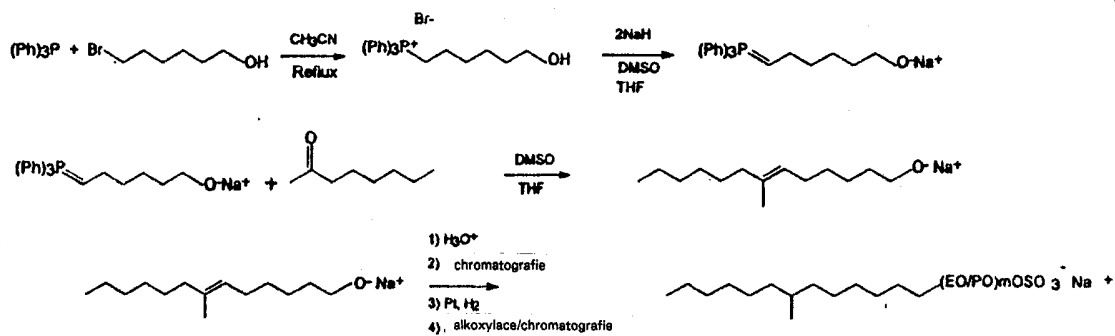
Výhodné dimethyl(větvené primární)alkylethoxyláty jsou vybrány ze skupiny sestávající z: 2,3-dimethyl-undekanoethoxylátu, 2,4-dimethyl-undekanoethoxylátu, 2,5-dimethyl-undekanoethoxylátu, 2,6-dimethyl-undekanoethoxylátu, 2,7-dimethyl-undekanoethoxylátu, 2,8-dimethyl-undekanoethoxylátu, 2,9-dimethyl-undekanoethoxylátu, 2,3-dimethyl-dodekanoethoxylátu, 2,4-dimethyl-dodekanoethoxylátu, 2,5-dimethyl-dodekanoethoxylátu, 2,6-dimethyl-dodekanoethoxylátu, 2,7-dimethyl-dodekanoethoxylátu, 2,8-dimethyl-dodekanoethoxylátu, 2,9-dimethyl-dodekanoethoxylátu, 2,10-dimethyl-dodekanoethoxylátu a jejich směsí, při čemž tyto sloučeniny jsou ethoxylovány s průměrným stupněm ethoxylace od 5 do 15.

Příprava větvených povrchově aktivních činidel se středním řetězcem: Následující reakční schéma ukazuje obecný přístup k přípravě větveného primárního alkoholu se středním řetězcem užitečného pro alkoxylování a/nebo sulfataci při výrobě

prodloužení lze dosáhnout například reakcí s ethylenoxidem. Viz "Grignard Reactions of Nonmetallic Substances", M. S. Kharasch a O. Reinmuth, Prentice-Hall, N.Y., 1954; J. Cason a W. R. Winams: *J. Org. Chem.* **1950**, *15*, 139 až 147; J. Cason a spol.: *J. Org. Chem.* **1948**, *13*, 239 až 248; J. Cason a spol.: *J. Org. Chem.* **1949**, *14*, 147 až 154; J. Cason a spol.: *J. Org. Chem.* **1950**, *15*, 135 až 138; všechny jsou zde uvedeny jako odkaz.

Mohou se používat různé variace shora uvedeného postupu, jiné halogenketony nebo Grignardova reakční činidla. Pro případné prodloužení řetězce se může použít PBr_3 halogenace alkoholu z přípravy nebo ethoxylace.

Výhodné větvené primární alkylalkoxylované sulfáty se středním řetězcem (stejně jako polyoxyalkyleny a alkylsulfáty, vybráním jenom alkoxylátu nebo sulfátu získaného z alkoholového meziprojektu) podle předloženého vynálezu se mohou snadno připravovat následujícím způsobem:



Konvenční bromalkohol se nechá zreagovat s trifenylofosfinem. Následující reakcí s hydridem sodným, s výhodou ve směsi dimethylsulfoxid/tetrahydrofuran, se vytvoří Wittigův adukt. Tento Wittigův adukt se nechá zreagovat a α -methylketonem za vzniku vnitřně nenasyceného methylovou skupinou rozvětveného alkoholátu. Hydrogenace s následující alkoxyací a/nebo sulfatací poskytuje žádané větvené primár-

ní alkylové povrchově aktivní činidlo se středním řetězcem. I když Wittigův přístup neumožňuje prodloužit uhlovodíkový řetězec jako je tomu u Grignardovy reakce, Wittigova reakce typicky poskytuje vyšší výtěžky. Viz M. Horiike a spol.: *Agricultural and Biological Chemistry* **1978**, 42, 1963 až 1965; zahrnuto zde jako odkaz.

Alternativní syntetický postup podle vynálezu se může použít pro výrobu větvených primárních alkylových povrchově aktivních činidel. Větvená primární alkylová povrchově aktivní činidla se středním řetězcem se mohou dále syntetizovat nebo získávat v přítomnosti konvenčních homologů, například kteréhokoliv z těch, které se mohou vyrábět při průmyslové výrobě, která poskytuje 2-alkylové větvení jako výsledek hydroformylace.

V některých výhodných provedeních směsi povrchově aktivních činidel podle předloženého vynálezu, zvláště těch, které jsou odvozeny od komerčních postupů zahrnujících zdroje fosilních paliv, uvedená směs povrchově aktivních činidel obsahuje alespoň jedno větvené primární alkylové povrchově aktivní činidlo se středním řetězcem, s výhodou alespoň 2, výhodněji alespoň 5 a nejvýhodněji alespoň 8. Zvláště výhodné pro přípravu některých směsí povrchově aktivních činidel podle předloženého vynálezu jsou "oxo"-reakce, v nichž se větvený olefinový řetězec podrobí katalytické isomeraci a hydroformylaci před tím než se alkoxyduje a/nebo sulfatuje. Tento výhodný postup vedoucí k takovým směsím využívá jako výchozích materiálů fosilních paliv. Výhodné způsoby používají oxo-reakce u olefinů (α - nebo vnitřních) s omezeným množstvím větvení. Vhodné olefiny se mohou vyrobit dimerizací lineárních α nebo vnitřních olefinů regulovanou oligomerací lineárních olefinů s nízkou molekulovou hmotností, skeletálním přesmykem detergentních olefinů, dehydrogenací/skeletálním přesmykem detergentních parafinů nebo Fischer-Tropschovou reakcí. Tyto reakce budou obecně regulovány tak, aby:

- 1) poskytly velký podíl olefinů v žádaném detergentním rozmezí (což umožňuje adici atomu uhlíku v následující oxo-reakci),

- 2) se vyrobil velký počet větvení, s výhodou středních řetězců,

3) se vyrobilo větvení s 1 až 3 atomy uhlíku, výhodněji s ethylem, nejméně výhodněji s methylem,

4) omezilo nebo eliminovalo geminální dialkylové větvení, tj. aby se zamezilo vzniku kvarterních atomů uhlíku.

Vhodné olefiny mohou podléhat oxo-reakci tak, že poskytují primární alkoholy buď přímo nebo nepřímo přes odpovídající aldehydy. Jestliže se používá vnitřní olefin, používá se normálně oxo-katalyzátor, který je schopen předem preisomerovat vnitřní olefiny primárně před α -olefiny. I když se může uskutečnit odděleně katalyzovaná (tj. ne-oxo) vnitřní isomerace vedle α -isomerace, dochází k tomu pouze příležitostně. Naopak, jestliže stupeň tvorby olefinů sám vede přímo k α -olefinu, např. vysokotlakým Fischer-Tropschovým olefinům ze skupiny detergentů), potom použití neisomerujícího oxo-katalyzátoru není jenom možné, ale je výhodné.

Tento shora popsáný postup s tridecenem poskytuje výhodnější 5-methyl-tridecylalkohol a tedy poskytuje povrchově aktivní činidla ve vyšším výtěžku než méně výhodné 2,4-dimethyldodecyl-materiály. Tato směs je žádoucí a vazby podle předloženého vynálezu v každém takovém produktu obsahují celkem 14 atomů uhlíku s lineárními alkylovými řetězci s alespoň 12 atomy uhlíku.

Následující příklady poskytují způsoby syntetizování různých sloučenin užitečných v prostředcích podle předloženého vynálezu. Lineární obsah těchto směsí povrchově aktivních činidel je menší než 5 % hmotn., pokud není množství specifikováno ve specifickém příkladu, z hmotnosti směsi povrchově aktivních činidel.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Příprava sodné soli 7-methyltridecyl-ethoxylátu (E2) a sulfátu

Syntéza (6-hydroxyhexyl)trifenyfosfoniumbromidu

Do 5l, tříhrdlé baňky s kulatým dnem s přívodem dusíku, zpětným chladičem, teploměrem, mechanickým míchadlem a odvodem dusíku se pod dusíkem přidá 6-brom-1-hexanol (500 g, 2,76 molu), trifenyfosfin (768 g, 2,9 molu) a acetonitril (1800 ml). Reakční směs se zahřívá 72 h k varu pod zpětným chladičem. Reakční směs se ochladí na teplotu místnosti a přenesse se do 5l kádinky. Produkt se překrystaluje z bezvodého ethyletheru (1,5 l) při 10 °C. Vakuová filtrace následovaná promytím ethyletherem a sušením ve vakuové sušárně 2 hodiny při 50 °C poskytuje 1140 g žádaného produktu jako bílé krystaly.

Syntéza 7-methyltridecen-1-olu

Do vysušené, pětilitrové, tříhrdlé baňky s kulatým dnem s mechanickým míchadlem, přívodem dusíku, kapačkou, teploměrem a odvodem dusíku se přidá 70,2 g 60% (hmotn.) hydridu sodného (1,76 molu) v minerálním oleji. Minerální olej se odstraní promytím hexany. Do baňky se přidá bezvodý dimethylsulfoxid (500 ml) a směs se zahřívá na 70 °C tak dlouho, dokud se nezastaví vyvíjení vodíku. Reakční směs se ochladí na teplotu místnosti a následuje přidání 1 l bezvodého tetrahydrofuranu. (6-Hydroxyhexyl)trifenyfosfoniumbromid (443,4 g, 1 mol) se rozmíchá na kaši s teplým bezvodým dimethylsulfoxidem (50 °C, 500 ml) a pomalu se přidá ke reakční směsi kapačkou za udržování teploty na 25 až 30 °C. Směs se míchá 30 minut za teploty místnosti, v této době se kapačkou pomalu přidá 2-oktanon (140,8 g, 1,1 molu). Reakce je mírně exothermní a je potřeba chlazení, aby se teplota udržela na 25 až 30 °C. Směs se míchá 18 hodin, potom se za míchání vlije do 5l kádinky

obsahující 1 l vyčištěné vody. Olejová fáze (horní) se nechá oddělit v děličce, vodná fáze odstraní, promyje se hexany (500 ml) a organická fáze se oddělí a spojí se s olejovou fází z vodného promývání. Organická směs se potom třikrát extrahuje (po 500 ml) a následuje destilace ve vakuu. Získá se tak čirý, olejovitý produkt (110 g) při 140 °C a 133 Pa.

Hydrogenace 7-methyltridecen-1-olu

Do třílitrového autoklávu v kyvadlovém pouzdru se vloží 7-methyltridecen-1-ol (108 g, 0,508 molu), methanol (300 ml) a platina na uhlí (10% (hmotn.), 35 g). Směs se hydrogenuje při 8,44 MPa vodíku 13 hodin, ochladí se a ve vakuu se odfiltruje celitem 545. Celit 545 se promyje s výhodou methylenchloridem. Jestliže je to potřeba, filtrace se zopakuje, aby se eliminovaly stopy platinového katalyzátoru. Pro vysušení produktu se použije síran hořečnatý. Roztok produktu se zahustí na rotačním odpařováku. Získá se tak čirý olej (104 g).

Alkoxylace 7-methyltridekanolu

Do vysušené, jednolitrové, trojhrdlé baňky s kulatým dnem s přívodem dusíku, mechanickým míchadlem a y-trubicí s teploměrem a vývodem dusíku se vloží alkohol z předchozího stupně. Aby se odstranila zbývající stopová množství vlhkosti, alkohol se proplachuje dusíkem 30 minut při 80 až 100 °C. Za pokračujícího promývání dusíkem se přidá kovový sodík jako katalyzátor a nechá se roztát za míchání při 120 až 140 °C. Za intenzivního míchání se 140 minut přidává plynný ethylenoxid, při němž se teplota udržuje na 120 až 140 °C. Po tom, co byla přidána správná hmotnost (rovna dvěma ekvivalentům ethylenoxidu), dusík se proplachuje aparaturou 20 až 30 minut jak se vzorek nechá ochladit. Jako produkt se izoluje se žádaný 7-methyltridecylethoxylát (průměrně 2 ethoxyláty na molekulu).

Sulfatace 7-methyltridecylethoxylátu (E2)

Do vysušené, jednolitrové, trojhrdlé baňky s kulatým dnem s přívodem dusíku, kapačkou, teploměrem, mechanickým míchadlem a odvodem dusíku se přidá chloroform a 7-methyltridecyl-ethoxylát (E2) z předchozího stupně. K míchané směsi se pomalu přidává chlorsulfonová kyselina, při čemž se teplota udržuje na 25 až 30 °C v ledové lázni. Jakmile se zastaví vyvíjení HCl, přidá se methoxid sodný (25% (hmotn.) v methanolu), při čemž se teplota udržuje na 25 až 30 °C, dokud podíl při 5% (hmotn.) koncentraci vody si neudrží pH 10,5. Ke směsi se přidá horký ethanol (55 °C) a ihned se směs ve vakuu zfiltruje. Filtrát se zahustí na suspenzi na rotačním odpařováku, ochladí se a potom se vlije do ethyletheru. Tato směs se ochladí na 5 °C a ve vakuu se zfiltruje. Získá se tak žádaná sodná sůl sulfátu 7-methyltridecyl-ethoxylátu (průměrně 2 ethoxyláty na molekulu) jako produkt.

Příklad 2

Příprava sodné soli větveného alkoholsulfátu s 12,13 a 14,15 atomy uhlíku se středním řetězcem, alkoholethoxylátu a sodné soli alkoholethoxy(E1)sulfátu z experimentálních klatratovaných vzorků alkoholu Sasol

Experimentální testované alkoholové vzorky se středním větvením jsou odvozeny močovinou klatratací vzorků detergentních alkoholů s C12,13 a C14,15 od Sasolu. Alkoholsulfáty, alkoholethoxyláty a alkoholethoxysulfáty jsou připraveny z experimentálních alkoholů. Močovinná klatratace se používá pro oddělení větvených alkoholů se středním řetězcem od větších množství (35 až 45 % hmotn.) konvenčních lineárních alkoholů přítomných ve vzorcích alkoholů Sasol. Při dělení se používá molární poměr močoviny k alkoholu 10:1 až 20:1. Močovinná klatratace je popsána J. Marchem: *Advanced Organic Chemistry* 1992, 4. vydání, Wiley and Sons, str. 87 až 88, a Takemotou, Sonoda, v Atwood, Davies, Mac Nicol *Inclusion Compounds* 2, 47 až 67. Originální vzorky alkoholů Sasol se vyrábějí hydroformylací α -olefinů vyrobených Fischer-Tropschovým postupem, jak je popsáno v patentu WO 97/01521,

a podle Sasol R&D technical product bulletin z 1. října 1996 s názvem Sasol Detergent Alcohols. Klatratační postup snižuje lineární obsah z 35 až 45 %, podle vzorku, na 5 % hmotn., při čemž zachovává C12,13 a C14,15 alkoholy, které obsahují 95 % hmotn. větvených alkoholů. Z větvených alkoholů kolem 70 % hmotn. představují větvené alkoholy se středním řetězcem podle předloženého vynálezu a dalších 30 % hmotn. znamenají alkoholy větvené v poloze 2, při čemž počítání začíná od atomu kyslíku alkoholu. Sodné formy alkylsulfátů a alkylethoxy(1)sulfátů se syntetizují jak pro experimentální alkoholy C12,13 tak C14,15 se středním větvením. Alkoholethoxyláty se připravují tak, aby obsahovaly od 5 do 9 molů ethoxylace.

Močovinová klatratace alkoholu C12,13 Sasol

Do suché, dvanáctilitrové, trojhrdlé baňky s kulatým dnem s mechanickým míchadlem se vloží C12,13 alkohol Sasol (399,8 g, 2,05 molu), močovina (2398,8 g, 39,98 molu) a methanol (7 l). Reakční činidla se nechají míchat 20 hodin za teploty místnosti. Během této doby močovina vytvoří komplex s lineárními složkami alkoholu Sasol, ale ne s větvenými složkami. Po 20 hodinách se suspenze zfiltruje nálevkou s fritou. Odpaření methanolu ve vakuu s následujícím promytím močoviny hexanem a odpařením hexanu ve vakuu se získá 189 g téměř bezbarvé kapaliny. GC analýza ukazuje, že izolovaný alkohol je z 5,4 % lineární a z 94,6 % větvený. Z větvených alkoholů je 67,4 % hmotn. větvených se středním řetězcem a 32,6 % hmotn. větvených v poloze 2 atomu uhlíku počítáno od atomu kyslíku alkoholu.

Sulfatace C12,13 klatratovaného alkoholu Sasol

Do vysušené, 500ml, trojhrdlé baňky s kulatým dnem s přívodem plynu, kapačkou, mechanickým míchadlem a ypsilonem s teploměrem a odvodem dusíku se přidá C12,13 klatratovaný alkohol Sasol (76,8 g, 0,4 molu) a diethylether (75 ml). K míchané směsi se pomalu přidává kyselina chlorsulfonová (48,9 g, 0,42 molu), při čemž se reakční teplota udržuje na 5 až 15 °C v lázni ledové vody. Po přidání kyseliny chlorsulfonové se pomalu přivádí dusík a ve vakuu (4,3 až 4 kPa) se začne

odstraňovat HCl. Reakce se zahřeje na 30 až 40 °C přidáním teplé vodní lázně. Po 45 minutách se vakuum zvýší na 8,3 až 10 kPa a udržuje se dalších 45 minut. Kyselá reakční směs se pomalu nalije do intenzivně míchané kádinky s 25% (hmotn.) methoxidem sodným (97,2 g, 0,45 molu) a methanolem (300 ml), které se chladí v lázni ledové vody. Po tom, co pH je vyšší než 12, se roztok nechá míchat dalších 30 minut a nakonec se nalije na nerezovou misku. Většina rozpouštědla se nechá přes noc odpařit v digestoři. Příští ráno se vzorek přenesse na skleněnou misku a umístí se do vakuové sušárny. Vzorek se nechá sušit celý den a přes noc při 40 až 60 °C ve vakuu 8,3 až 10 kPa. Po naplnění do lahve 120 g žluté lepivé pevné látky katalytická analýza SO₃ ukazuje, že vzorek je aktivní z 94 %. pH vzorku je kolem 11,9.

Ethoxylace C12,13 klatratovaného alkoholu Sasol na E1

Do vysušené, 500ml, trojhrdlé baňky s kulatým dnem s přívodem plynu, mechanickým míchadlem a ypsilonem s teploměrem a odvodem dusíku se přidá C12,13 klatratovaný alkohol Sasol (134,4 g, 0,7 molu). Kvůli odstranění stopových množství vlhkosti se alkohol proplachuje dusíkem 30 minut při 60 až 80 °C. Za pokračujícího promývání dusíkem se jako katalyzátor přidá kovový sodík (0,8 g, 0,04 molu) a nechá se za míchání při 120 až 140 °C roztát. Za intenzivního míchání a za udržování teploty reakce na 120 až 140 °C se 60 minut přidává plynný ethylenoxid (30,8 g, 0,7 molu). Po tom, co byla přidána správná hmotnost ethylenoxidu, se dusík nechá procházet aparaturou po dobu 20 až 30 minut, jak se vzorek nechá ochlazovat. Zlatý kapalný produkt (164,0 g, 0,69 molu) se umístí do nádoby pod dusík.

Sulfatace C12,13 klatratovaného alkoholethoxylátu (E1) Sasol

Do vysušené, dvoulitrové, trojhrdlé baňky s kulatým dnem s přívodem plynu, kapačkou, mechanickým míchadlem a ypsilonem s teploměrem a odvodem dusíku se přidá C12,13 klatratovaný ethoxylát (E1) Sasol (160,5 g, 0,68 molu) a diethylether (150 ml). K míchané směsi se pomalu přidá kyselina chlorsulfonová (82,7 g, 0,71 molu), při čemž se reakční teplota udržuje na 5 až 15 °C lázni ledové vody. Po přidání

kyseliny chlorsulfonové se pomalu přivádí dusík a ve vakuu (3,3 až 5 kPa) se začne odstraňovat HCl. Reakce se také zahřeje na 30 až 40 °C přidáním teplé vodní lázně. Po 45 minutách se vakuum zvýší na 8,3 až 10 kPa a udržuje se dalších 45 minut. Kyselá reakční směs se pomalu nalije do intenzivně míchané kádinky s 25% (hmotn.) methoxidem sodným (164,2 g, 0,76 molu) a methanolem (500 ml), které se chladí v lázni ledové vody. Po tom, co pH je vyšší než 12, se roztok nechá míchat dalších 30 minut a nakonec se nalije na nerezovou misku. Většina rozpouštědla se nechá přes noc odpařit v digestoři. Příští ráno se vzorek přenesse na skleněnou misku a umístí se do vakuové sušárny. Vzorek se nechá sušit celý den a přes noc při 40 až 60 °C ve vakuu 8,3 až 10 kPa. Po naplnění do lahví 239 g žluté lepivé pevné látky analýza SO_3 ukazuje, že vzorek je aktivní z 87 %. pH vzorku je kolem 12,6.

Močovinová klatratace C14,14 alkoholu Sasol

Do suché, dvanáctilitrové, trojhrdlé baňky s kulatým dnem s mechanickým míchadlem se vloží C14,15 alkohol Sasol (414,0 g, 1,90 molu), močovina (2220,0, 37,0 molu) a methanol (3,5 l). Reakční činidla se nechají míchat 48 hodin za teploty místnosti. Během této doby močovina vytvoří komplex s lineárními složkami alkoholu Sasol, ale ne s větvenými složkami. Po 48 hodinách se suspenze zfiltruje nálevkou s fritou. Odpaření methanolu ve vakuu s následujícím promytím močoviny hexanem a odpařením hexanu ve vakuu se získá 220 g téměř bezbarvé kapaliny. GC analýza ukazuje, že izolovaný alkohol je z 2,9 % lineární a z 97,1 % větvený. Z větvených alkoholů je 70,4 % hmotn. větvených se středním řetězcem a 29,6 % hmotn. větvených v poloze 2 atomu uhlíku počítáno od atomu kyslíku alkoholu.

Sulfatace C14,15 klatratovaného alkoholu Sasol

Do vysušené, 250ml, trojhrdlé baňky s kulatým dnem s přívodem plynu, kapačkou, mechanickým míchadlem a ypsilonem s teploměrem a odvodem dusíku se přidá C14,15 klatratovaný alkohol Sasol (43,6 g, 0,2 molu) a diethylether (50 ml). K míchané směsi se pomalu přidává kyselina chlorsulfonová (24,5 g, 0,21 molu), při

čemž se reakční teplota udržuje na 5 až 15 °C v lázni ledové vody. Po přidání kyseliny chlorsulfonové se pomalu přivádí dusík a ve vakuu (3,3 až 4 kPa) se začne odstraňovat HCl. Reakce se také zahřeje na 30 až 40 °C přidáním teplé vodní lázně. Po 45 minutách se vakuum zvýší na 8,3 až 10 kPa a udržuje se dalších 45 minut. Kyselá reakční směs se pomalu nalije do intenzivně míchané kádinky s 25% (hmotn.) methoxidem sodným (49,7 g, 0,23 molu) a methanolem (200 ml), které se chladí v lázni ledové vody. Po tom, co pH je vyšší než 12, se roztok nechá míchat dalších 30 minut a nakonec se nalije na nerezovou misku. Většina rozpouštědla se nechá přes noc odpařit v digestoři. Příští ráno se vzorek přenese na skleněnou misku a umístí se do vakuové sušárny. Vzorek se nechá sušit celý den a přes noc při 40 až 60 °C ve vakuu 8,3 až 10 kPa. Po naplnění do lahve 70 g zlaté lepivé pevné látky analýza SO₃ ukazuje, že vzorek je aktivní z 79 %. pH vzorku je kolem 13,1.

Ethoxyalce C14,15 klatratovaného alkoholu Sasol na E1

Do vysušené, 500ml, trojhrdlé baňky s kulatým dnem s přívodem plynu, mechanickým míchadlem a ypsilonem s teploměrem a odvodem dusíku se přidá C14,15 klatratovaný alkohol Sasol (76,3 g, 0,35 molu). Kvůli odstranění stopových množství vlhkosti se alkohol proplachuje dusíkem 30 minut při 60 až 80 °C. Za pokračujícího promývání dusíkem se jako katalyzátor přidá kovový sodík (0,4 g, 0,02 molu) a nechá se za míchání při 120 až 140 °C roztát. Za intenzivního míchání a za udržování teploty reakce na 120 až 140 °C se po dobu 35 minut přidává plynný ethylenoxid (15,4 g, 0,35 molu). Po tom, co byla přidána správná hmotnost ethylenoxidu, se nechá procházet aparaturou dusík po dobu 20 až 30 minut, jak se vzorek nechá ochlazovat. Zlatý kapalný produkt (90 g, 0,34 molu) se naplní do nádoby pod dusík.

Sulfatace C14,15 klatratovaného alkoholethoxylátu (E1) Sasol

Do vysušené, 500ml, trojhrdlé baňky s kulatým dnem s přívodem plynu, kapačkou, mechanickým míchadlem a ypsilonem s teploměrem a odvodem dusíku se přidá C14,15 klatratovaný ethoxylát (E1) Sasol (86,5 g, 0,33 molu) a diethylether (100

ml). K míchané směsi se pomalu přidává kyselina chlorsulfonová (40,8 g, 0,35 molu), při čemž se reakční teplota udržuje na 5 až 15 °C lázní ledové vody. Po přidání kyseliny chlorsulfonové se pomalu přivádí dusík a ve vakuu (3,3 až 5 kPa) se začne odstraňovat HCl. Reakce se také zahřeje na 30 až 40 °C přidáním teplé vodní lázně. Po 45 minutách se vakuum zvýší na 8,3 až 10 kPa a udržuje se dalších 45 minut. Kyselá reakční směs se pomalu nalije do intenzivně míchané kádinky s 25% (hmotn.) methoxidem sodným (82,1 g, 0,38 molu) a methanolem (300 ml), které se chladí v lázni ledové vody. Po tom, co pH je vyšší než 12, se roztok nechá míchat dalších 30 minut a nakonec se nalije na nerezovou misku. Většina rozpouštědla se nechá přes noc odpařit v digestoři. Příští ráno se vzorek přenesse na skleněnou misku a umístí se do vakuové sušárny. Vzorek se nechá sušit celý den a přes noc při 40 až 60 °C ve vakuu 8,3 až 10 kPa. Po naplnění 125 g zlaté lepivé pevné látky do lahve analýza SO_3 ukazuje, že vzorek je aktivní z 85 %. pH vzorku je kolem 11,9.

Příklad 3

Příprava sodné soli 7-methylundecyl-sulfátu

Syntéza 7-methylundecen-1-olu

Do vysušené, pětilitrové, tříhrdlé baňky s kulatým dnem s mechanickým míchadlem, přívodem dusíku, kapačkou, teploměrem a odvodem dusíku se přidá 70,2 g 60% (hmotn.) hydridu sodného (1,76 molu) v minerálním oleji. Minerální olej se odstraní promytím hexany. Do baňky se přidá bezvodý dimethylsulfoxid (500 ml) a směs se zahřívá na 70 °C tak dlouho, dokud se nezastaví vyvíjení vodíku. Reakční směs se ochladí na teplotu místnosti, následuje přidání 1 l bezvodého tetrahydrofuranu. (6-Hydroxyhexyl)trifenylfosfoniumbromid (443,4 g, 1 mol, připravený jak shora popsáno) se rozmíchá na kaši s teplým bezvodým dimethylsulfoxidem (50 °C, 500 ml) a pomalu se přidává k reakční směsi kapačkou za udržování teploty na 25 až 30 °C. Směs se míchá 30 minut za teploty místnosti, v této době se kapačkou pomalu přidá 2-hexanon (110 g, 1,1 molu). Reakce je mírně exothermní a je potřeba chlazení,

aby se teplota udržela na 25 až 30 °C. Směs se míchá 18 hodin, potom se za míchání vlije do 5l kádinky obsahující 1 l vyčištěné vody. Olejová fáze (horní) se nechá oddělit v děličce, vodní fáze odstraní, promyje se hexany (500 ml) a organická fáze se oddělí a spojí se s olejovou fází z vodného promývání. Organická směs se potom třikrát extrahuje (po 500 ml) vodou, následuje destilace ve vakuu. Získá se tak čistý, olejovitý produkt při 140 °C a 133 Pa.

Hydrogenace 7-methylundecen-1-olu

Do třílitrového autoklávu v kyvadlovém pouzdru se vloží 7-methylundecen-1-ol (93,5 g, 0,508 molu), methanol (300 ml) a platina na uhlí (10% (hmotn.), 35 g). Směs se hydrogenuje při 8,4 MPa vodíku 13 hodin při 180 °C, ochladí se a ve vakuu se odfiltruje celitem 545. Celit 545 se promyje, s výhodou methylenchloridem. Jestliže je to potřeba, filtrace se zopakuje, aby se odstranily stopy platinového katalyzátoru. Pro vysušení produktu se použije síran hořečnatý. Roztok produktu se zahustí na rotačním odpařováku. Získá se tak čistý olej.

Sulfatace 7-methylundekanolu

Do vysušené, jednolitrové, trojhrdlé baňky s kulatým dnem s přívodem dusíku, kapačkou, teploměrem, mechanickým míchadlem a odvodem dusíku se přidá chloroform (300 ml) a 7-methylundekanol (93 g, 0,5 molu). K míchané směsi se pomalu přidá chlorsulfonová kyselina (60 g, 0,509 molu), při čemž se teplota udržuje na 25 až 30 °C v ledové lázni. Jakmile se zastaví vyvíjení HCl (1 h), přidá se pomalu methoxid sodný (25% (hmotn.) v methanolu), při čemž se teplota udržuje na 25 až 30 °C, dokud podíl při 5% (hmotn.) koncentraci ve vodě si neudrží pH 10,5. Ke směsi se přidá horký ethanol (55 °C, 2 l) a směs se ihned ve vakuu zfiltruje. Filtrát se zaustí na suspenzi na rotačním odpařováku, ochladí se a potom se vlije do dvou litrů ethyletheru. Tato směs se ochladí na 5 °C, při kterých začíná krystalizace, a ve vakuu se zfiltruje. Krystaly se suší 3 hodiny ve vakuové sušárně při 50 °C. Získá se tak bílá pevná látka.

Příklad 4

Příprava sodné soli 7-methyldodecylsulfátu

Syntéza 7-methyldodecen-1-olu

Do vysušené, pětilitrové, tříhrdlé baňky s kulatým dnem, s mechanickým míchadlem, přívodem dusíku, kapačkou, teploměrem a odvodem dusíku se přidá 70,2 g 60% (hmotn.) hydridu sodného (1,76 molu) v minerálním oleji. Minerální olej se odstraní promytím hexany. Do baňky se přidá bezvodý dimethylsulfoxid (500 ml) a směs se zahřívá na 70 °C tak dlouho, dokud se nezastaví vyvíjení vodíku. Reakční směs se ochladí na teplotu místnosti, následuje přidání 1 l bezvodého tetrahydrofuranu. (6-Hydroxyhexyl)trifenylfosfoniumbromid (443,4 g, 1 mol, připravený jak shora popsáno) se rozmíchá na kaši s teplým bezvodým dimethylsulfoxidem (50 °C, 500 ml) a pomalu se přidá k reakční směsi kapačkou za udržování teploty na 25 až 30 °C. Směs se míchá 30 minut za teploty místnosti, v této době se kapačkou pomalu přidá 2-heptanon (125,4, 1,1 molu). Reakce je mírně exothermní a je potřeba chlazení, aby se teplota udržela na 25 až 30 °C. Směs se míchá 18 hodin, potom se za míchání vlije do 5l kádinky obsahující 1 l vyčištěné vody. Olejová fáze (horní) se nechá oddělit v děličce, vodní fáze odstraní, promyje se hexany (500 ml) a organická fáze se oddělí a spojí se s olejovou fází z vodného promývání. Organická směs se potom třikrát extrahuje (po 500 ml) vodou, následuje destilace ve vakuu. Získá se tak čirý, olejovitý produkt při 140 °C a 133 Pa.

Hydrogenace 7-methyldodecen-1-olu

Do třílitrového autoklávu v kyvadlovém pouzdru se vloží 7-methyldodecen-1-ol (100,6 g, 0,508 molu), methanol (300 ml) a platina na uhlí (10% (hmotn.), 35 g). Směs se hydrogenuje při 8,4 MPa vodíku 13 hodin při 180 °C, ochladí se a ve vakuu se odfiltruje celitem 545. Celit 545 se promyje, s výhodou methylenchloridem. Jestliže je to potřeba, filtrace se zopakuje, aby se odstranily stopy platinového katalyzátoru. Pro

vysušení produktu se použije síran hořečnatý. Roztok produktu se zahustí na rotačním odpařováku. Získá se tak čirý olej.

Sulfatace 7-methyldodekanolu

Do vysušené, jednolitrové, trojhrdlé baňky s kulatým dnem s přívodem dusíku, kapačkou, teploměrem, mechanickým míchadlem a odvodem dusíku se přidá chloroform (300 ml) a 7-methyldodekanol (100 g, 0,5 molu). K míchané směsi se pomalu přidává chlorsulfonová kyselina (60 g, 0,509 molu), při čemž se teplota udržuje na 25 až 30 °C v ledové lázni. Jakmile se zastaví vyvíjení HCl (1 h), přidává se pomalu methoxid sodný (25% (hmotn.) v methanolu), při čemž se teplota udržuje na 25 až 30 °C, dokud si podíl při 5% (hmotn.) koncentraci ve vodě neudrží pH 10,5. Ke směsi se přidá horký ethanol (55 °C, 2 l) a ihned se směs ve vakuu zfiltruje. Filtrát se zahustí na suspenzi na rotačním odpařováku, ochladí se a potom se vlije do dvou litrů ethyletheru. Tato směs se ochladí na 5 °C, při kterých začíná krystalizace, a ve vakuu se zfiltruje. Krystaly se suší 3 hodiny ve vakuové sušárně při 50 °C. Získá se tak bílá pevná látka (119 g, aktivita 92 % podle titrace SO₃).

Příklad 5

Příprava sodné soli 7-methyltridecylsulfátu

Sulfatace 7-methyltridekanolu

Do vysušené, jednolitrové, tříhrdlé baňky s kulatým dnem s přívodem dusíku, kapačkou, teploměrem, mechanickým míchadlem a odvodem dusíku se přidá chloroform (300 ml) a 7-methyltridekanol (107 g, 0,5 molu), připravený jako mezi-produkt v příkladu 1. K míchané směsi se pomalu přidává chlorsulfonová kyselina (61,3 g, 0,52 molu), při čemž se teplota udržuje na 25 až 30 °C v ledové lázni. Jakmile se zastaví vyvíjení HCl (1 h), přidá se pomalu methoxid sodný (25% (hmotn.) v methanolu), při čemž se teplota udržuje na 25 až 30 °C, dokud si podíl při 5% (hmotn.)

koncentraci vody neudrží pH 10,5. Ke směsi se přidá methanol (1 l) a 300 ml 1-butanolu. Vakuové odfiltrování sraženiny anorganických solí a odstranění methanolu na rotačním odpařováku, ochlazení na teplotu místnosti, přidání 1 l ethyl-etheru a ponechání stát 1 hodinu poskytlo sraženinu, která se ve vakuu odfiltruje. Produkt se suší 3 hodiny ve vakuové sušárně při 50 °C. Získá se tak bílá pevná látka (76 g, aktivita 90 % podle titrace SO_3).

Příklad 6

Syntéza sodné soli 7-methyldodecylethoxylátu (E5)

Alkoxylace 7-methyldodekanolu

Do vysušené, 1 l, trojhrdlé baňky s kulatým dnem s přívodem plynu, mechanickým míchadlem a ypsilonem s teploměrem a odvodem dusíku se přidá 7-methyldodekanol, syntetizovaný jak je popsána v příkladu 4. Kvůli odstranění stopových množství vlhkosti se alkohol proplachuje dusíkem 30 minut při 80 až 100 °C. Za pokračujícího promývání dusíkem se jako katalyzátor přidá kovový sodík a nechá se za míchání při 120 až 140 °C roztát. Za intenzivního míchání a za udržování teploty reakce na 120 až 140 °C se 140 minut přidává plynný ethylenoxid. Po tom, co byla přidána správná hmotnost ethylenoxidu (rovna pěti ekvivalentům ethylenoxidu), se nechá procházet aparaturou po dobu 20 až 30 minut dusík, jak se vzorek nechá ochlazovat. Isoluje se žádaný 7-methyldodecylethoxylátový (s průměrně 5 ethoxyláty na molekulu) produkt.

Příklad 7

Příprava sodné soli větveného alkoholsulfátu s 13 atomy uhlíku se středním řetězcem a sodné soli alkoholethoxy(E1)sulfátu z experimentálních vzorků alkoholu Shell Research

Experimentální testované alkoholové vzorky se 13 atomy uhlíku Shell Research se použijí pro výrobu alkoholsulfátů, alkoholethoxylátů a alkoholethoxysulfátů. Tyto experimentální alkoholy jsou ethoxylovány a/nebo sulfatovány podle následujících postupů. Experimentální alkoholy jsou v tomto případě vyrobeny z α -olefinů s 12 atomy uhlíku. α -olefiny s 12 atomy uhlíku se skeletálně přesmyknou tak, že se vyrobí olefiny s větveným řetězcem. Skeletální přesmyk poskytuje omezený počet větví, s výhodou střední řetězec. Přesmyky poskytují převážně methylové větve. Směs olefinu s větveným řetězcem se podrobí katalytické hydroformylaci. Získá se tak žádaná směs alkoholů s větveným řetězcem.

Sulfatace klatratovaného alkoholu Sasol s 13 atomy uhlíku

Do vysušené, 100ml, trojhrdlé baňky s kulatým dnem s přívodem plynu, kapačkou, mechanickým míchadlem a ypsilonem s teploměrem a odvodem dusíku se přidá pokusný alkohol Shell s 13 atomy uhlíku (14,0 g, 0,07 molu) a diethylether (20 ml). K míchané směsi se pomalu přidává kyselina chlorsulfonová (8,6 g, 0,07 molu), při čemž se reakční teplota udržuje na 5 až 15 °C v lázni ledové vody. Po přidání kyseliny chlorsulfonové se pomalu přivádí dusík a ve vakuu (3,3 až 5 kPa) se začne odstraňovat HCl. Reakce se zahřeje na 30 až 40 °C přidáním teplé vodní lázně. Po 45 minutách se vakuum zvýší na 8,3 až 10 kPa a udržuje se dalších 45 minut. Kyselá reakční směs se pomalu nalije do intenzivně míchané kádinky s 25% (hmotn.) methoxidem sodným (16,8 g, 0,8 molu) a methanolem (50 ml), které se chladí v lázni ledové vody. Po tom, co pH je vyšší než 12, se roztok nechá míchat 30 minut a nakonec se nalije na nerezovou misku. Většina rozpouštědla se nechá přes noc odpařit v digestoři. Příští ráno se vzorek přenese na skleněnou misku a umístí se do

vakuové sušárny. Vzorek se nechá sušit celý den a přes noc při 40 až 60 °C ve vakuu 8,3 až 10 kPa. Po uložení 21 g slonově bílé lepivé pevné látky do lahve analýza SO₃ ukazuje, že vzorek je aktivní z 86 %. pH vzorku je kolem 11,5.

Ethoxylace pokusného alkoholu Shell se 13 atomy uhlíku na E1

Do vysušené, 250ml, trojhrdlé baňky s kulatým dnem s přívodem plynu, mechanickým míchadlem a ypsilonem s teploměrem a odvodem dusíku se přidá pokusný alkohol Shell se 13 atomy uhlíku (50,0 g, 0,25 molu). Kvůli odstranění stopových množství vlhkosti se alkohol proplachuje dusíkem 30 minut při 60 až 80 °C. Za pokračujícího promývání dusíkem se jako katalyzátor přidá kovový sodík (0,3 g, 0,01 molu) a nechá se za míchání při 120 až 140 °C roztát. Za intenzivního míchání a za udržování teploty reakce na 120 až 140 °C se během 35 minut přidá plynný ethylenoxid (11,0 g, 0,25 molu). Po tom, co byla přidána správná hmotnost ethylenoxidu, se dusík nechá procházet aparaturou po dobu 20 až 30 minut, jak se vzorek nechá ochlazovat. Žlutý kapalný produkt (59,4 g, 0,24 molu) se umístí do nádoby pod dusík.

Sulfatace pokusného alkoholethoxylátu (E1) Shell se 13 atomy uhlíku

Do vysušené, 250ml, trojhrdlé baňky s kulatým dnem s přívodem plynu, kapačkou, mechanickým míchadlem a ypsilonem s teploměrem a odvodem dusíku se přidá pokusný ethoxylát (E1) Shell se 13 atomy uhlíku (48,8 g, 0,20 molu) a diethylether (50 ml). K míchané směsi se pomalu přidá kyselina chlorsulfonová (24,5 g, 0,21 molu), při čemž se reakční teplota udržuje na 5 až 15 °C lázni ledové vody. Po přidání kyseliny chlorsulfonové se pomalu přivádí dusík a ve vakuu (3,3 až 5 kPa) se začne odstraňovat HCl. Reakce se také zahřeje na 30 až 40 °C přidáním teplé vodní lázně. Po 45 minutách se vakuum zvýší na 8,3 až 10 kPa a udržuje se dalších 45 minut. Kyselá reakční směs se pomalu nalije do intenzivně míchané kádinky s 25% (hmotn.) methoxidem sodným (48,8 g, 0,23 molu) a methanolem (100 ml), které se chladí v lázni ledové vody. Po tom, co pH je vyšší než 12, se roztok nechá míchat

dalších 30 minut a nakonec se nalije na nerezovou misku. Většina rozpouštědla se nechá přes noc odpařit v digestoři. Příští ráno se vzorek přenesse na skleněnou misku a umístí se do vakuové sušárny. Vzorek se nechá sušit celý den a přes noc při 40 až 60 °C ve vakuu 8,3 až 10 kPa. Po uložení 64,3 slonově bílé lepivé pevné látky do lahve analýza SO_3 ukazuje, že vzorek je aktivní z 92 %. pH vzorku je kolem 10,8.

Pro charakterizaci větvení v povrchově aktivních prostředcích podle předloženého vynálezu jsou užitečné následující dvě analytické metody:

1) Oddělení a identifikace složek v mastných alkoholech (před alkoxylovací nebo po hydrolyze alkoholsulfátu pro analytické účely). Poloha a délka větvení v prekursorových mastně alkoholových materiálech se stanoví způsoby GC/MS [viz: D. J. Harvey: *Biomed. Environ. Mass Spectrom.* **1989**, 18(9), 719 až 723; D. J. Harvey, J. M. Tiffany: *J. Chromatogr.* **1984**, 301(1), 173 až 187; K. A. Karlsson, B. E. Samuelsson, G. O. Steen: *Chem. Phys. Lipids* **1973**, 11(1), 17 až 38.].

2) Identifikace mastně alkoholových alkoxysulfátových složek rozdělených MS/MS. Polohu a délku větvení je možno stanovit také způsoby IS-MS/MS nebo FAB-MS/MS s dříve izolovanými mastně alkoholovými sulfátovými složkami.

Průměrný celkový počet atomů uhlíku větvených primárních alkylových povrchově aktivních činidel podle vynálezu se může vypočítat z hydroxylové hodnoty prekursorové mastně alkoholové směsi nebo z hydroxylové hodnoty alkoholů izolovaných extrakcí po hydrolyze směsi alkoholsulfátu podle obvyklých postupů, jak je uvedeno v "Bailey's Industrial Oil and Fat Products", díl 2, čtvrté vydání, red. Daniel Swern, str. 440 až 441.

Konvenční detergentní přísada: Granulované detergentní prostředky podle předloženého vynálezu obsahují konvenční detergentní přísadu. Konvenční detergentní přísada je přítomna v množství od 0,0001 do 99,9 % hmotn. Konvenční detergentní přísada bude v granulovaném detergentním prostředku přítomna s

výhodou v množství alespoň 0,5 % hmotn., výhodněji alespoň 1 %, ještě výhodněji alespoň 2 %, ještě výhodněji alespoň 5 %, ještě výhodněji alespoň 8 % a nevýhodněji alespoň 10 % hmotn. Dále pak konvenční detergentní přísada bude v granulovaném detergentním prostředku přítomna v množství s výhodou menším než 90 %, výhodněji menším než 75 %, ještě výhodněji menším než 50 %, ještě výhodněji menším než 35 %, ještě výhodněji menším než 20 % a nevýhodněji menším než 15 % hmotn.

Konvenční detergentní přísada je vybrána ze skupiny sestávající ze:

- a) stavebních složek,
- b) bělicích sloučenin,
- c) enzymů,
- d) povrchově aktivních kočnidel a
- e) jejich směsí.

Stavební složka může být vybrána ze skupiny sestávající z:

- i) fosfátových stavebních složek,
- ii) zeolitových stavebních složek,
- iii) organických stavebních složek a
- iv) jejich směsí.

Bělicí sloučenina může být vybrána ze skupiny sestávající z:

- a) bělicích činidel,
- b) bělicích aktivátorů,
- c) bělicích katalyzátorů a
- d) jejich směsí.

Bělicí sloučeniny: Bělicí činidla a bělicí aktivátory: Granulované detergentní prostředky podle vynálezu s výhodou dále obsahují bělicí činidla a/nebo bělicí aktivátory. Granulované bělicí detergentní prostředky podle vynálezu budou obsahovat bělicí činidlo a bělicí aktivátor. Bělicí činidla budou typicky, jestliže jsou přítomna, přítomna v množstvích od 1 % do 30 %, typičtěji od 5 do 20 % hmotn. z

hmotnosti detergentního prostředku, zvláště pro praní látek. Jestliže jsou přítomny, bělicí aktivátory budou typicky přítomny v množství od 0,1 do 60, typičtěji od 0,5 do 40 % hmotn. z hmotnosti bělicího prostředku obsahujícího bělicí činidlo a bělicí aktivátor.

Bělicím činidlem, které se zde používá, může být jakékoliv bělicí činidlo užitečné pro detergentní prostředky pro čištění látek, pro čištění tvrdého povrchu nebo pro jiné čistící účely, které jsou nyní známy nebo budou známy. Patří sem kyslíkatá bělicí činidla stejně jako jiná bělicí činidla. Mohou se použít perboritanová bělicí činidla, např. perboritan sodný (např. mono- nebo tetra-hydrát).

Jiná kategorie bělicích činidel, která se může bez omezení používat, zahrnuje bělicí činidla typu perkarboxylových kyselin a jejich solí. Mezi vhodné příklady této skupiny činidel patří hexahydrát monoperftalátu hořečnatého, hořečnatá sůl m-chlorperbenzoové kyseliny, 4-nonylamino-4-oxopermásečná kyselina a diperdodekandiová kyselina. Tato bělicí činidla jsou popsána v USA patentu 4 438 781 Hartmana, vydaném 20. listopadu 1984, USA patentové přihlášce 740 446 Burnse a spol., podané 3. června 1985, evropské patentové přihlášce 0 133 354 Bankse a spol., publikované 20. února 1985, a USA patentu 4 412 934 Chunga a spol., vydaném 1. listopadu 1983. Mezi vysoce výhodná bělicí činidla patří také 6-nonylamino-6-oxoperkapronová kyselina, jak je popsáno v USA patentu 4 634 551 Burnse a spol., vydaném 6. ledna 1987.

Mohou se používat také perkyslíkatá bělicí činidla. Mezi vhodná perkyslíkatá bělicí činidla patří perhydrát uhličitanu sodného a ekvivalentní "peruhličitanová" bělidla, perhydrát difosforečnanu sodného, perhydrát močoviny a peroxid sodný. Mohou se používat také persíranová bělidla (např. Oxone, komerčně vyráběný firmou DuPont).

Výhodné peruhličitanové bělidlo obsahuje suché částice s průměrnou velikostí částic v rozmezí od 500 μm do 1000 μm , ne více než 10 % hmotn. částic je menší než 200 μm a ne více než 10 % hmotn. částic je větší než 1250 μm . Peruhličitan může být popřípadě potažen křemičitanem, boritanem nebo ve vodě rozpustnými povrchově

aktivními činidly. Peruhličitan je dostupný z různých komerčních zdrojů jako FMC, Solvay a Tokai Denka.

Mohou se používat také směsi bělicích činidel.

Perkyslíkatá bělicí činidla, perboritany, peruhličitany atd. se s výhodou kombinují s bělicími aktivátory, které vedou k in situ výrobě ve vodném roztoku (tj. během procesu praní) perkyseliny odpovídající bělicímu aktivátoru. Různé neomezující příklady aktivátorů jsou popsány v USA patentu 4 915 654 Maa a spol., vydaném 10. dubna 1990, a v USA patentu 4 412 934. Typické jsou nonanoyloxybenzensulfonátové (NOBS) a tetraacetylethylendiaminové (TAED) aktivátory. Mohou se používat také jejich směsi. Viz USA patent 4 634 551 pro další zde užitečná typická bělidla a aktivátory.

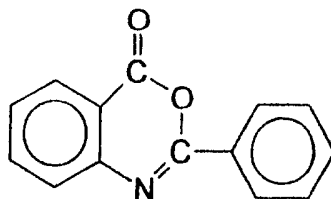
Vysoce výhodnými bělicími aktivátory odvozenými od amidů jsou sloučeniny obecných vzorců



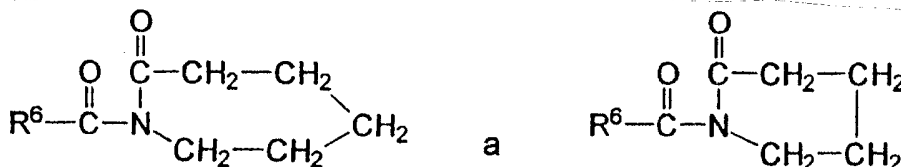
v nichž R^1 znamená alkylovou skupinu se 6 až 12 atomy uhlíku, R^2 znamená alkylenovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, R^5 znamená atom vodíku, alkylovou, arylovou nebo alkarylovou skupinu s 1 až 10 atomy uhlíku a L může znamenat jakoukoliv vhodnou odcházející skupinu. Odcházející skupinou je jakákoliv skupina, která se v bělicím aktivátoru substituuje jako důsledek nukleofilního ataku bělicího aktivátoru perhydrolyzujícím aniontem. Výhodnou odcházející skupinou je fenylylsulfonát.

Mezi výhodné příklady bělicích aktivátorů shora uvedeného vzorce patří (6-oktanamido-kaproyl)oxybenzensulfonát, (6-nonanamidokaproyl)oxybenzensulfonát, (6-dekanamido-kaproyl)oxybenzensulfonát a jejich směsi, jak je popsáno v USA patentu číslo 4 634 551, který je zde zahrnut jako odkaz.

Jiná skupina bělicích aktivátorů obsahuje aktivátory benzoxazinového typu popsané Hodgem a spol. v USA patentu číslo 4 966 723, vydaném 30. října 1990, který je zde zahrnut jako odkaz. Vysoce výhodným aktivátorem benzoxazinového typu je

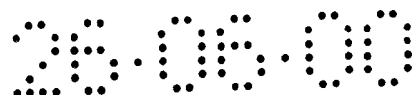


Mezi další skupinu výhodných bělicích aktivátorů patří acylkaptamové aktivátory, zvláště acylkaprolaktamy a acylvalerolaktamy obecného vzorce



v nichž R^6 znamená atom vodíku nebo alkylovou, arylovou, alkoxyarylovou nebo alkarylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku. Mezi vysoce výhodné laktamové aktivátory patří benzoylkaprolaktam, oktanoylkaprolaktam, 3,5,5-trimethylhexanoylkaprolaktam, nonanoylkaprolaktam, dekanoylkaprolaktam, undecenoylkaprolaktam, benzoylvalerolaktam, oktanoylvalerolaktam, dekanoylvalerolaktam, undecenoylvalerolaktam, nonanoylvalerolaktam, 3,5,5-trimethylhexanoylvalerolaktam a jejich směsi. Viz také USA patent 4 545 784 Sandersona, 8. října 1985, zahrnutý zde jako odkaz, který popisuje acylkaptamové včetně benzoylkaprolaktamu, adsorbované v perboritanu sodném.

V oblasti techniky jsou známa a mohou se používat také jiná bělicí činidla než jsou kyslíkatá bělicí činidla. Mezi jeden z typů nekyslíkatého bělicího činidla zvlášt-

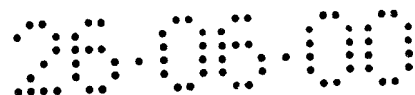


ního zájmu patří fotoaktivovaná bělicí činidla, jako jsou sulfonované ftalocyaniny zinku a/nebo hliníku. Viz USA patent 4 033 718 Holcombeho a spol., vydaný 5. července 1977. Jestliže se používají, detergentní prostředky typicky obsahují od 0,025 do 1,25 % hmotn. těchto bělicích činidel, zvláště ftalocyaninsulfonátu zinečnatého.

Bělicí katalyzátory: Jestliže je to žádoucí, mohou být tyto sloučeniny katalyzovány bělicími katalyzátory obsahujícími kov, které jsou účinné pro použití v ADD prostředcích. Je výhodné zahrnout bělicí katalyzátor do granulovaného bělicího detergentního prostředku. Výhodné jsou bělicí katalyzátory obsahující mangan a kobalt.

Jedním typem bělicího katalyzátoru obsahujícího kov je systém katalyzátoru obsahující kation transitního kovu definované bělicí katalytické aktivity, jako jsou kationty mědi, železa, titanu, ruthenia, wolframu, molybdenu nebo manganu, kation pomocného kovu, který má malou nebo nemá žádnou bělicí katalytickou aktivitu, jako jsou kationty zinku nebo hliníku, a maskovací činidla, která mají definovanou konstantu stability pro kationty katalytických a pomocných kovů, zvláště ethylendiamintetraoctová kyselina, ethylendiamintetra(methylenfosfonová kyselina) a jejich soli rozpustné ve vodě. Tyto katalyzátory jsou popsány v USA patentu 4 430 243.

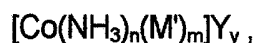
Mezi další typy bělicích katalyzátorů patří komplexy na bázi manganu popsané v USA patentu 5 246 621 a USA patentu 5 244 594. Mezi výhodné příklady těchto katalyzátorů patří $\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{u-O})_3(1,4,7\text{-trimethyl-1,4,7-triazacyklononan})_2(\text{PF}_6)_2$ ("MnTACN"), $\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{u-O})_1(\text{u-OAc})_2(1,4,7\text{-trimethyl-1,4,7-triazacyklononan})_2(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\text{u-O})_6(1,4,7\text{-triazacyklononan})_4(\text{ClO}_4)_4$, $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\text{u-O})_1(\text{u-OAc})_2(1,4,7\text{-trimethyl-1,4,7-triazacyklononan})_2(\text{ClO}_4)_3$ a jejich směsi. Viz také spis evropské patentové přihlášky č. 549 272. Mezi další vhodné ligandy pro použití v tomto vynálezu patří 1,5,9-trimethyl-1,5,9-triazacyklododekan, 2-methyl-1,4,7-triazacyklononan a jejich směsi.



Bělící katalyzátory užitečné v prostředcích pro automatické mytí nádobí a v koncentrovaných práškových detergentních prostředcích se také mohou vybrat jako příslušné podle předloženého vynálezu. Vhodné bělící katalyzátory viz například USA patent 4 246 612 a USA patent 5 227 084.

Další bělící katalyzátory jsou popsány například v evropské patentové přihlášce č. 408 131 (kobaltnaté komplexní katalyzátory), evropských patentových přihláškách č. 384 503 a 306 089 (kovově-porfyrinové katalyzátory), USA patentu 4 728 455 (katalyzátory s manganatým/více vazebným ligandem), USA patentu 4 711 748 a evropské patentové přihlášce, spis č. 224 952 (mangan absorbovaný na hlinitokřemičitanovém katalyzátoru), USA patentu 4 601 845 (hlinitokřemičitanový nosič s manganatou a zinečnatou nebo hořečnatou solí), USA patentu 4 626 373 (katalyzátor s manganem/ligandem), USA patentu 4 119 557 (železitý komplexní katalyzátor), německém patentovém spisu 2 054 019 (kobaltnatý chelatační katalyzátor), kanadském patentu 866 191 (soli obsahující transitní kov), USA patentu 4 430 243 (chelatační činidla s manganatými kationty a nekatalytickými kovovými kationty) a USA patentu 4 728 455 (manganové glukonátové katalyzátory).

Výhodné jsou katalyzátory na bázi kobaltu obecného vzorce



v němž n znamená číslo od 3 do 5 (s výhodou 4 nebo 5, nejvýhodněji 5), M' znamená labilní koordinující část, s výhodou vybranou ze skupiny sestávající z atomu chloru, atomu bromu, hydroxidu, vody a (jestliže m znamená větší číslo než 1) jejich kombinací, m znamená číslo od 1 do 3 (s výhodou 1 nebo 2, nejvýhodněji číslo 1), $m+n$ znamená číslo 6 a Y znamená příslušně vybraný protianion přítomný v počtu y , které znamená číslo 1 až 3 (s výhodou 2 až 3, nejvýhodněji 2, jestliže Y znamená -1 nabitý anion), takže se získá nábojově vyrovnaná sůl.

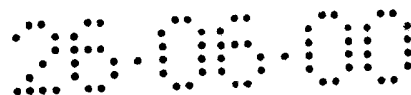
Výhodným kobaltovým katalyzátorem tohoto typu užitečným podle vynálezu jsou pentaaminkobaltchloridové soli obecného vzorce $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_y$ a zvláště $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

Výhodnější v předloženém vynálezu jsou prostředky, které používají kobaltité bělicí katalyzátory obecného vzorce



v němž je kobalt v oxidačním stavu +3, n znamená číslo 4 nebo 5 (s výhodou 5), M znamená jeden nebo více ligandů koordinovaných s kobaltem jedním místem, m znamená číslo 0, 1 nebo 2 (s výhodou 1), B znamená ligand koordinovaný s kobaltem dvěma místy, b znamená číslo 0 nebo 1 (s výhodou 0), a jestliže b znamená číslo 0, potom m+n znamená číslo 6 a jestliže b znamená číslo 1, potom m znamená číslo 0 a n znamená číslo 4, a T znamená jeden nebo více příslušně vybraných protianiontů přítomných v počtu y, kde y znamená číslo pro získání soli s vyrovnaným nábojem (s výhodou y znamená číslo 1 až 3, nejvýhodněji 2, jestliže T znamená anion s nábojem -1), a v němž dále má uvedený katalyzátor hydrolyzační rychlostní konstantu menší než $0,23 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (25°C).

Výhodný T je vybrán ze skupiny sestávající z chloridu, jodidu, I_3^- , mravenčanu, dusičnanu, dusitanu, síranu, siřičitanu, citrátu, acetátu, uhličitanu, bromidu, PF_6^- , BF_4^- , $\text{B}(\text{Ph})_4^-$, fosforečnanu, fosforitanu, křemičitanu, tosylátu, methansulfonátu a jejich kombinací. Popřípadě může být T protonován, jestliže v T existuje více než jedna aniontová skupina, např. HPO_4^{2-} , HCO_3^- , H_2PO_4^- atd. Dále pak může být T vybrán ze skupiny sestávající z netradičních anorganických aniontů, jako jsou aniontová povrchově aktivní činidla (např. lineární alkybenzensulfonáty (LAS), alkylsulfáty (AS), alkylethoxysulfonáty (AES) atd.) a/nebo aniontových polymerů (např. polyakryláty, polymethakryláty atd.).



Mezi části M patří, ale bez omezení na ně, například F^- , SO_4^{2-} , NCS^- , SCN^- , $S_2O_3^{2-}$, NH_3 , PO_4^{3-} a karboxyláty (které s výhodou znamenají monokarboxyláty, ale v části může být přítomen více než jeden karboxylát, pokud navázání na kobalt je pouze jedním karboxylátem na částici, v tomto případě v části M může být jiný karboxylát protonován nebo může existovat ve formě soli). M může být popřípadě protonován, jestliže v M existuje více než jedna aniontová skupina (např. HPO_4^{2-} , HCO_3^- , $H_2PO_4^-$, $HOC(O)CH_2C(O)O^-$ atd.). Výhodnými M částicemi jsou substituované a nesubstituované karboxylové kyseliny s 1 až 30 atomy uhlíku obecného vzorce



v němž R je s výhodou vybrána ze skupiny sestávající z atomu vodíku a nesubstituovaného nebo substituovaného alkylu s 1 až 30 atomy uhlíku (s výhodou s 1 až 18 atomy uhlíku), nesubstituovaného nebo substituovaného arylu se 6 až 30 atomy uhlíku (s výhodou se 6 až 18 atomy uhlíku) a nesubstituovaného nebo substituovaného heteroarylu se 3 až 30 atomy uhlíku (s výhodou s 5 až 18 atomy uhlíku), při čemž substituenty jsou vybrány ze skupiny sestávající z $-NR'_3$, $-NR'_4^+$, $-C(O)OR'$, $-OR'$, $-C(O)NR'_2$, kde R' je vybrána ze skupiny sestávající z atomu vodíku a skupin s 1 až 6 atomy uhlíku. Mezi tyto substituované R tedy patří částice $-(CH_2)_nOH$ a $-(CH_2)_nNR'_4^+$, v nichž n znamená číslo od 1 do 16, s výhodou od 2 do 10, nejvýhodněji od 2 do 5.

Nejvýhodněji M znamená karboxylové kyseliny shora uvedeného obecného vzorce, v němž R je vybrána ze skupiny sestávající z atomu vodíku, methylu, ethylu, propylu, přímého nebo větveného alkylu se 4 až 12 atomy uhlíku a benzylu. Nejvýhodněji R znamená methyl. Výhodné částice M typu karboxylových kyselin zahrnují kyselinu mravenčí, bezoovou, oktanovou, nonanovou, dekanovou, dodekanovou, malonovou, maleinovou, jantarovou, adipovou, ftalovou, 2-ethylhexanovou, naftenovou, olejovou, palmitovou, triflátovou, vinnou, stearovou, máselnou, citronovou, akrylovou, aspartovou, fumarovou, laurovou, linolenovou, mléčnou, jablečnou a zvláště octovou.

Mezi částice B patří uhličitan, di- a vyšší karboxyláty (např. oxalát, malonát, jablečnan, sukcinát, maleinát, kyselina pikolinová a α - a beta-aminokyseliny (např. glycin, alanin, beta-alanin, fenylalanin).

Kobaltové bělicí katalyzátory užitečné podle vynálezu jsou známy a jsou popsány například spolu s jejich hydrolyzačními rychlostmi v M. L. Tobe: "Base Hydrolysis of Transition-Metal Complexes", *Adv. Inorg. Bioinorg. Mech.* **1983**, 2, 1 až 94. Například tabulka 1 na str. 17 poskytuje hydrolyzační rychlosti (označené jako k_{OH}) pro kobaltové pentaaminové katalyzátory komplexované s oxalátem ($k_{OH} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (25 °C)), NCS ($k_{OH} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (25 °C)), mravenčanem ($k_{OH} = 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (25 °C)) a acetátem ($k_{OH} = 9,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (25 °C)). Nejvýhodnějším kobaltovým katalyzátorem užitečným podle vynálezu jsou kobaltové pentaaminacetátové soli obecného vzorce $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}]T_y$, v němž OAc znamená acetátovou skupinu, a zvláště pentaminacetátchlorid kobaltnatý, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}]\text{Cl}_2$, stejně jako sloučeniny $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{OAc})_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{SO}_4)$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{BF}_4)_2$ a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{NO}_3)_2$.

Kobaltové katalyzátory podle předloženého vynálezu se mohou vyrábět podle syntetických způsobů popsaných v USA patentech č. 5 559 261, 5 581 005 a 5 597 936, jejich popisy jsou zde zahrnuty jako odkaz.

Tyto katalyzátory se mohou zpracovávat s dalšími materiály, aby se snížil dopad na barvu, jestliže je to žádoucí z hlediska estetiky produktu, nebo mohou být zahrnuty v částicích obsahující enzym, jak je níže uvedeno v příkladech, nebo se prostředky mohou vyrábět tak, že obsahují katalyzátorové "skvrnky".

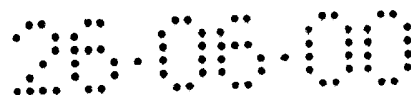
Z praktického hlediska, a ne způsobem omezení, se mohou čistící prostředky a čistící způsoby podle vynálezu upravit tak, aby poskytovaly alespoň jeden díl ze sta milionů dílů aktivních bělicích katalyzátorových částic ve vodném pracovním prostředí, s výhodou budou poskytovat od 0,01 pp do 25 ppm, výhodněji od 0,05 do 10 ppm a

nejvýhodněji od 0,1 ppm do 5 ppm bělicích katalyzátorových částic v prací vodě. Aby se tyto hladiny získaly v pracích vodách automatického způsobu mytí nádobí, typické prostředky pro automatické mytí nádobí zde budou obsahovat od 0,0005 do 0,2, výhodněji od 0,004 do 0,08 % hmotn. bělicího katalyzátoru z hmotnosti čistících prostředků.

Enzymy: V předložených granulovaných prostředcích jsou pro různé účely, mezi které patří odstranění skvrn na bázi proteinů, cukrů nebo triglyceridů ze substrátů, pro preferenci zabránění přenosu barviva při praní látek a pro regeneraci látek, s výhodou zahrnuté enzymy. Mezi vhodné enzymy patří proteasy, amylasy, lipasy, celulasy, peroxidasy, a jejich směsi jakéhokoliv původu, jako je rostlinný, živočišný, bakteriální, houbový a kvasinkový. Výhodný výběr je ovlivněn takovými faktory, jako je pH-aktivita a/nebo optimální stabilita, tepelná stabilita a stabilita vůči detergentním činidlům, stavebním činidlům a podobně. V tomto směru jsou výhodné bakteriální nebo houbové enzymy, jako jsou bakteriální amylasy a proteasy a houbové celulasy.

"Čistící enzymy", jak se zde tento pojem používán, znamená jakýkoliv enzym, který má čistící účinek, účinek spočívající v odstraňování skvrn nebo jiný příznivý účinek při praní, čištění tvrdých povrchů nebo detergentní prostředek pro osobní péči. Výhodnými čistícími enzymy jsou hydrolasy, jako jsou proteasy, amylasy a lipasy. Mezi vhodné enzymy pro účely praní patří, ale bez omezení na ně, proteasy, celulasy, lipasy a peroxidasy. Vysoce výhodnými pro automatické mytí nádobí jsou amylasy a/nebo proteasy, zahrnující jak běžně komerčně dostupné typy tak zlepšené typy, které, i když existuje více a více bělicích činidel s postupnými zlepšeními, mají stále ještě jistý zbývající stupeň citlivosti na deaktivaci bělicím činidlem.

Enzymy jsou normálně v granulovaných prostředcích zahrnuté v takových množstvích, která poskytují "množství efektivní pro čištění". Pojem "množství efektivní pro čištění" znamená jakékoliv množství, které je schopno poskytovat čištění, odstranění skvrn, odstranění ušpinění, bělení, odstranění pachu nebo zlepšení svěžesti takových substrátů, jako jsou látky, nádobí a podobné. V praktických pojmech běž-



ných komerčních prostředků jsou typickými množstvími až 5 mg, typičtěji 0,01 až 3 mg účinného enzymu na gram granulovaného prostředku. Jinak řečeno, prostředky podle tohoto vynálezu budou typicky obsahovat od 0,001 do 5, výhodněji od 0,01 do 1 % hmotn. komerčního enzymového prostředku. Proteasové enzymy jsou obvykle přítomny v těchto komerčních prostředcích v takových množstvích, která jsou dostatečná pro dosažení aktivity 0,005 až 0,1 Ansonovy jednotky (AU) na gram prostředku. U některých prostředků, jako je mytí v automatické myčce nádobí, může být žádoucí zvýšit obsah aktivního enzymu v komerčním prostředku tak, aby se minimalizovalo celkové množství nekatalyticky aktivních materiálů a tudíž, aby se zlepšilo ukládání/tvoření filmu nebo aby se zlepšily jiné konečné výsledky. Vyšší účinné hladiny mohou být žádoucí také u vysocekoncentrovaných detergentních prostředků.

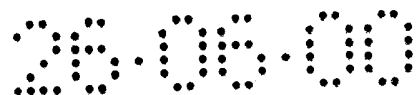
Vhodnými příklady proteas jsou subtilisiny, které se získávají z příslušných kmenů *B. subtilis* a *B. licheniformis*. Jedna vhodná proteáza se získává z kmene *Bacillus*, má maximální aktivitu v rozmezí pH 8 až 12, byla vyvinuta a je prodávána jako Esperase^(R) firmou Novo Industries A/S z Dánska, která je zde dále uváděna jako "Novo". Příprava tohoto enzymu a analogických enzymů je popsána v britském patentovém spisu 1 243 784 (Novo). Mezi další vhodné proteázy patří Alcalase^(R) a Savinase^(R) od Novo a Maxatase^(R) od International Bio-Synthetics, Inc., Holandsko, stejně jako proteasa A, jak je popsána v evropském patentu 130 756 A, 9. ledna 1985, a proteasa B, jak je popsána v evropském patentu 303 761 A, 28. dubna 1987, a v evropském patentu 130 756 A, 9. ledna 1985. Viz také proteasu s vysokým pH z *Bacillus* sp. NCIMB 40338, popsanou ve spisu WO 9318140 A (Novo). Enzymatické detergenty obsahující proteasu, jeden nebo více dalších enzymů, a inhibitor reverzibilní proteasy jsou popsány ve spisu WO 9203529 A (Novo). Mezi další výhodné proteasy patří ty, které jsou popsány ve spisu WO 95109591 (Procter & Gamble). Jestliže je to žádoucí, je dostupna proteasy se sníženou absorpcí a zvýšenou hydrolyzou, jak je popsáno ve spisu WO 9507791 (Procter & Gamble). Rekombinantní proteasa podobná trypsinu pro detergenty vhodné podle vynálezu je popsána ve spisu WO 9425583 (Novo).

Podrobněji - zvláště výhodná proteasa, označovaná jako "proteasa D", je varianta karbonylové hydrolasy s aminokyselinovou sekvencí, která se v přírodě nevyskytuje, která je odvozena od prekursorové karbonylové hydrolasy substitováním různými aminokyselinami mnoha aminokyselinových zbytků v poloze uvedené karbonylové hydrolasy, která je ekvivalentní poloze +76, s výhodou také v kombinaci s jednou nebo více polohami aminokyselinových zbytků ekvivalentními s těmi, které jsou vybrány ze skupiny sestávající z +99, +101, +103, +104, +107, +123, +27, +105, +109, +126, +128, +135, +156, +166, +195, +197, +204, +206, +210, +216, +217, +218, +222, +260, +265 a/nebo +274 podle číslování *Bacillus amyloliquefaciens* subtilisinu, jak je popsáno ve spisu WO 95/10615, publikovaném 20. dubna 1995 (Genencor International).

Užitečné proteasy jsou popsány také v PCT spisech: WO 95/30010, publikovaném 9. listopadu 1995 (The Procter & Gamble Company), WO 95/30011, publikovaném 9. listopadu 1995 (The Procter & Gamble Company), a WO 95/29979, publikovaném 9. listopadu 1995 (The Procter & Gamble Company).

Mezi amylasy, které jsou zde vhodné, zvláště pro, ale bez omezení na ně, automatické mytí nádobí, patří například α -amylasy popsané v britském patentovém spisu č. 1 296 839 (Novo), Rapidase^(R) (International Bio-Synthetics, a Termamyl^(R) (Novo). Zvláště užitečný je Fungamyl^(R) od Novo. Je známo využití inženýrství pro sestavení enzymů kvůli zlepšené stabilitě, např. stabilitě vůči oxidaci, viz například *J. Biological Chem.* červen 1985, 260(11), 6518 až 6521. Některá výhodná provedení předložených prostředků lze získat použitím amylas se zlepšenou stabilitou v detergentních prostředcích, jako jsou typy pro automatické mytí nádobí, zvláště se zlepšenou stabilitou vůči oxidaci, která se měří proti Termamylu^(R) jako referenčnímu bodu při komerčním použití v roce 1993. Tyto výhodné amylasy podle vynálezu sdílejí znaky amylas "se zvýšenou stabilitou", vyznačující se, minimálně, měřitelným zlepšením jedné nebo více stabilit: stability vůči oxidaci, např. vůči peroxidu vodíku/tetraacetylethylendiaminu v pufovaném roztoku při pH 9 až 10, tepelné stabilitě, např. při obvyklých teplotách praní, jako je 60 °C, nebo alkalické stabilitě,

např. při pH od 8 do 11, měřeno proti shora uvedené amylase jako referenčnímu bodu. Stabilitu lze měřit jakýmkoliv v oblasti techniky popsány testy. Viz například odkazy popsané ve spisu WO 9402597. Amylasy se zvýšenou stabilitou lze získat od Novo nebo od Genencor International. Jedna skupina vysoce výhodných amylas podle vynálezu je odvozena od místně řízené mutagenese jedné nebo více *Bacillus* amylas, zvláště *Bacillus* α -amylas, bez ohledu na to, jestli bezprostředními prekursory je jeden, dva nebo více amylasových kmenů. Amylasy se zvýšenou stabilitou vůči oxidaci při srovnání se shora uvedenou referenční amylasou jsou výhodné pro použití, zvláště v bělících, výhodněji kyslíkatých bělících, na rozdíl od chlorových bělících, detergentních prostředcích podle vynálezu. Mezi tyto výhodné amyly patří a) amylasa podle zde shora zahrnutého spisu WO 9402597, Novo, 3. února 1994, jak je dále ilustrováno mutantem, v němž došlo k substituci použitím alaninu nebo threoninu, s výhodou threoninu, methioninového zbytku umístěného v poloze 197 *B. Licheniformis* α -amylasy, známé jako Termamyl^(R) nebo varianty homologní polohy podobné rodičovské amyly, jako je *B. Amyloliquefaciens*, *B. subtilis* nebo *B. stearothermophilus*, b) amyly se zvýšenou stabilitou, jak je popsáno Genencor International v práci nazvané "Oxidatively Resistant alpha-Amylases", přednesené na 207. Národním setkání Americké chemické společnosti, 13. až 17. března 1994, C. Mitchinsonem. V této práci je uvedeno, že bělicí činidla v detergentech pro automatické mytí nádobí deaktivují α -amylasy, ale že amyly se zlepšenou stabilitou vůči oxidaci byly vyrobeny firmou Genencor z *B. licheniformis* NCIB8061. Methionin (Met) byl identifikován jako nejpravděpodobnější zbytek, který má být modifikován. Met byl substituován, vždy jednou, v polohách 8, 15, 197, 256, 304, 366 a 438, což vedlo ke specifickým mutantům, zvláště důležité byly varianty M197L a M197T s tím, že varianta M197T je nejstabilněji exprimovaná varianta. Stabilita byla měřena v Cascade^(R) a Sunlight^(R), c) mezi zvláště výhodné amyly podle vynálezu patří amylové varianty, které mají další modifikace v bezprostředně předcházejícím rodiči, jak je popsáno ve spisu WO 9510603 A, a které jsou dostupny od Novo jako Duramyl^(R). Mezi další zvláště výhodné amyly se zlepšenou stabilitou vůči oxidaci patří ty, které jsou popsány ve spisu WO 9418314 (Genencor International) a WO 9402597 (Novo). Lze použít jakoukoliv jinou amyly se zvýšenou stabilitou vůči

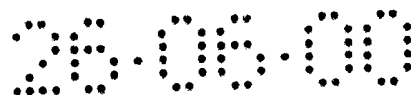


oxidaci, například odvozenou místně řízenou mutagenesí od známých chimerních, hybridních nebo jednoduše mutantních rodičovských forem dostupných amylas. Jsou dostupné také další výhodné enzymové modifikace. Viz spis WO 9509909 A (Novo).

Mezi další amylasové enzymy patří ty, které jsou popsány ve spisu WO 95/26397 a v doprovodné přihlášce Novo Nordisk PCT/DK96/00056. Mezi specifické amylasové enzymy pro použití v detergentních prostředcích podle předloženého vynálezu patří α -amylasy vyznačující se tím, že mají specifickou aktivitu alespoň o 25 % vyšší než je specifická aktivita Termamylu^(R) při teplotním rozmezí 25 až 55 °C a pH v rozmezí od 8 do 10, měřeno testem aktivity α -amylasy Phadebas^(R) (Tento test aktivity α -amylasy Phadebas^(R) je popsán na stranách 9 až 10 spisu WO 95/26397.). Patří sem také α -amylasy, které mají alespoň 80% homologii s aminokyselinovými sekvencemi uvedenými v seznamu sekvencí v odkazech. Tyto enzymy jsou v pracích detergentních prostředcích s výhodou zahrnuty v množství od 0,00018 do 0,060 % hmotn. čistého enzymu z hmotnosti celého prostředku, výhodněji od 0,00024 do 0,048 % hmotn. čistého enzymu z hmotnosti celého prostředku.

Mezi celulasy, které jsou užitečné podle předloženého vynálezu, patří jak celulasy bakteriálního tak houbového typu, s výhodou ty, které mají optimum pH mezi 5 a 9,5. USA patent č. 4 435 307 Barbesgoarda a spol., 6. března 1984, popisuje vhodné houbové celulasy z *Humicola insolens*. nebo *Humicola* kmene DSM1800 nebo houby produkující celulasu-212 z rodu *Aeromonas* a celulasu extrahovanou z hepatopankreasu mořského mloka *Dolabella Auricula Solander*. Vhodné celulasy jsou popsány také v britských patentových spisech A 2 075 028 a A 2 095 275 a v SRN spisu DE-OS-2 247 832. Zvláště užitečné jsou Carezyme^(R) a Celluzyme^(R) (Novo). Viz také spis WO 9117243 (Novo).

Mezi vhodné lipasové enzymy pro použití v detergentech patří ty, které jsou produkovány mikroorganismy skupiny *Pseudomonas*, jako je *Pseudomonas stutzeri* ATCC 19 154, jak je popsáno v britském spisu 1 372 304. Viz také lipasy v japonské patentové přihlášce 53/20487, vyložené 24. února 1978. Tato lipasa je dostupná od



Amano Pharmaceutical Co. Ltd., Nagoya, Japonsko, pod obchodním označením Lipase P "Amano" nebo "Amano-P". Mezi další vhodné komerční lipasy patří Amano-CES, lipasy z *Chromobacter viscosum*, např. *Chromobacter viscosum* var. *lipolyticum* NRRLB 3673 od Toyo Jozo Co., Tagata, Japonsko, *Chromobacter viscosum* lipasy od U.S. Biochemical Corp., USA, a Diosynth Co., Nizozemí, a lipasy z *Pseudomonas gladioli*. Výhodná lipasa pro použití podle vynálezu je enzym Lipolase^(R) odvozený do *Humicola lanuginosa*, komerčně dostupný od Novo, viz také evropský patent 341 947. Varianty lipas a amylas stabilizované proti peroxidasovým enzymům jsou popsány ve spisu WO 9414951 A (Novo). Viz také spisy WO 9205249 a RD 9439044.

Přes velký počet publikací o lipasových enzymech pouze o lipase odvozené od *Humicola lanuginosa* a produkované v *Aspergillus oryzae* jako hostiteli bylo dosud popsáno, že se často používá jako přísada k produktům pro praní látek. Je dostupná od Novo Nordisk pod obchodním označením LipolaseTM, jak shora uvedeno. Aby se optimalizovalo odstranění skvrn Lipolase, Novo Nordisk vyrábí četné varianty. Jak je popsáno ve spisu WO 92/05249, varianta D96L přírodní *Humicola lanuginosa* lipasy zlepšuje účinnost odstraňování skvrn od sádla o faktor 4,4 proti lipase přírodního typu (enzymy srovnávané v množství od 0,075 do 2,5 mg proteinu na litr). Výzkumný spis č. 35994, publikovaný 10. března 1994 (Novo Nordisk), popisuje, že lipasová varianta (D96L) může být přidána v množství odpovídajícím 0,001 až 100 mg (5 až 500 000 I.j./litr) lipasové varianty na litr pracího roztoku. Předložený vynález poskytuje zlepšené bělení látek použitím nízkých množství varianty D96L v detergentních prostředcích obsahujících větvená povrchově aktivní činidla se středním řetězcem zde popsaným způsobem, zvláště pak tehdy, jestliže se D96L používá v množstvích v rozmezí od 50 I.j. do 8500 I.j. na litr pracího roztoku.

Kutinázové enzymy vhodné pro použití podle vynálezu jsou popsány ve spisu WO 8809367 A (Genencor).

Peroxidasové enzymy se mohou používat v kombinaci s kyslíkovými zdroji, např. peruhličitanem, perboritanem, peroxidem vodíku atd. pro "bělicí roztok", nebo pro prevenci proti přenosu barev nebo pigmentů ze substrátů během praní na jiné substráty, které jsou přítomny v pracím roztoku. Mezi známé peroxidasové enzymy patří křenová peroxidasa, ligninasa a halogenperoxidasa, jako je chlor- a brom-peroxidasa. Detergentní prostředky obsahující peroxidasu jsou popsány ve spisu WO 89099813 A, 19. října 1989, (Novo) a WO 8909813 A (Novo).

Mnoho enzymových materiálů a prostředků pro jejich zahrnutí do syntetických detergentních prostředků je popsáno také ve spisu WO 9307263 A a WO 9307260 A (Genencor International), WO 8908694 A (Novo) a USA patentu 3 553 139, 5. ledna 1971, McCarthy a spol. Enzymy jsou dále popsány v USA patentu 4 101 457 Placeho a spol., 18. července 1978, a v USA patentu 4 507 219 Hughese, 26. března 1985. Enzymové materiály užitečné pro kapalnou detergentní prostředky a jejich zahrnutí do těchto prostředků je popsáno v USA patentu 4 261 868 Hory a spol., 14. dubna 1981. Enzymy pro použití v detergitech lze stabilizovat různými způsoby. Způsoby stabilizace enzymů jsou popsány a jejich příklady jsou uvedeny v USA patentu 3 600 319, 17. srpna 1971, Gedge a spol., a v evropských patentech 199 405 a 200 586, 20. října 1986, Venegas. Systémy pro stabilizaci enzymů jsou také popsány například v USA patentu 3 519 570. Užitečný *Bacillus*, sp. AC13, poskytující proteasy, xylanasy a celulasy, je popsán ve spisu WO 9401532 A (Novo).

Systém stabilizující enzym: Prostředky podle vynálezu obsahující enzym mohou popřípadě obsahovat také od 0,001 do 10, s výhodou od 0,005 do 8, nejvýhodněji od 0,01 do 6 % hmotn. systému stabilizujícího enzym. Systémem stabilizujícím enzym může být jakýkoliv stabilizující systém, který je slučitelný s čistícím enzymem. Takový systém lze bezprostředně získat jinými účinnými činidly nebo se může přidat odděleně, např. tím, kdo připravuje enzymy pro použití v detergitech, nebo výrobcem těchto enzymů. Tyto stabilizující systémy mohou například obsahovat vápenatý ion, kyselinu boritou, propylenglykol, karboxylové kyseliny s krátkými

řetězci, kyseliny borité a jejich směsi a jsou navrženy tak, aby se týkaly různých stabilizačních problémů, podle typu a fyzikální formy detergentního prostředku.

Jedním přístupem ke stabilizaci je použití ve vodě rozpustných zdrojů vápenatých a/nebo hořečnatých iontů v konečných prostředcích, které poskytují tyto ionty enzymům. Vápenaté ionty jsou obvykle účinnější než hořečnaté ionty a jsou zde výhodné, jestliže se používá jenom jeden typ kationtu. Typické detergentní prostředky, zvláště kapaliny, budou obsahovat od 1 do 30, s výhodou od 2 do 20, výhodněji od 8 do 12 milimolů iontů vápníku na litr konečného detergentního prostředku, i když jsou možné změny podle faktorů, mezi něž patří různorodost, typ a množství zahrnutých enzymů. S výhodou se používají ve vodě rozpustné vápenaté nebo hořečnaté soli, včetně například chloridu vápenatého, hydroxidu vápenatého, mravenčanu vápenatého, jablečnanu vápenatého, maleinátu vápenatého, hydroxidu vápenatého a octanu vápenatého, výhodněji se používá síran vápenatý nebo hořečnaté soli odpovídající zde uvedeným příkladům vápenatých solí. Může být ovšem užitečné další zvýšení množství vápníku a/nebo hořčíku, například pro podporu některých typů povrchově aktivních činidel štěpit tuky.

Jiným přístupem ke stabilizaci je použít boritanových částic. Viz Severson, USA patent 4 537 706. Boritanové stabilizátory, jestliže se používají, se mohou použít v množství až 10 nebo více % hmotn. z hmotnosti prostředku, i když pro použití v kapalných detergentech je typičtější množství až 3 % hmotn. kyseliny borité nebo jiných boritých sloučenin, jako je borax nebo orthoboritan. Místo borité kyseliny se mohou použít substituované borité kyseliny, jako je kyselina fenyloboritá, butanboritá, p-bromfenylboritá nebo podobné. Použitím těchto substituovaných derivátů boru je možné snížit celkové množství boru v detergentních prostředcích.

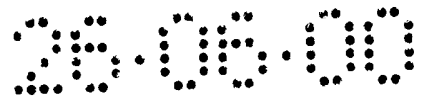
Stabilizující systémy některých čistících prostředků mohou dále obsahovat od 0 do 10, s výhodou od 0,01 do 6 % hmotn. vycytávačů bělicího chloru, přidaných pro to, aby se zabránilo přítomnosti chlorových bělicích částic v mnoha dodávaných vodách působit na enzymy a deaktivovat tyto enzymy, zvláště v alkalických podmín-

kách. I když množství chloru ve vodě může být malé, typicky v rozmezí od 0,5 do 1,75 ppm, dostupný chlor v celkovém množství vody, která přichází do kontaktu s enzymem, například během mytí nádobí nebo praní látek, může být relativně velké; stabilita enzymu vůči chloru při použití je tedy někdy problematická. Jelikož perboritan nebo peruhličitan, které mají schopnost reagovat s chlorovým bělidlem, mohou být v některých prostředcích pro okamžité použití přítomny v množstvích vypočtených odděleně pro stabilizující systém, použití dalších stabilizátorů vůči chloru nemusí, nejobvykleji, být podstatné, i když při jejich použití lze získat zlepšené výsledky. Vhodné aniontové vycytávače chloru jsou široce známy a snadno dostupny a jestliže se používají, mohou jimi být soli obsahující amoniové kationty, jako je siřičitan, hydrogensiřičitan, thiosiřičitan, thiosíran, jodid atd. Podobně se mohou používat antioxidační činidla, jako je karbamát, askorbát atd., organické aminy, jako je ethylendi-amintetraoctová kyselina (EDTA) nebo její soli s alkalickým kovem, monoethanolamin (MEA) a jejich směsi. Podobně mohou být inkorporovány systémy inhibující speciální enzymy tak, aby různé enzymy měly maximální slučitelnost. Jestliže je to žádoucí, mohou se používat jiné konvenční vycytávače, jako je hydrogensíran, dusičnan, chlorid, zdroje peroxidu vodíku, jako je tetrahydrát perboritanu sodného, monohydrát perboritanu sodného a peruhličitan sodný, stejně jako fosfáty, kondenzované fosfáty, acetát, benzoát, citrát, mravenčan, mléčnan, jablečnan, vínan, salicylát atd. a jejich směsi. Jelikož lepší funkci vycytávačů chloru lze obecně dosáhnout uvedenými složkami (např. zdroji peroxidu vodíku), neexistuje žádný absolutní požadavek na přidávání oddělených vycytávačů chloru, pokud sloučenina neprovádí tuto funkci v žádaném rozsahu v provedení s enzymem podle vynálezu. I potom se vycytávač přidává pouze pro optimální výsledky. Navíc ten, kdo připravuje prostředky, se bude snažit využít normální chemickou zručnost k tomu, aby se vyhnul použití jakéhokoliv vycytávače nebo stabilizátoru enzymu, který je většinou neslučitelný, při přípravě prostředku, s jinými reaktivními složkami. Pokud jde o použití amoniových solí, tyto soli se mohou jednoduše smíchat s detergentním prostředkem, ale jsou náchylné k adsorbci vody a/nebo uvolňování amoniaku během skladování. Tyto materiály se tedy, jestliže jsou přítomny, žádoucím způsobem chrání v částici tak, jak je to popsáno v USA patentu číslo 4 652 392 Baginskiho a spol.

Stavební složky: Stavební složky mohou působit různými mechanismy, mezi něž patří tvorba rozpustných nebo nerozpustných komplexů s ionty přispívajícími ke tvrdosti, působení iontů a nabídnutím povrchu příznivějšího pro vysrážení iontů způsobujících tvrdost než jsou povrchy látek, které se čistí. Množství stavební složky může být rozmanité a závisí na konečném použití a na fyzikální formě prostředku. Například prostředky s velkým množstvím povrchově aktivního činidla mohou být připraveny bez stavebních složek. Množství stavební složky může být rozmanité a závisí na konečném použití a na fyzikální formě prostředku. Prostředky budou obsahovat alespoň 0,1 %, s výhodou 1 až 90 %, výhodněji od 5 do 80 %, ještě výhodněji od 10 do 40 % hmotn. detergentního stavebního činidla. Nejsou však vyloučena vyšší nebo menší množství stavebního činidla.

Vhodné stavební složky podle vynálezu mohou být vybrány ze skupiny sestávající z fosfátů a polyfosfátů, zvláště sodných solí, uhličitánů, hydrogenuhličitánů, seskvihličitánů a uhličitánových minerálů jiných než je uhličitán nebo seskvihličitán sodný, organických mono-, di-, tri- a tetrakarboxylátů, zvláště ve vodě rozpustných povrchově neaktivních karboxylátů ve formě kyseliny, draselné soli, sodné soli nebo alkanolamoniové soli, stejně jako oligomerních nebo ve vodě rozpustných nízkomolekulárních polymerních karboxylátů zahrnujících alifatické a aromatické typy, a kyseliny fytové. Ty mohou být doplněny boritany, např. kvůli pufování pH, nebo sulfáty, zvláště síranem sodným, a jakýmkoliv dalšími plnidly nebo nosiči, které mohou být důležité při sestavování stabilních detergentních prostředků obsahujících povrchově aktivní činidlo a/nebo stavební složku.

Mohou se používat stavební směsi, někdy nazývané "stavební systémy". Ty typicky obsahují dvě nebo více konvenčních stavebních složek, popřípadě doplněných chelatačními činidly, pufrů nebo plnidly, i když poslední materiály jsou obvykle používány odděleně, když se popisují množství těchto materiálů v prostředcích podle vynálezu. V pojmech relativních množství povrchově aktivního činidla a stavební složky v předložených granulovaných prostředcích, jsou výhodné stavební systémy typic-



ky připravovány tak, aby hmotnostní poměr povrchově aktivního činidla ke stavebnímu činidlu byl v rozmezí od 60:1 do 1:80. Některé výhodné granulované detergenty mají tento poměr v rozmezí od 0,90:1,0 do 4,0:1,0, výhodněji do 0,95:1,0 do 3,0:1,0.

Jestliže je to umožněno legislativou, jsou často výhodné detergentní stavební složky obsahující atom fosforu, mezi něž patří, ale bez omezení na ně, polyfosfáty alkalického kovu, jejich amonné a alkanolamoniové soli, jejichž příklady jsou tripolyfosfáty, difosfáty, sklovité polymerní metafosfáty a fosfonáty. V situacích, kdy lze používat složky na bázi fosforu, se mohou používat různé fosfáty alkalických kovů, jako jsou dobře známé trifosforečnany sodné, difosforečnan sodný a ortho-fosforečnan sodný. Lze používat také fosfonátové složky, jako je ethan-1-hydroxy-1,1-difosfonát a další známé fosfonáty (viz například USA patenty 3 159 581, 3 213 030, 3 422 021, 3 400 148 a 3 422 137), i když tyto materiály jsou obvykleji používány v nízkých množstvích jako chelatační činidla nebo stabilizační činidla.

Fosfátové detergentní stavební složky pro použití v granulovaných prostředcích jsou dobře známy. Patří mezi ně, ale bez omezení na ně, polyfosfáty alkalického kovu, jejich amonné a alkanolamoniové soli (jejichž příklady jsou tripolyfosfáty, difosfáty a sklovité polymerní metafosfáty). Zdroje fosfátových stavebních složek jsou podrobně popsány v Kirk Othmer: třetí vydání, díl 17, str. 426 až 471, a v "Advanced Inorganic Chemistry" od Cottona a Wilkinsona, str. 394 až 400 (John Wiley and Sons, Inc., 1972).

Výhodnými množstvími fosfátových stavebních složek podle vynálezu jsou množství od 10 do 75, s výhodou od 15 do 50 % hmotn. fosfátové stavební složky.

Fosfátové stavební složky mohou být v prostředcích popřípadě zahrnuty tak, aby napomáhaly regulovat minerální tvrdost. Stavební složky se typicky používají při automatickém mytí nádobí k tomu, aby napomáhaly při odstraňování kouskovitých ušpinění.

Mezi vhodné uhličitanové stavební složky patří uhličitaný alkalických kovů a alkalických zemin, jak jsou popsány v SRN patentové přihlášce 2 321 001, publikované 15. listopadu 1973, i když může být užitečný hydrogenuhličitan sodný, uhličitan sodný, sekviuhličitan sodný a další uhličitanové minerály, jako je soda nebo jakékoliv vhodné násobné soli uhličitanu sodného a uhličitanu vápenatého, jako jsou ty, které mají složení $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, jestliže jsou bezvodé, a dokonce uhličitaný vápenatý obsahující kalcit, aragonit a vaterit, zvláště formy s velkými plochami povrchu vzhledem ke kompaktnímu kalcitu, například jako zárodky. Mohou se používat různé druhy a typy uhličitanu sodného a seskviuhličitanu sodného, některé z nich jsou zvláště užitečné jako nosiče pro další složky, zvláště čisticí povrchově aktivní činidla.

Mezi organické detergentní stavební složky patří polykarboxylátové sloučeniny, mezi něž patří ve vodě rozpustné povrchově neaktivní dikarboxyláty a trikarboxyláty. Typičtěji mají stavební polykarboxyláty více karboxylových skupin, s výhodou alespoň 3 karboxyláty. Karboxylátové stavební složky se mohou obecně přidávat k prostředku v kyselé formě, ale zvláště v neutrální nebo bazické formě. Jestliže se používají ve formě soli, výhodnými jsou soli alkalických kovů, jako je sodná, draselná a lithná sůl, nebo alkanolamoniová sůl. Mezi polykarboxylátové stavební složky patří etherové polykarboxyláty, jako je oxydisukcinát, jak je popsáno v USA patentu 3 128 287, Berg, 7. dubna 1964, a v USA patentu 3 635 830, Lamberti a spol., 18. ledna 1972, "TMS/TDS" stavební složky z USA patentu 4 663 071, Bush a spol., 5. května 1987, a další etherové karboxyláty, mezi něž patří cyklické a alicyklické sloučeniny, jako jsou ty, které jsou popsány v USA patentech 3 923 679, 3 835 163, 4 158 635, 4 120 874 a 4 102 903.

Mezi další vhodné stavební složky patří etherové hydroxypolykarboxyláty, kopolymery anhydridu kyseliny maleinové s ethylenem nebo vinylmethyletherem, 1,3,5-trihydroxybenzen-2,4,6-trisulfonová kyselina a karboxymethyloxjantarová kyselina, různé soli polyoctových kyselin, jako je ethylendiamintetraoctová kyselina a kyselina nitriltriocetová, s alkalickým kovem, amoniakem a substituované amoniové so-

li těchto kyselin, a také kyselina melitová, kyselina jantarová, oxydijantarová kyselina, polymaleinová kyselina, kyselina benzen-1,3,5-trikarboxylová, karboxymethoxyjantarová kyselina a jejich rozpustné soli.

Citrátové složky, např. kyselina citronová a její rozpustné soli jsou důležitými karboxylátovými stavebními složkami díky jejich dostupnosti z obnovitelných zdrojů a díky jejich biologické degradovatelnosti. Citráty se mohou používat také v granulovaných prostředcích, zvláště v kombinaci se zeolitem a/nebo vrstvenými křemičitanovými složkami. Citráty se mohou používat také v kombinaci se zeolitem, zde dále uváděné jako typ Britesil, a/nebo vrstvenými křemičitanovými stavebními složkami. V těchto prostředcích a kombinacích jsou užitečné také oxydisukcináty. Zvláště užitečnými v těchto prostředcích a kombinacích jsou oxydisukcináty.

Jestliže je to dovoleno, lze používat fosfáty alkalického kovu, jako jsou trifosforečnany sodné, difosforečnan sodný a ortho-fosforečnan sodný. Lze používat také fosfonátové stavební složky, jako je ethan-1-hydroxy-1,1-difosfonát a další známé fosfonáty, například ty, které uvádějí USA patenty 3 159 581, 3 213 030, 3 422 021, 3 400 148 a 3 422 137, které mají žádoucí vlastnosti.

Účinek stavební složky mají také některá čistící povrchově aktivní činidla nebo jejich homology s krátkým řetězcem. U jednoznačných účelů, když mají schopnost povrchově aktivního činidla, jsou tyto materiály souhrnně nazývány jako čistící povrchově aktivní činidla. Výhodné typy funkcí stavebních činidel jsou ilustrovány jako 3,3-dikarboxy-4-oxa-1,6-hexandioáty a podobné sloučeniny popsané v USA patentu Bushe, 28. ledna 1986. Mezi stavební složky typu jantarové kyseliny patří alkyl a alkenyl(s 5 až 20 atomy uhlíku)jantarové kyseliny a jejich soli. Mezi sukcinátové stavební složky patří také: laurylsukcinát, myristylsukcinát, palmitylsukcinát, 2-dodecenylysukcinát (výhodný), 2-pentadecenylysukcinát a podobné. Laurylsukcináty jsou popsány v evropské patentové přihlášce 86200690.5/0 200 263, publikované 5. listopadu 1986. Mastné kyseliny, např. monokarboxylové kyseliny s 12 až 18 atomy uhlíku, lze také do prostředků zahrnout jako povrchově aktivní/stavební materiály

samotné nebo v kombinaci se shora uvedenými stavebními složkami, zvláště citrátovými a/nebo sukcinátovými stavebními složkami, aby se získala další aktivita stavební složky, ale obecně nejsou vyžadovány. Takové použití mastných kyselin obvykle povede ke snížení pění pracích prostředků, které se musí vzít v úvahu tím, kdo prostředky sestavuje. Mastné kyseliny nebo jejich soli jsou nežádoucí v provedeních automatického mytí nádobí (ADD) v těch situacích, při nichž se mohou tvořit mýdlovou pěnu, které se mohou ukládat na nádobí. Další vhodné polycarboxyláty jsou popsány v USA patentu Crutchfielda a spol., 13. března 1979, a v USA patentu 3 308 067 Diehla, 7. března 1967. Viz také Diehl: USA patent 3 723 322.

Dalšími typy anorganických stavebních materiálů, které se mohou používat, jsou sloučeniny obecného vzorce $(M_x)_iCa_y(CO_3)_z$, v němž x a i znamenají čísla od 1 do 15, y znamená číslo od 1 do 10 a z znamená číslo od 2 do 25, M_i znamená kationty, alespoň jeden z nich je rozpustný ve vodě, a je vyhověno rovnici $\sum_i = 1-15 (x_i \text{ násobeno valencí } M_i) + 2y = 2z$ tak, že obecný vzorec má neutrální nebo "vyrovnaný" náboj. Tyto stavební složky jsou zde označovány jako "minerální stavební složky". Může dojít také k přidání vody hydratací nebo přidání jiných aniontů než je uhličitan za předpokladu, že celkový náboj bude vyrovnaný nebo neutrální. Náboj nebo valence těchto aniontů by měly být přidány na pravé straně shora uvedené rovnice. S výhodou je přítomen ve vodě rozpustný kation, který je vybrán ze skupiny sestávající z atomu vodíku, kovů rozpustných ve vodě, atomu vodíku, atomu boru, amoniového iontu, atomu křemíku a jejich směsí, výhodněji atomů sodíku, draslíku, vodíku a lithia, amoniového iontu a jejich směsí, vysoce výhodnými jsou atom sodíku a atom draslíku. Mezi neomezuující příklady neuhličitanových aniontů patří ty, které jsou vybrány ze skupiny sestávající z chloridu, síranu, fluoridu, kyslíku, hydroxidu, oxidu křemičitého, chromanu, dusičnanu, boritanu a jejich směsí. Výhodné stavební složky tohoto typu v jejich nejjednodušších formách jsou vybrány ze skupiny sestávající z $Na_2Ca(CaCO_3)_2$, $K_2Ca(CaCO_3)_2$, $Na_2Ca_2(CaCO_3)_3$, $NaKCa_2(CaCO_3)_3$, $K_2Ca_2(CaCO_3)_3$ a jejich kombinací. Zvláště výhodným materiálem pro stavební složku zde popsanou je $Na_2Ca(CaCO_3)_2$ v jakékoliv z jeho krystalických modifikací. Mezi vhodné stavební

složky shora uvedeného typu, které jsou dále ilustrovány, patří přírodní nebo syntetické formy jakékoliv jedné nebo více kombinací následujících minerálů: afganitu, andersonitu, ashkroftinu Y, beyeritu, borkaritu, burbankitu, butschliitu, kankrinitu, karbocernaitu, karletonitu, davynu, donnayitu Y, fairchilditu, ferrisuritu, franzinitu, gaudefroyitu, gaylussitu, girvasitu, gregoryitu, jouravksitu, kamfaugitu Y, kettneritu, khanneshitu, lepersonnitu Gd, liottitu, Mckelveyitu Y, makrosommitu, mroseitu, natro-fairchilditu, neyerereitu, remonditu Ce, sakrofanitu, schrockingeritu, shortitu, suritu, tunisitu, tuskanitu, tyrolitu, vishnevitu a zemkoritu. Mezi výhodné minerální formy patří neyererit, fairchildit a shortit.

Detergentní stavební složky mohou být také vybrány z hlinitokřemičitanů a křemičitanů, například pro napomáhání regulace minerálů, zvláště vápníku a/nebo hořčíku, tvrdosti prací vody nebo při napomáhání odstraňování kouskovitých ušpiněnin z povrchů.

Mezi výhodné křemičitanové stavební složky patří ve vodě rozpustné a hydratované pevné látky, které zahrnují typy s řetězovou, vrstvenou nebo třírozměrnou strukturou stejně jako amorfni pevné nebo nestrukturované kapalné typy. Výhodné jsou křemičitany alkalického kovu, zvláště takové kapaliny a takové pevné látky, které mají poměr $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ v rozmezí od 1,6:1 do 3,2:1, mezi které patří, zvláště pro účely mytí nádobí v automatické myčce nádobí, pevné hydratované křemičitany vyráběné PQ Corp. pod obchodním názvem Britesil^(R), např. Britesil H₂O, a vrstvené křemičitany, např. ty, které jsou popsány v USA patentu 4 664 839, 12. května 1987, H. P. Rieck. NaSKS-6, někdy nazývaný zkráceně "SKS-6", je krystalický vrstvený křemičitan neobsahující atom hliníku morfologie $\delta\text{-Na}_2\text{SiO}_5$, který je vyráběn firmou Hoechst a který je výhodný zvláště v granulovaných pracích prostředcích. Viz způsoby přípravy v SRN spisech DE-A-3 417 649 a DE-A-3 742 043. Také nebo alternativně se zde mohou používat další 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 vrstvené křemičitany od firmy Hoechst patří také NaSKS-5, NaSKS-7 a

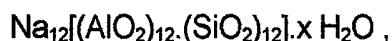
NaSKS-11, jako α , β a γ -formy vrstvených křemičitanů. Užitečné mohou být také další křemičitany, jako je křemičitan hořečnatý, který může sloužit jako granulotvorné činidlo při výrobě granulí, jako stabilizující činidlo u bělicích činidel a jako složka systémů regulujících pění.

Pro použití podle vynálezu jsou vhodné také syntetizované krystalické ionexové materiály nebo jejich hydráty, které mají řetězovou strukturu a složení dané následujícím obecným vzorcem ve formě anhydridu: $x M_2O \cdot y SiO_2 \cdot z M'O$, v němž M znamená atom sodíku a/nebo draslíku, M' znamená atom vápníku a/nebo hořčíku, y/x znamená číslo 0,5 až 2,0 a z/x znamená číslo 0,005 až 1,0, jak je uvedeno v USA patentu 5 427 711, Sakaguchi a spol., 27. června 1995.

V granulovaných prostředcích, ale mohou být obsaženy také v kapalinách, pastách nebo gelech, jsou zvláště užitečné hlinitokřemičitanové stavební složky. Pro předložené účely jsou vhodné složky 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. Tyto hlinitokřemičitany mohou mít krystalickou nebo amorfni strukturu a může jít o přirozeně se vyskytující nebo synteticky odvozené hlinitokřemičitany. Způsob výroby hlinitokřemičitanů je popsán v USA patentu 3 985 669, Krummel a spol., 12. října 1976. Výhodné syntetické krystalické hlinitokřemičitanové ionexové materiály jsou dostupné pod označeními Zeolite A, Zeolite P (B) a Zeolite X, a pokud se jakkoliv liší od formy Zeolite P, tak zvaný Zeolite MAP. Mohou se použít přírodní typy, včetně klinoptilolitu. Zeolite A je sloučenina obecného vzorce

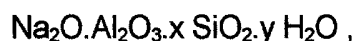


v němž x znamená číslo od 20 do 30, zvláště 27. Mohou se zde používat také dehydratované zeolity (x znamená číslo 0 až 10). Hlinitokřemičitan má s výhodou velikost částic (průměr) od 0,1 do 10 μm .

V prostředcích podle vynálezu se pro napomáhání regulace minerální tvrdosti mohou použít jiné detergentní stavební složky než jsou křemičitan. Ty se mohou používat společně s nebo místo hlinitokřemičitanů a křemičitanů. Mohou se používat anorganické stejně jako organické stavební složky. Stavební složky jsou při automatickém mytí nádobí používány pro napomáhání odstranění kouskovitých usazenin.

Mezi anorganické detergentní stavební složky nebo detergentní stavební složky neobsahující fosfát patří, ale bez omezení na ně, fosfonáty, kyselina fytoová, uhličitany (včetně hydrogenuhličitanů a sekviuhličitanů), sírany, citrát, zeolit a hlinitokřemičitan.

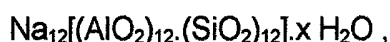
V předložených prostředcích se mohou používat hlinitokřemičitanové stavební složky, i když nejsou výhodné v detergentech pro automatické mytí nádobí (viz USA patent 4 605 509 pro přípravy výhodných hlinitokřemičitanů.). Hlinitokřemičitanové stavební složky jsou velmi důležité ve většině běžně vyráběných vysokúčinných detergentních prostředků a mohou být také významnými stavebními složkami v kapalných detergentních prostředcích. Mezi hlinitokřemičitanové stavební 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 hlinitokřemičitanové materiály mohou mít struktury krystalické nebo amorfni a mohou znamenat přirozeně se vyskytující hlinitokřemičitanové nebo syntetické hlinitokřemičitanové.

Způsob výroby hlinitokřemičitanových ionexových materiálů je popsán v USA patentu 3 985 669, Krummel a spol., 12. října 1976. Výhodné syntetické krystalické hlinitokřemičitanové ionexové materiály užitečné podle vynálezu jsou dostupné pod označeními Zeolite A, Zeolite P(B), Zeolite MAP a Zeolite X. V jiném 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 . Jednotlivé částice mohou mít dokonce menší velikost než 0,1 μm , aby dále pomáhaly kinetice výměny maximalizací plochy povrchu. Velká plocha povrchu také zvyšuje užitečnost hlinitokřemičitanů jako adsorbentů pro povrchově aktivní činidla, zvláště v granulovaných prostředcích. Užitečné mohou být agregáty hlinitokřemičitanových částic, jednotlivý agregát s velikostmi přizpůsobenými minimální segregaci v granulovaných prostředcích, i když agregovaná částice zůstává během praní dispergovatelná na jednotlivé submikronové částice. Pokud jde o jiné stavební složky než jsou uhličitan, může být žádoucí použít zeolity v jakékoliv fyzikální nebo morfologické formě přizpůsobené pro podporu funkce nosiče povrchově aktivního činidla. Příslušné velikosti částic mohou být volně vybrány tím, kdo prostředek sestavuje.

Čistící povrchově aktivní kočínidla: Granulované prostředky podle předloženého vynálezu mohou popřípadě obsahovat povrchově aktivní kočínidla, která jsou s výhodou vybrána z aniontových povrchově aktivních kočínidel, s výhodou vybraných ze skupiny sestávající z alkylalkoxylovaných sulfátů, alkylsulfátů a/nebo lineárních alkylbenzensulfonátových povrchově aktivních kočínidel, kationtových povrchově aktivních kočínidel, s výhodou vybraných z kvarterních amoniových povrchově aktivních kočínidel, neiontových povrchově aktivních kočínidel, s výhodou alkylethoxylátových, alkylpolyglukosidových a/nebo aminových nebo aminoxidových povrchově aktivních kočínidel, amfoterních povrchově aktivních kočínidel, s výhodou vybraných z betai-

nových a/nebo polykarboxylátových (například polyglycinátových) a obojetných povrchově aktivních kočínidel.

V granulovaných prostředcích podle předloženého vynálezu lze použít široké rozmezí těchto povrchově aktivních kočínidel. Typický seznam aniontových, neiontových, amfolytických a obojetných skupin a druhů těchto povrchově aktivních kočínidel je uveden v USA patentu 3 664 961, Norris, 23. května 1972. Amfoterní povrchově aktivní kočínidla jsou podrobně popsána také v "Amphoteric Surfactants, Second Edition", E. G. Lomax (red.), publikováno 1996 Marcel Dekkerem, Inc.

Granulované prostředky podle vynálezu budou s výhodou obsahovat od 0,1 do 35, s výhodou od 0,5 do 15 % hmotn. povrchově aktivních kočínidel. Dále jsou identifikována vybraná povrchově aktivní kočínidla:

1) Aniontová povrchově aktivní kočínidla: Mezi neomezující příklady aniontových povrchově aktivních kočínidel užitečných podle vynálezu, typicky v množstvích od 0,1 do 50 % hmotn., patří konvenční alkyl(s 11 až 18 atomy uhlíku)benzen-sulfonáty ("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, s výhodou sodný kation, nenasycené sulfáty, jako je oleylsulfát, estery α -sulfonovaných mastných kyselin s 10 až 18 atomy uhlíku, sulfatované alkylpolyglykosidy s 10 až 18 atomy uhlíku, alkyl(s 10 až 18 atomy uhlíku)alkoxysulfáty ("AE_xS", zvláště EO 1-7 ethoxysulfáty) a alkyl(s 10 až 18 atomy uhlíku)alkoxykarboxyláty (zvláště EO 1-5 ethoxykarboxyláty). V prostředcích mohou být obsaženy také betainy a sulfobetainy ("sultainy") s 12 až 18 atomy uhlíku, aminoxidy s 10 až 18 atomy uhlíku a podobné. 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. Další konvenční užitečná aniontová povrchově aktivní kočínidla jsou uvedena ve standardních textech.

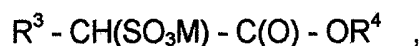
Alkylalkoxylovaná sulfátová povrchově aktivní kočínidla užitečná podle vynálezu s výhodou znamenají ve vodě rozpustné soli nebo kyseliny obecného vzorce $RO(A)_mSO_3M$, v němž R znamená nesubstituovanou alkylovou skupinu s 10 až 24 atomy uhlíku nebo hydroxyalkylovou skupinu s alkylovou složkou s 10 až 24 atomy uhlíku, s výhodou alkylovou nebo hydroxylalkylovou skupinu s 12 až 18 atomy uhlíku, výhodněji alkylovou nebo hydroxyalkylovou skupinu s 12 až 15 atomy uhlíku, A znamená ethoxy- nebo propoxy-jednotku, m znamená číslo větší než 0, typicky mezi 0,5 a 6, výhodněji mezi 0,5 a 3, a M znamená atom vodíku nebo kation, který může znamenat například kation kovu (např. sodíku, draslíku, lithia, vápníku, hořčíku atd.) nebo amoniový nebo substituovaný amoniový kation. Patří sem alkyl-ethoxylované sulfáty stejně jako alkyl-propoxylované sulfáty. Mezi specifické příklady substituovaných amoniových kationtů patří ethanol-, triethanol-, methyl-, dimethyl- a trimethyl-amoniové kationty a kvarterní amoniové kationty, jako jsou tetramethylamoniové a dimethylpiperidinové kationty a kationty odvozené od alkylaminů, jako je ethylamin, diethylamin, triethylamin, a jejich směsí a podobné. Příklady povrchově aktivních kočínidel jsou sulfát alkyl(s 12 až 15 atomy uhlíku)polyethoxylátu (1,0) ($C_{12}-C_{15}E(1.0)M$), sulfát alkyl(s 12 až 15 atomy uhlíku)polyethoxylátu (2,25) ($C_{12}-C_{15}E(2.25)M$), sulfát alkyl(s 12 až 15 atomy uhlíku)polyethoxylátu (3,0) ($C_{12}-C_{15}E(3.0)M$) a sulfát alkyl(s 12 až 15 atomy uhlíku)polyethoxylátu (4,0) ($C_{12}-C_{15}E(4.0)M$), při čemž M je vhodně vybrán ze sodíku a draslíku.

Alkylsulfátová povrchově aktivní kočínidla užitečná podle vynálezu s výhodou znamenají ve vodě rozpustné soli nebo kyseliny obecného vzorce $ROSO_3M$, v němž R s výhodou znamená uhlovodíkovou skupinu s 10 až 24 atomy uhlíku, s výhodou alkyl nebo hydroxyalkyl s alkylovou složkou s 10 až 18 atomy uhlíku, výhodněji alkyl nebo hydroxyalkyl s 12 až 15 atomy uhlíku, a M znamená atom vodíku nebo kation, např. kation alkalického kovu (např. sodík, draslík, lithium) nebo amonium nebo substituované amonium (např. methyl-, dimethyl- a trimethyl-amoniové kationty a kvarterní amoniové kationty, jako je tetramethyl-amoniový a dimethyl-piperidinový

kation, a kvarterní amoniové kationty odvozené od alkylaminů, jako je ethylamin, diethylamin, triethylamin a jejich směsi, a podobné).

Další vhodná aniontová povrchově aktivní kočínidla, která se mohou používat, jsou alkylestersulfonátová povrchově aktivní kočínidla zahrnující lineární estery karboxylových kyselin s 8 až 20 atomy uhlíku (tj. mastných kyselin), které jsou sulfonovány plynným oxidem siřičitým podle *The Journal of the American Oil Chemists Society* **1975**, 52, 323 až 329. Mezi vhodné výchozí materiály by patřily přírodní mastné látky, jako jsou ty, které jsou odvozeny od loje, palmového oleje atd.

Výhodná alkylestersulfonátová povrchově aktivní kočínidla, zvláště pro prací aplikace, obsahují alkylestersulfonátová povrchově aktivní kočínidla obecného vzorce



v němž R^3 znamená uhlovodíkovou skupinu s 8 až 20 atomy uhlíku, s výhodou alkyl nebo jejich kombinaci, R^4 znamená uhlovodíkovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, s výhodou alkyl nebo jejich kombinaci, a M znamená kation, který tvoří ve vodě rozpustnou sůl s alkylestersulfonátem. Mezi vhodné kationty tvořící soli patří takové kovy, jako je sodík, draslík a lithium, a substituované nebo nesubstituované amoniové kationty, jako je monoethanolamin, diethanolamin a triethanolamin, R_3 s výhodou znamená alkyl s 10 až 16 atomy uhlíku a R_4 znamená methyl, ethyl nebo isopropyl. Zvláště výhodné jsou methylestersulfonáty, v nichž R^3 znamená alkyl s 10 až 16 atomy uhlíku.

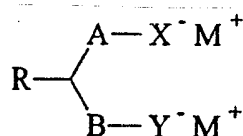
Pro čisticí účely mohou být v granulovaných prostředcích podle předloženého vynálezu zahrnuta také další aniontová povrchově aktivní kočínidla. Mezi ně patří soli (včetně například sodných, draselných, amoniových a substituovaných amoniových solí, jako jsou mono-, di- a tri-ethanolaminové soli) mýdel, primární nebo sekundární alkansulfonáty s 8 až 22 atomy uhlíku, olefinsulfonáty s 8 až 24 atomy uhlíku, sulfonované polykarboxylové kyseliny připravené sulfonací pyrolyzovaného produktu

citrátů kovů alkalických zemin, např. jak je popsáno v britském patentovém spisu č. 1 082 179, alkyl(s 8 až 24 atomy uhlíku)polyglykolethersulfáty (s až 10 moly ethylenoxidu), alkylglycerolsulfonáty, mastné acylglycerolsulfonáty, mastné oleylglycerolsulfáty, alkylfenoethylenoxidetherové sulfáty, parafinové sulfonáty, alkylfosfáty, isethionáty, jako jsou acylisethionáty, N-acyltauráty, alkylsukcinamáty a sulfosukcináty, monoestery sulfosukcinátů (zvláště nasycené a nenasycené monoestery s 12 až 18 atomy uhlíku) a diestery sulfosukcinátů (zvláště nasycené a nenasycené diestery s 6 až 12 atomy uhlíku), sulfáty alkylpolysacharidů, jako jsou sulfáty alkylpolyglukosidu (neiontové nesulfatované sloučeniny popsané níže) a alkylpolyethoxykarboxyláty, jako jsou sloučeniny obecného vzorce



v němž R znamená alkyl s 8 až 22 atomy uhlíku, k znamená číslo od 1 do 10 a M znamená kation tvořící rozpustnou sůl. Vhodné jsou také pryskyřičné kyseliny a hydrogenované pryskyřičné kyseliny, jako je kalafuna, hydrogenovaná kalafuna a pryskyřičné kyseliny a hydrogenované pryskyřičné kyseliny přítomné v nebo odvozené od talového oleje. Další příklady jsou popsány v *Surface Active Agents and Detergents* (díl I a II, Schwartz, Perry a Berch). Taková rozmanitá povrchově aktivní kočínidla jsou obecně popsána také v USA patentu 3 929 678 Laughlina a spol., vydaném 30. prosince 1975, ve sloupci 23, řádek 58, až sloupci 29, řádek 23 (zde zahrnuto jako odkaz).

Výhodná disulfátová povrchově aktivní kočínidla jsou sloučeniny obecného vzorce



v němž R znamená alkylovou, substituovanou alkylovou, alkenylovou, arylovou, alkarylovou, etherovou, esterovou, aminovou nebo amidovou skupinu s řetězcem s 1

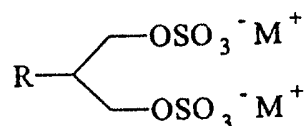
až 28 atomy uhlíku, s výhodou se 3 až 24 atomy uhlíku, nejméně s 8 až 20 atomy uhlíku, nebo atom vodíku, A a B jsou nezávisle na sobě vybrány z alkylové, substituované alkylové a alkenylové skupiny s řetězcem s 1 až 28, s výhodou s 1 až 5 a nejméně s 1 nebo 2 atomy uhlíku, nebo kovalentní vazby, a A a B společně obsahují alespoň dva atomy, A, B a R celkem obsahují od 4 do 31 atomů uhlíku, X a Y znamenají aniontové skupiny vybrané ze skupiny sestávající ze sulfátu a sulfonátu za předpokladu, že alespoň jedna ze skupin X a Y znamená sulfátovou skupinu, a M znamená kationtovou část, s výhodou substituovaný nebo nesubstituovaný amoniový ion, nebo ion alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy.

Nejméně disulfátové povrchově aktivní kočínidlo je sloučenina shora uvedeného obecného vzorce, v němž R znamená alkylovou skupinu s 10 až 18 atomy uhlíku v řetězci, A a B nezávisle znamenají jeden nebo dva atomy uhlíku, obě skupiny X a Y znamenají sulfátové skupiny a M znamená draselný, amonný nebo sodný ion.

Disulfátové povrchově aktivní činidlo, jestliže je přítomno, je typicky přítomno v množství od 0,1 do 50, s výhodou od 0,1 do 35, nejméně od 0,5 do 15 % hmotn. z hmotnosti granulovaného prostředku.

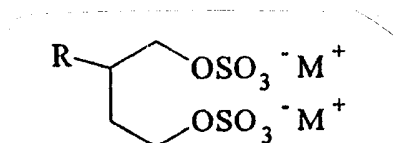
Mezi výhodná disulfátová povrchově aktivní kočínidla podle vynálezu patří:

a) 1,3-disulfátové sloučeniny, s výhodou 1,3-alkyl nebo alkenyldisulfáty s přímým nebo větveným řetězcem se 7 až 23 atomy uhlíku (tj. celkový počet atomů uhlíku v molekule), výhodněji sloučenina obecného vzorce



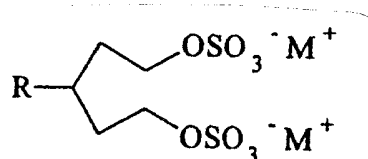
v němž R znamená alkylovou nebo alkenylovou skupinu přímého nebo větveného řetězce se 4 až 18 atomy uhlíku,

b) 1,4-disulfátové sloučeniny, s výhodou 1,4-alkyl nebo alkenyldisulfáty s přímým nebo větveným řetězcem s 8 až 22 atomy uhlíku, výhodněji sloučenina obecného vzorce



v němž R znamená alkylovou nebo alkenylovou skupinu s přímým nebo větveným řetězcem se 4 až 18 atomy uhlíku, s výhodou je R vybrána z oktanylu, nonanylu, decylu, dodecylu, tetradecylu, hexadecylu, oktadecylu a jejich směsí, a

c) 1,5-disulfátové sloučeniny, s výhodou 1,5-alkyl nebo alkenyldisulfáty s přímým nebo větveným řetězcem s 9 až 23 atomy uhlíku, výhodněji sloučenina obecného vzorce



v němž R znamená alkylovou nebo alkenylovou skupinu s přímým nebo větveným řetězcem se 4 až 18 atomy uhlíku.

Známé syntézy některých disulfatovaných povrchově aktivních kočínidel obecně používají anhydrid alkyl nebo alkenyljantarové kyseliny jako základní výchozí materiál. Ten se nejdříve podrobí stupni redukce, při němž se získá diol. Potom se tento diol podrobí stupni sulfatace, kterým se získá disulfatovaný produkt. Jako příklad - USA patent A 3 634 269 popisuje 2-alkyl nebo alkenyl-1,4-butandioldisulfáty vyrobené redukcí anhydridů alkenyljantarových kyselin hydridem lithnohlinovým. Získají se tak buď alkenyl nebo alkyldioly a ty se pak sulfatují. Vedle toho USA patent A 3 959 334 a USA patent A 4 000 081 popisují, že uhlovodíkovou skupinou v poloze 2 substituované 1,4-butandioldisulfáty se také připravují způsobem, který zahrnuje re-

dukci anhydridů alkenyljantarové kyseliny hydridem lithnohlinitým za vzniku buď alkenyl nebo alkyldiolů, které se pak sulfatují.

Viz také USA patent A 3 832 408 a USA patent A 3 860 625, který popisuje ethoxylátdisulfáty 2-alkyl nebo alkenyl-1,4-butandiolu připravené redukcí anhydridů alkenyljantarové kyseliny hydridem lithnohlitným za vzniku buď alkenyl nebo alkyldiolů, které se pak před sulfatací ethoxylují.

Tyto sloučeniny se mohou vyrábět způsobem, který zahrnuje syntézu disulfátového povrchově aktivního kočnidla ze substituovaného cyklického anhydridu, který má jeden nebo více substituentů na uhlíkovém řetězci, který má celkem alespoň 5 atomů uhlíku, a který obsahuje následující stupně:

- i) redukcí uvedeného substituovaného cyklického anhydridu za vzniku diolu a
- ii) sulfatací uvedeného diolu za vzniku disulfátu,

při čemž uvedený redukční stupeň zahrnuje hydrogenaci za tlaku v přítomnosti hydrogenačního katalyzátoru obsahující přechodný kov.

Jestliže jsou zde zahrnuty, potom prací detergentní prostředky podle předloženého vynálezu typicky obsahují od 0,1 do 50, s výhodou od 1 do 40 % hmotn. aniontového povrchově aktivního kočnidla.

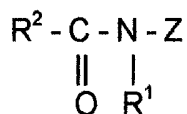
2) Neiontová povrchově aktivní kočnidla: Neomezující příklady neiontových povrchově aktivních kočnidel užitečných podle vynálezu typicky v množství od 0,1 do 50 % hmotn. obsahují alkoxylované alkoholy (AE) a alkylfenoly, amidy mastných polyhydroxykyselin (PFAA), alkylpolyglykosidy (APG), glycerolethery s 10 až 18 atomy uhlíku a podobné.

Podrobněji - kondenzační produkty primárních a sekundárních alifatických alkoholů s 1 až 25 moly ethylenoxidu (EA) jsou vhodné pro použití jako neiontové povrchově aktivní kočnidlo podle předloženého vynálezu. Alkylový řetězec alifatického alkoholu může být buď přímý nebo větvený, primární nebo sekundární a obvykle ob-

sahuje 8 až 22 atomů uhlíku. Výhodné jsou kondenzační produkty alkoholů s alkylovou skupinou s 8 až 20 atomy uhlíku, výhodněji s 10 až 18 atomy uhlíku, s 1 až 10 moly, s výhodou 2 až 7 a nejlépe 2 až 5 moly ethylenoxidu na mol alkoholu. Zvláště výhodná neiontová povrchově aktivní kočnidla tohoto typu jsou primární alkoethoxyláty s 9 až 15 atomy uhlíku obsahující 3 až 12 molů ethylenoxidu na mol alkoholu, zvláště primární alkoholy s 12 až 15 atomy uhlíku obsahující 5 až 10 molů ethylenoxidu na mol alkoholu.

Mezi příklady komerčně dostupných neiontových povrchově aktivních kočnidel tohoto typu patří TergitolTM 15-S-9 (kondenzační produkt lineárního alkoholu s 11 až 15 atomy uhlíku s 9 moly ethylenoxidu), TergitolTM 24-L-6 NMW (kondenzační produkt primárního alkoholu s 12 až 14 atomy uhlíku se 6 moly ethylenoxidu s úzkou distribucí molekulových hmotností), oba prodávané firmou Union Carbide Corporation, NeodolTM 45-9 (kondenzační produkt lineárního alkoholu se 14 až 15 atomy uhlíku s 9 moly ethylenoxidu), NeodolTM 23-3 (kondenzační produkt lineárního alkoholu s 12 až 13 atomy uhlíku se 3 moly ethylenoxidu), NeodolTM 45-7 (kondenzační produkt lineárního alkoholu se 14 až 15 atomy uhlíku se 7 moly ethylenoxidu), NeodolTM 45-5 (kondenzační produkt lineárního alkoholu se 14 až 15 atomy uhlíku s 5 moly ethylenoxidu), vyráběné firmou Shell Chemical Company, KyroTM EOB (kondenzační produkt alkoholu s 13 až 15 atomy uhlíku s 9 moly ethylenoxidu), vyráběný The Procter & Gamble Company, a Genapol LA O3O nebo O5O (kondenzační produkt alkoholu s 12 až 14 atomy uhlíku se 3 nebo 5 moly ethylenoxidu), vyráběný firmou Hoechst. Výhodným rozmezím HLB v těchto AE neiontových povrchově aktivních kočnidlech je 8 až 17 a nejlépe od 8 do 14. Mohou se použít také kondenzáty s propylenoxidem a butylenoxidy.

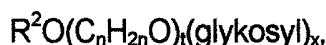
Jinou skupinou výhodných neiontových povrchově aktivních kočnidel pro použití podle vynálezu jsou povrchově aktivní kočnidla typu amidů mastných polyhydroxykyselin obecného vzorce

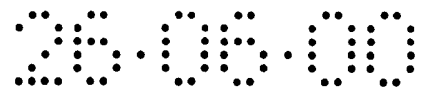


v němž R^1 znamená atom vodíku nebo uhlovodíkovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl nebo jejich směsi, R^2 znamená uhlovodíkovou skupinu s 5 až 31 atomy uhlíku a Z znamená polyhydroxyuhlovodíkovou skupinu s lineárním uhlovodíkovým řetězcem s alespoň třemi hydroxylovými skupinami přímo napojenými na řetězec nebo její alkoxylovaný derivát. S výhodou R^1 znamená methyl, R^2 znamená přímý alkyl s 11 až 15 atomy uhlíku nebo alkylový nebo alkenylový řetězec s 15 až 17 atomy uhlíku, jako je kokosový alkyl nebo jejich směsi, a Z je s výhodou odvozena od redukujícího cukru, jako je glukosa, fruktosa, maltosa a laktosa, v redukční aminační reakci. Mezi typické příklady patří N-methylglukamidy s 12 až 18 a se 12 až 14 atomy uhlíku. Viz USA patenty 5 194 639 a 5 298 636. Mohou se používat také N-alkoxyamidy mastných polyhydroxykyselin: viz USA patent 5 489 393.

V prostředcích podle vynálezu jsou také užitečnými jako neiontová povrchově aktivní kočínidla alkylpolysacharidy, jako jsou ty, které jsou popsány v USA patentu 4 565 647 Llenada, vydaném 21. ledna 1986, které mají hydrofóbní skupinu se 6 až 30, s výhodou s 10 až 16 atomy uhlíku, a polysacharid, např. polyglykosid, hydrofilní skupina obsahuje od 1,3 do 10, s výhodou od 1,3 do 3, nejvýhodněji od 1,3 do 2,7 sacharidových jednotek. Může se použít jakýkoliv redukující sacharid s 5 nebo 6 atomy uhlíku, např. glukosa, galaktosa a galaktosylové skupiny mohou být substituovány glukosylovými skupinami (popřípadě hydrofóbní skupina je připojena v poloze 2-, 3-, 4- atd., čímž poskytnou glukosu nebo galaktosu jako opak glukosidu nebo galaktosidu). Vazby mezi cukry mohou být např. mezi jednou polohou dalších sacharidových jednotek a polohami 2-, 3-, 4- a/nebo 6- předcházejících sacharidových jednotek.

Výhodné alkylpolyglykosidy jsou sloučeniny obecného vzorce





v němž R_2 je vybrána ze skupiny sestávající z alkylu, alkylfenylu, hydroxyalkylu, hydroxyalkylfenylu a jejich směsí, v nichž alkylové skupiny obsahují od 10 do 18, s výhodou od 12 do 14 atomů uhlíku, n znamená číslo 2 nebo 3, s výhodou 2, t znamená číslo od 0 do 10, s výhodou 0, a x znamená číslo od 1,3 do 10, s výhodou od 1,3 do 3, nejvýhodněji od 1,3 do 2,7. Glykosyl je s výhodou odvozen od glukosy. Při přípravě těchto sloučenin se nejdříve vytvoří alkohol nebo alkylpolyethoxyalkohol a ten potom zreaguje s glukosou nebo se zdrojem glukosy za vzniku glukosidu (připojení v poloze 1). Další glykosylové jednotky mohou být potom připojeny mezi jejich polohou 1 a polohami 2, 3, 4 a/nebo 6 předcházejících glykosylových jednotek, s výhodou převážně v poloze 2. Sloučeniny tohoto typu a jejich použití v detergitech je popsáno v evropských patentech B 0 070 077, 0 075 996 a 0 094 118.

Kondenzační produkty polyethylen, polypropylen a polybutylenoxidu alkylfenolů jsou také vhodné pro použití jako neiontové povrchově aktivní kočínidlo povrchově aktivních systémů podle předloženého vynálezu s tím, že polyethylenoxidové kondenzáty jsou výhodné. Mezi tyto sloučeniny patří kondenzační produkty alkylfenolů s alkylovou skupinou se 6 až 14 atomy uhlíku, s výhodou s 8 až 14 atomy uhlíku, buď v přímém nebo ve větveném řetězci s alkylenoxidem. Ve výhodném provedení je ethylenoxid přítomen v množství 2 až 25 molů, výhodněji v množství od 3 do 15 molů ethylenoxidu na mol alkylfenolu. Mezi komerčně dostupná neiontová povrchově aktivní kočínidla tohoto typu patří IgepalTM Co-630, vyráběný GAF Corporation, a TritonTM X-45, X-114, X-100 a X-102, všechny vyráběné Rohm & Haas Company. Tato povrchově aktivní kočínidla se obvykle označují jako alkoxyláty alkylfenolu (např. ethoxyláty alkylfenolu).

Kondenzační produkty ethylenoxidu s hydrofóbní bází vytvořené kondenzací propylenoxidu s propylenglykolem jsou také vhodné pro použití jako další neiontové povrchově aktivní kočínidlo podle předloženého vynálezu. Hydrofóbní část těchto sloučenin bude mít s výhodou molekulovou hmotnost od 1500 do 1800 a bude nerozpustná ve vodě. Přidání polyoxyethylenových skupin k této hydrofóbní části má tendenci zvýšit rozpustnost molekuly jako celku ve vodě a tento kapalný charakter

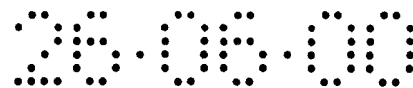
produktu se zachovává až do bodu, kdy obsah polyoxyethylenu je 50 % hmotn. z celkové hmotnosti kondenzačního produktu, což odpovídá kondenzaci s až 40 moly ethylenoxidu. Mezi příklady sloučenin tohoto typu patří některá komerčně dostupná povrchově aktivní činidla PluronicTM vyráběná BASF.

Pro použití jako neiontové povrchově aktivní kočínidlo neiontového povrchově aktivního systému podle předloženého vynálezu jsou vhodné také kondenzační produkty ethylenoxidu s produkty reakce propylenoxidu s ethylendiaminem. Hydrofóbní část těchto produktů sestává z produktů reakce ethylendiaminu s nadbytkem propylenoxidu a obecně má molekulovou hmotnost od 2500 do 3000. Tato hydrofóbní část se zkondenzuje s ethylenoxidem v takovém rozsahu, aby kondenzační produkt obsahoval od 40 do 80 % hmotn. polyoxyethylenu a měl molekulovou hmotnost od 5000 do 11 000. Mezi příklady tohoto typu neiontového povrchově aktivního kočínidla patří některé komerčně dostupné sloučeniny TetronicTM vyráběné firmou BASF.

Výhodnými neiontovými činidly jsou také aminoxidová povrchově aktivní činidla. Prostředky podle předloženého vynálezu mohou obsahovat aminoxid obecného vzorce I



Obecně lze vidět, že struktura obecného vzorce I poskytuje jednu část s dlouhým řetězcem $R^1(EO)_x(PO)_y(BO)_z$ a dvě části s krátkým řetězcem CH_2R' . R' je s výhodou vybrána z atomu vodíku, methylu a skupiny $-CH_2OH$. R^1 obecně znamená primární nebo větvenou uhlovodíkovou část, která může být nasycena nebo nenasyčena, s výhodou R^1 znamená primární alkylovou část. Jestliže $x+y+z$ znamená číslo 0, R^1 znamená uhlovodíkovou část s délkou řetězce od 8 do 18. Jestliže $x+y+z$ neznámá číslo 0, R^1 může být poněkud delší, může mít délku řetězce 12 až 24. Obecný vzorec také zahrnuje aminoxidy, v nichž $x+y+z$ znamená číslo 0, R_1 znamená 8 až 18 atomů uhlíku, R' znamená atom vodíku a q znamená číslo 0 až 2, s výhodou 2. Tyto aminoxidy jsou ilustrovány alkyl(s 12 až 14 atomy uhlíku)dimethylaminoxidem,



hexadecyldimethylaminoxidem, oktadecylaminoxidem a jejich hydráty, zvláště dihydráty, jak je popsáno v USA patentech 5 075 501 a 5 071 594, které jsou zde zahrnuty jako odkaz.

Tento vynález zahrnuje také aminosy, v nichž $x+y+z$ znamená jiné číslo než nula, zvláště pak znamená číslo 1 až 10, R^1 znamená primární alkylovou skupinu s 8 až 24 atomy uhlíku, s výhodou s 12 až 16 atomy uhlíku, v těchto provedeních $y+z$ znamená s výhodou číslo 0 a x znamená s výhodou číslo 1 až 6, výhodněji 2 až 4, EO znamená ethylenoxyskupinu, PO znamená propylenoxyskupinu a BO znamená butylenoxyskupinu. Tyto aminosy se mohou vyrábět konvenčními syntetickými způsoby, např. reakcí alkylethoxysulfátů s dimethylaminem s následující oxidací ethoxylovaného aminu peroxidem vodíku.

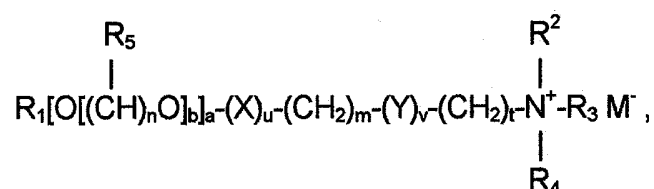
Vysoce výhodnými aminosy podle vynálezu jsou roztoky za teploty místnosti. Aminosy vhodné pro použití podle vynálezu jsou vyráběny komerčně četnými dodavateli, mezi něž patří Akzo Chemie, Ethyl Corp. a Procter & Gamble. Viz McCutcheon's compilation a přehledný článek Kirk-Othmera týkající se dalších výrobců aminosů.

Zatímco v některých výhodných provedeních R^1 znamená atom vodíku, existuje jistá volnost, pokud R^1 znamená skupinu nepatrně větší než atom vodíku. Tento vynález konkrétně zahrnuje ta provedení, v nichž R^1 znamená skupinu CH_2OH , jako je hexadecylbis(2-hydroxyethyl)aminoxid, lojový bis(2-hydroxyethyl)aminoxid, stearyl-bis(2-hydroxyethyl)aminoxid, oleylbis(2-hydroxyethyl)aminoxid a dihydrát dodecyl-dimethylaminoxidu.

3) Kationtová povrchově aktivní kočínidla: Mezi neomezuující příklady kationtových povrchově aktivních kočínidel užitečných podle vynálezu typicky v množství od 0,1 do 50 % hmotn. patří kvarterní soli typu esteru cholinu a alkoxylované kvarterní amoniové (AQA) sloučeniny jako povrchově aktivní kočínidla a podobné.

Kationtová povrchově aktivní kočínidla užitečná jako složka systému povrchově aktivního kočínidla jsou povrchově aktivní kationtová kvarterní činidla typu cholineru, která jsou s výhodou dispergovatelná ve vodě, mají vlastnosti povrchově aktivních kočínidel a obsahují alespoň jednu esterovou (tj. -COO-) vazbu a alespoň jednu kationtově nabitou skupinu. Vhodná kationtová esterová povrchově aktivní kočínidla, mezi něž patří cholinerová povrchově aktivní kočínidla, jsou například popsána v USA patentech č. 4 228 042, 4 239 660 a 4 260 529.

Výhodná kationtová esterová povrchově aktivní kočínidla jsou činidla obecného vzorce

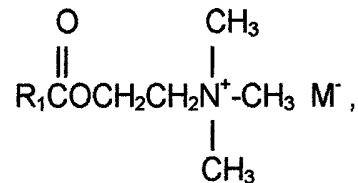


v nichž R_1 znamená lineární nebo větvený alkylový, alkenylový nebo alkarylový řetězec s 5 až 31 atomy uhlíku nebo skupinu $MN^+(R_6R_7R_8)(CH_2)_s$, X a Y jsou nezávisle na sobě vybrány ze skupiny sestávající z COO, OCO, O, CO, OCOO, CONH, NHCO, OCONH a NHCOO, při čemž alespoň jedna ze skupin X a Y znamená COO, OCO, OCOO, OCONH nebo NHCOO skupinu, R_2 , R_3 , R_4 , R_6 , R_7 a R_8 jsou nezávisle na sobě vybrány ze skupiny sestávající z alkylové, alkylénové, hydroxyalkylové, hydroxyalkenylové a alkarylové skupiny s 1 až 4 atomy uhlíku a R_5 znamená nezávisle atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku, při čemž hodnoty m, n, s a t nezávisle na sobě leží v rozmezí od 0 do 8, hodnota b leží v rozmezí od 0 do 20 a hodnoty a, u a v nezávisle znamenají číslo 0 nebo 1 s tím, že alespoň jedno z u a v musí znamenat číslo 1, a kde M znamená protianion.

R_2 , R_3 a R_4 jsou nezávisle vybrány z CH_3 a $-CH_2CH_2OH$.

M je z výhodou vybrán ze skupiny sestávající z halogenidu, methylsulfátu, sulfátu a nitrátu, výhodněji methylsulfátu, chloridu, bromidu nebo jodidu.

Výhodnými ve vodě dispergovatelnými kationtovými esterovými povrchově aktivními kočínidly jsou cholinové estery obecného vzorce



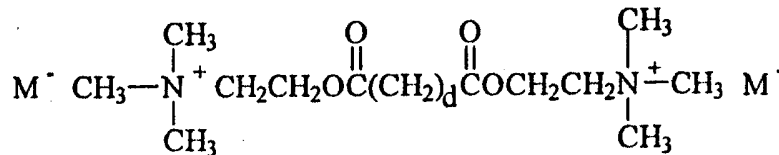
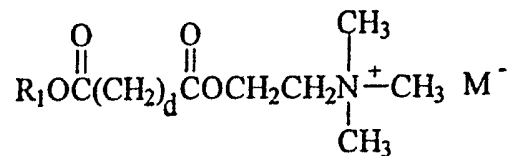
v němž R₁ znamená lineární nebo větvený alkylový řetězec s 11 až 19 atomy uhlíku.

Mezi zvláště výhodné cholinové estery tohoto typu patří stearylcholinový ester kvarterních methylamoniumhalogenidů (R¹ znamená alkyl se 17 atomy uhlíku), palmitoylcholinový ester kvarterních methylamoniumhalogenidů (R¹ znamená alkyl s 15 atomy uhlíku), myristoylcholinový ester kvarterních methylamoniumhalogenidů (R¹ znamená alkyl se 13 atomy uhlíku), lauroylcholinový ester kvarterních methylamoniumhalogenidů (R¹ znamená alkyl s 11 atomy uhlíku), kokosový cholinový ester kvarterních methylamoniumhalogenidů (R¹ znamená alkyl s 11 až 13 atomy uhlíku), lojový cholinový ester kvarterních methylamoniumhalogenidů (R¹ znamená alkyl s 15 až 17 atomy uhlíku) a jakékoliv jejich směsi.

Zvláště výhodné shora uvedené cholinové estery lze připravit přímou esterifikací mastné kyseliny žádané délky řetězce dimethylaminoethanolem v přítomnosti kyselého katalyzátoru. Reakční produkt se pak kvarternizuje methylhalogenidem, s výhodou v přítomnosti rozpouštědla, jako je ethanol, propylenglykol nebo s výhodou ethoxylát mastného alkoholu, jako je ethoxylát mastného alkoholu s 10 až 18 atomy uhlíku se stupněm ethoxylace od 3 do 50 ethoxyskupin na mol za vzniku žádaného kationtového materiálu. Mohou se připravovat také přímou esterifikací mastné kyseliny s dlouhým řetězcem se žádanou délkou řetězce 2-halogenethanolem v přito-

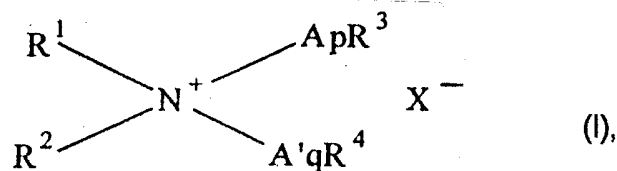
mnosti kyselého katalyzátoru. Reakční produkt se pak kvarternizuje trimethylaminem za vzniku žádaného kationtového materiálu.

Jiná vhodná kationtová esterová povrchově aktivní kočínidla mají níže uvedené obecné strukturální vzorce, v nichž d může znamenat číslo od 0 do 20.



Ve výhodném aspektu jsou tato kationtová esterová povrchově aktivní kočínidla hydrolyzovatelná za podmínek, při nichž probíhá praní.

Mezi kationtová povrchově aktivní kočínidla užitečná podle vynálezu patří sloučeniny typu alkoxylovaných kvarterních amoniových (AQA) povrchově aktivních kočínidel (zde dále označovaných jako "sloučeniny AQA") obecného vzorce I



v němž R^1 znamená alkylovou nebo alkenylovou část s 8 až 18 atomy uhlíku, s výhodou s 10 až 16 atomy uhlíku, nejvýhodněji s 10 až 14 atomy uhlíku, R^2 znamená alkylovou skupinu s jedním až třemi atomy uhlíku, s výhodou methyl, R^3 a R^4 se

mohou nezávisle měnit a jsou vybrány z atomu vodíku (s výhodou), methyly a ethyly, X⁻ znamená anion, jako je chlorid, bromid, methylsulfát, sulfát nebo podobné, který je dostatečný pro dosažení elektrické neutrality. A a A' se mohou nezávisle na sobě měnit a každý může být vybrán z alkoxykupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, zvláště ethoxy (tj. -CH₂CH₂O), propoxy, butoxy a směsné ethoxy/propoxykupiny, p znamená číslo od 0 do 30, s výhodou od 1 do 4, a q znamená číslo od 0 do 30, s výhodou 1 až 4 a nejvýhodněji číslo kolem 4, s výhodou jak p tak q znamenají číslo 1. Viz také evropský patent 2 084, publikovaný 30. května 1979 (The Procter & Gamble Company), který popisuje kationtová povrchově aktivní kočínidla tohoto typu, která jsou také užitečná v tomto vynálezu.

AQA sloučeniny, v nichž uhlovodíkový substituent R¹ znamená substituent s 8 až 11 atomy uhlíku, zvláště s 10 atomy uhlíku, zvyšují rychlost rozpouštění granulí pro praní, zvláště v chladné vodě, při srovnání s materiály s vyšší délkou řetězce. Povrchově aktivní kočínidla AQA s 8 až 11 atomu uhlíku by tedy mohla být pro ty, kteří sestavují prostředky, výhodná. Množství těchto AQA povrchově aktivních kočínidel použitých k přípravě konečných granulovaných prostředků se může pohybovat v rozmezí od 0,1 do 5, typicky od 0,45 do 2,5 % hmotn.

Podle předchozího jsou zde používány následující, ale neomezuující, specifické ilustrace AQA povrchově aktivních kočínidel. Tomu je třeba rozumět tak, že stupeň alkoxylace, který je zde uveden pro AQA povrchově aktivní kočínidla, je uváděn jako průměrná hodnota podle obvyklé praxe pro konvenční ethoxylovaná neiontová povrchově aktivní kočínidla. Je tomu tak proto, že ethoxylační reakce typicky poskytuje směsi materiálů s různými stupni ethoxylace. Není tedy neobvyklé, že se EO hodnoty uvádějí jinak než celými čísly, např. "EO2,5", "EO3,5" a podobně.

Označení	R ¹	R ²	ApR ³	A'qR ⁴
AQA-1 (označovaný také jako ko- kosový methyl EO2)	12-16 at. C	CH ₃	EO	EO
AQA-2	12-16 at. C	CH ₃	(EO) ₂	EO
AQA-3 (kokosový me- thyl EO4)	12-14 at. C	CH ₃	(EO) ₂	(EO) ₂
AQA-4	12 at. C	CH ₃	EO	EO
AQA-5	12-14 at. C	CH ₃	(EO) ₂	(EO) ₃
AQA-6	12-14 at. C	CH ₃	(EO) ₂	(EO) ₃
AQA-7	8-18 at. C	CH ₃	(EO) ₃	(EO) ₂
AQA-8	12-14 at. C	CH ₃	(EO) ₄	(EO) ₄
AQA-9	12-14 at. C	C ₂ H ₅	(EO) ₃	(EO) ₃
AQA-10	12-18 at. C	C ₃ H ₇	(EO) ₃	(EO) ₄
AQA-11	12-18 at. C	CH ₃	(propoxy)	(EO) ₃
AQA-12	10-18 at. C	C ₂ H ₅	(isopro- (poxy) ₂	(EO) ₃
AQA-13	10-18 at. C	CH ₃	(EO/PO) ₂	(EO) ₃
AQA-14	8-18 at. C	CH ₃	(EO) ₁₅ *	(EO) ₁₅ *
AQA-15	10 at. C	CH ₃	EO	EO
AQA-16	8-12 at. C	CH ₃	EO	EO
AQA-17	9-11 at. C	CH ₃	průměrně 3,5 EO	
AQA-18	12 at. C	CH ₃	průměrně 3,5 EO	
AQA-19	8-14 at. C	CH ₃	(EO) ₁₀	(EO) ₁₀
AQA-20	10 at. C	C ₂ H ₅	(EO) ₂	(EO) ₃
AQA-21	12-14 at. C	C ₂ H ₅	(EO) ₅	(EO) ₃

AQA-22

12-18 at. C

C₃H₇

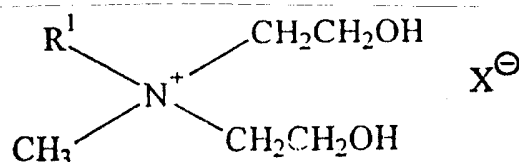
Bu

(EO)₂

* ethoxy, popřípadě na konci uzavřený methylem nebo ethylem

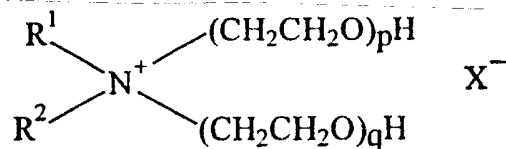
Výhodná diethoxylovaná kationtová povrchově aktivní kočnidla podle vynálezu jsou dostupna pod obchodním názvem Ethoquad od Akzo Nobel Chemicals Company.

Vysoce výhodné di-AQA sloučeniny pro použití podle vynálezu jsou sloučeniny obecného vzorce



v němž R¹ znamená uhlovodíkovou skupinu s 10 až 18 atomy uhlíku a jejich směsí, s výhodou alkyl s 10, 12 a 14 atomy uhlíku a jejich směsí, a X znamená jakýkoliv vhodný aniont pro dosažení nábojové rovnováhy, s výhodou chlorid. S odkazem na obecnou shora uvedenou strukturu AQA, jelikož je ve výhodných sloučeninách R¹ odvozena od mastné kyseliny kokosové frakce (alkyl se 12 až 14 atomy uhlíku), R₂ znamená methyl a ApR³ i A^qR⁴ znamená monomethoxyskupinu, tento výhodný typ sloučeniny je zde ve shora uvedeném seznamu označován jako "CocoMeEO2" nebo "AQA-1".

Mezi další výhodné AQA sloučeniny podle vynálezu patří sloučeniny obecného vzorce



v němž R^1 znamená uhlovodíkovou skupinu s 10 až 18 atomy uhlíku, s výhodou alkyl s 10 až 14 atomy uhlíku, p nezávisle znamená číslo 1 až 3 q znamená číslo 1 až 3, R^2 znamená alkyl s 1 až 3 atomy uhlíku, s výhodou methyl, a X znamená anion, zvláště chlorid.

Mezi další sloučeniny předcházejícího typu patří ty sloučeniny, v nichž ethoxyjednotky ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) (EO) jsou nahrazeny butoxyjednotkami (Bu), isopropoxyjednotkami [$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}$] a [$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}$] (i-Pr) nebo propoxyjednotkami (Pr), nebo směsmi EO a/nebo Pr a/nebo i-Pr jednotek.

Dále jsou ilustrovány různé jiné přísady, které mohou být použity v prostředcích podle tohoto vynálezu, ale bez omezení na ně. I když kombinace větvených povrchově aktivních činidel se středním řetězcem s těmito dalšími přísadami prostředku mohou být poskytnuty jako konečné produkty ve formě kapalin, gelů, kostek nebo použitím podobných konvenčních způsobů, výrob granulovaných pracích detergentních prostředků podle vynálezu vyžaduje některé speciální způsoby zpracování, aby se dosáhlo optimálního provedení. Výroba granulí zde tedy bude dále popsána odděleně v části o výrobě granulí (níže), což je vhodné z hlediska toho, kdo výrobek sestavuje.

Polymerní činidlo uvolňující ušpinění: Prostředky podle předloženého vynálezu mohou popřípadě obsahovat jedno nebo více činidel uvolňujících ušpinění. Činidla uvolňující ušpinění se vyznačují tím, že obsahují jak hydrofilní segmenty, pro hydrolyzování povrchu hydrofobních vláken, jako je polyester a nylon, tak hydrofóbní segmenty pro ukládání na hydrofóbní vlákna a proto, aby tam byla zůstala uložena do ukončení pracího cyklu a sloužila tedy jako kotva pro hydrofilní segmenty. To umožní, aby skvrny, které se vyskytují po ošetření činidlem uvolňujícím ušpinění, byly v pozdějších pracích procesech snadněji odstraněny.

Jestliže se používají, pak jsou činidla uvolňující ušpinění obvykle v prostředku obsažena v množství 0,01 až 10, s výhodou 0,1 až 5, výhodněji 0,2 až 3 % hmotn. z hmotnosti prostředku.

Následující spisy, všechny jsou zde zahrnuty jako odkazy, popisují polymery uvolňující ušpinění vhodné pro předložený vynález. USA patent 5 691 298 Gosselinka a spol., vydaný 25. listopadu 1997, USA patent 5 599 782 Pana a spol., vydaný 4. února 1997, USA patent 5 415 807 Gosselinka a spol., vydaný 16. května 1995, USA patent 5 182 043 Morrala a spol., vydaný 26. ledna 1993, USA patent 4 956 447 Gosselinka a spol., vydaný 11. září 1990, USA patent 4 976 879 Maldonada a spol., vydaný 11. prosince 1990, USA patent 4 968 451 Scheibela a spol., vydaný 6. listopadu 1990, USA patent 4 952 577 Borchera st. a spol., vydaný 15. května 1990, USA patent 4 861 512 Gosselinka, vydaný 29. září 1989, USA patent 4 877 896 Maldonada a spol., vydaný 31. října 1989, USA patent 4 702 857 Gosselinka a spol., vydaný 27. října 1987, USA patent 4 711 730 Gosselinka a spol., vydaný 8. prosince 1987, USA patent 4 721 580 Gosselinka, vydaný 26. ledna 1988, USA patent 4 000 093 Nicola a spol., vydaný 28. prosince 1976, USA patent 3 959 230 Hayese, vydaný 25. května 1976, USA patent 3 893 929 Basadura, vydaný 8. července 1975 a evropská patentová přihláška 0 219 048, publikovaná 22. dubna 1987 Kudem a spol.

Další vhodná činidla uvolňující ušpinění jsou popsána v USA patentu 4 201 824 Voillanda a spol., USA patentu 4 240 918 Lagasseho a spol., USA patentu 4 525 524 Tunga a spol., USA patentu 4 579 681 Rupperta a spol., USA patentu 4 220 918, USA patentu 4 787 989, evropské patentové přihlášce 279 134 A, 1988, Rhone-Poulenc Chemie, evropské patentové přihlášce 457 205 A, 1991, BASF, a v SRN patentu 2 335 044, Unilever N.V., 1974; všechny tyto spisy jsou zde zahrnuty jako odkaz.

Polymerní dispergační činidla se v prostředcích s výhodou používají v množství od 0,1 % hmotn. do 7 % hmotn., zvláště v přítomnosti zeolitových a/nebo

vrstvených křemičitanových stavebních složek. Mezi vhodná polymerní dispergační činidla patří polymerní polykarboxyláty a polyethylenglykoly, i když se mohou používat také jiná činidla známá z oblasti techniky. Předpokládá se, i když bez omezení teorií, že polymerní dispergační činidla zlepšují celkové provedení detergentní stavební složky, jestliže se používají v kombinaci s jinými stavebními složkami (včetně polykarboxylátů s nízkou molekulovou hmotností) příslušným peptizačním uvolněním ušpinění a svým účinkem proti opětovnému ukládání.

Polymerní polykarboxylátové materiály se mohou vyrábět polymerací nebo kopolymerací vhodných nenasycených monomerů, s výhodou v jejich kyselé formě. Nenasycené monomerní kyseliny, které se mohou polymerovat za vzniku vhodných polymerních polykarboxylátů zahrnují akrylovou kyselinu, maleinovou kyselinu (nebo anhydrid kyseliny maleinové), kyselinu fumarovou, kyselinu itakonovou, kyselinu akonitovou, kyselinu mesakonovou, kyselinu citrakonovou a kyselinu methylenmalonovou. Je vhodná přítomnost polymerních polykarboxylátů nebo monomerních segmentů neobsahujících žádné karboxylátové radikály, jako je vinylmethylether, styren, ethylen atd., za předpokladu, že tyto segmenty nepředstavují více než 40 % hmotn.

Zvláště vhodné polymerní polykarboxyláty lze odvodit od kyseliny akrylové. Polymery na bázi kyseliny akrylové, které jsou užitečné podle vynálezu, jsou ve vodě rozpustné soli polymerované kyseliny akrylové. Průměrná molekulová hmotnost těchto polymerů v kyselé formě se pohybuje s výhodou v rozmezí od 2000 do 10 000, výhodněji od 4000 do 7000 a nejvýhodněji od 4000 do 5000. Mezi soli těchto polymerů kyseliny akrylové, které jsou rozpustné ve vodě, patří například sůl alkalického kovu, amonná sůl a substituované amoniové soli. Vhodné polymery tohoto typu jsou známé materiály. Použití polyakrylátů tohoto typu v detergentních prostředcích je popsáno například Diehlem v USA patentu 3 308 067, vydaném 7. března 1967.

Kopolymerů na bázi kyseliny akrylové/kyseliny maleinové se také mohou používat jako výhodná složka dispergujícího činidla/činidla působícího proti zpětnému ukládání. Mezi tyto materiály patří ve vodě rozpustné soli kopolymerů kyseliny akry-

lové a kyseliny maleinové. Průměrná molekulová hmotnost těchto kopolymerů v kyselé formě je s výhodou v rozmezí od 2000 do 100 000, výhodněji od 5000 do 75 000, nejvýhodněji od 7000 do 65 000. Poměr akrylátových k maleinátovým segmentům v těchto kopolymerech bude obvykle v rozmezí od 30:1 do 1:1, výhodněji od 10:1 do 2:1. Mezi tyto ve vodě rozpustné soli kopolymerů kyseliny akrylové/kyseliny maleinové patří například soli alkalického kovu, amonné soli a substituované amoniové soli. Rozpustné kopolymery akrylát/maleinát tohoto typu jsou známé materiály, které jsou popsány v evropské patentové přihlášce č. 66 915, publikované 15. prosince 1982, stejně jako v evropském patentu 193 360, publikovaném 3. září 1986, který také popisuje polymery obsahující hydroxypropylakrylát. Mezi ještě další dispergační činidla patří terpolymery kyselina maleinová/kyselina akrylová/vinylalkohol. Tyto materiály jsou také popsány v evropském patentu 193 360, včetně například terpolymeru kyselina akrylová/kyselina maleinová/vinylalkohol 45/45/10.

Jiným polymerním materiálem, který zde může být zahrnut, je polyethylen-glykol (PEG). PEG může vykazovat účinky dispergačního činidla stejně jako může působit jako činidlo uvolňující ušpinění a zabraňující jeho zpětnému ukládání. Typické molekulové hmotnosti pro tyto účely jsou od 500 do 100 000, s výhodou od 1000 do 50 000, výhodněji od 1500 do 10 000.

Mohou se používat také polyaspartátová a polyglutamátová dispergační činidla, zvláště ve spojení se zeolitovými stavebními složkami. Dispergační činidla, jako je polyaspartát, mají průměrnou molekulovou hmotnost s výhodou kolem 10 000.

Zjasňující činidla: Jakákoliv optická zjasňující činidla nebo jiná zjasňující nebo bělicí činidla známá z oblasti techniky mohou být v detergentních prostředcích podle vynálezu obsažena v množství typicky od 0,01 do 1,2 % hmotn. Komerční optická zjasňující činidla, která mohou být užitečná v předloženém vynálezu, lze dělit na podskupiny, mezi které patří, ale ne nutně s omezením na ně, deriváty stilbenu, pyrazolinu, kumarinu, karboxylové kyseliny, methincyaninů, dibenzothiofen-5,5-dioxidu, azolů, heterocyklů s 5- a 6-členným kruhem a další činidla. Příklady těchto zjas-

ňujících čindiel jsou popsány v "The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents", M. Zahradnik, publikováno John Wiley & Sons, New York 1982.

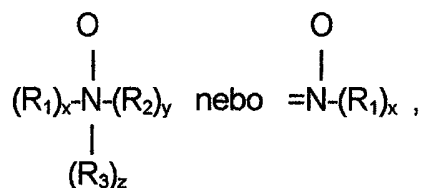
Mezi specifické příklady optických zjasňujících činidel, která jsou užitečná v předložených prostředcích, patří ty, které jsou uvedeny v USA patentu 4 790 856 Wixona, vydaném 13. prosince 1988. Tato zjasňující činidla zahrnují řadu zjasňujících činidel Phorwhite od Verona. Mezi další zjasňující činidla popsaná v tomto odkazu patří: Tinopal UNPA, Tinopal CBS a Tinopal 5BM dostupná od Ciba-Geigy, Artic White CC a Artic White CWD, 2-(4-styryl-fenyl)-2H-nafto[1,2-d]triazoly, 4,4'-bis(1,2,3-triazol-2-yl)-stilbeny, 4,4'-bis(styryl)bifenyly a aminokumariny. Mezi specifické příklady těchto zjasňujících činidel patří 4-methyl-7-diethyl-aminokumarin, 1,2-bis(benzimidazol-2-yl)ethylen, 1,3-difenyl-pyrazoliny, 2,5-bis(benzoxazol-2-yl)thiofen, 2-styryl-nafto[1,2-d]oxazol a 2-(stilben-4-yl)-2H-nafto[1,2-d]triazol. Viz také USA patent 3 646 015 Hamiltona, vydaný 29. února 1972.

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

Podrobněji - polyamin-N-oxidové polymery výhodné pro použití podle vynálezu obsahují jednotky obecného vzorce $R-A_x-P$, v němž P znamená polymerovatelnou jednotku, na kterou 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, herocyklickou 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 deriváty.

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-oxidů má $pK_a < 10$, s výhodou $pK_a < 7$, výhodněji $pK_a < 6$.

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

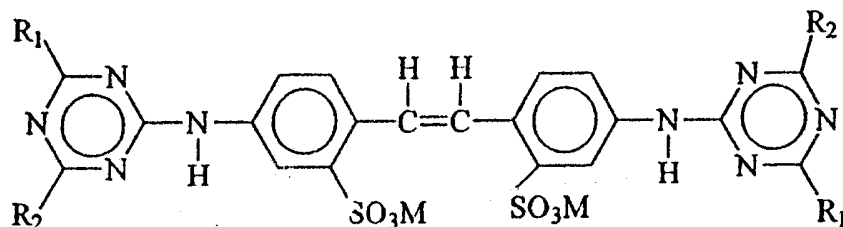
Nejvýhodnějším polyamin-N-oxidem užitečným v detergentních prostředcích podle vynálezu je poly(4-vinylpyridin-N-oxid), který má průměrnou molekulovou hmotnost 50 000 a poměr aminu k amin-N-oxidu je 1:4.

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

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

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

Hydrofilní optické zjasňující prostředky užitečné v předloženém vynálezu jsou sloučeniny obecného vzorce

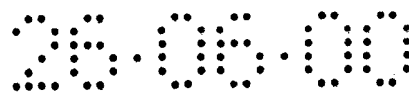


v němž R₁ znamená skupinu, která je vybrána z anilinové skupiny, N-2-bis-hydroxyethylu a NH-2-hydroxyethylu, R₂ znamená skupinu vybranou z N-2-bis-hydroxyethylu, N-2-hydroxyethyl-N-methylaminové, morfolinové a aminové skupiny a atomu chloru a M znamená kation tvořící sůl, jako je sodný a draselný.

Jestliže ve shora uvedeném vzorci R₁ znamená anilinovou skupinu, R₂ znamená N-2-bis-hydroxyethyl a M znamená kation, jako je sodný kation, 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 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 vzorci R₁ znamená anilinovou skupinu, R₂ znamená N-2-hydroxyethyl-N-2-methylaminovou skupinu a M znamená kation, jako je sodný kation, 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 vzorci R₁ znamená anilinovou skupinu, R₂ znamená morfolinovou skupinu a M znamená kation, jako je sodný, zjasňující činidlo

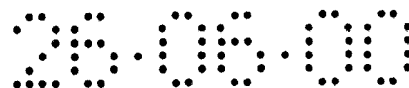


znamená sodnou sůl 4,4'-bis[(4-anilino-6-morfolino-1,3,5-triazin-2-yl)amino]-2,2'-stilbendisulfonové kyseliny. Toto zjasňující činidlo je komerčně prodáváno pod obchodním názvem Tinopal AMS-GX od Ciba-Geigy Corporation.

Specifická optická zjasňující činidla, která jsou vybrána pro použití podle předloženého vynálezu, poskytují zvláště účinná 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 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 ukládají na tyto látky. 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 prací 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.

Chelatační činidla: Granulované prostředky podle vynálezu mohou obsahovat popřípadě také jedno nebo více chelatačních činidel železa a/nebo manganu. Tato chelatační činidla mohou být vybrána ze skupiny sestávající z aminokarboxylátů, aminofosfonátů, polyfunkčně substituovaných aromatických chelatačních činidel a jejich směsí, všech, jak jsou popsány níže. Bez ohledu na teorii se předpokládá, že



příznivé účinky těchto materiálů spočívají zčásti v jejich vyjímečné schopnosti odstraňovat ionty železa a manganu z pracích roztoků tvorbou rozpustných chelátů.

Mezi aminokarboxyláty, užitečné jako chelatační činidla, patří ethylendiamintetraacetáty, N-hydroxyethylethylendiamintriacetáty, nitriltriacetáty, ethylendiamintetrapropionáty, triethyltetraminhexaacetáty, diethylentriaminpentaacetáty a ethanoldiglyciny, jejich soli s alkalickým kovem, amoniakem, jejich substituované amoniové soli a jejich směsi.

Pro použití v prostředcích podle vynálezu jako chelatační činidla jsou vhodné také aminofosfonáty, jestliže jsou dovolena alespoň malá množství celkového fosforu v detergentních prostředcích. Tato činidla zahrnují ethylendiamintetrakis(methylenfosfonáty), jako je Dequest. Tyto aminofosfonáty s výhodou neobsahují alkylovou nebo alkenylovou skupinu s více než 6 atomy uhlíku.

V prostředcích podle vynálezu jsou užitečná také polyfunkčně substituovaná aromatická chelatační činidla. Viz USA patent 3 812 044 Connora a spol., vydaný 21. května 1974. Výhodnými sloučeninami tohoto typu ve formě kyseliny jsou dihydroxydisulfobenzeny, jako je 1,2-dihydroxy-3,5-disulfobenzen.

Výhodným zde používaným biodegradovatelným chelatačním činidlem je ethylendiamin-disukcinát (EDDS), zvláště [S,S]-isomer, jak je popsán v USA patentu 4 704 233 Hartmana a Perkinse, 3. listopadu 1987.

Prostředky podle vynálezu mohou obsahovat také ve vodě rozpustné soli (nebo jejich kyselou formu) methylglycindiocetové kyseliny (MGDA) jako chelatační činidlo nebo jako stavební činidlo užitečné například pro nerozpustná stavební činidla, jako jsou zeolity, vrstvené křemičitany a podobné.

Jestliže se používají, pak tato chelatační činidla budou v granulovaných prostředcích podle vynálezu obvykle obsažena v množstvích od 0,1 do 15 % hmotn. z

hmotnosti granulovaných prostředků podle vynálezu. Výhodněji, jestliže se používají, tato chelatační činidla budou v prostředcích obsažena v množstvích od 0,1 do 3,0 % hmotn. z hmotnosti prostředku.

Potlačovatelé pění: Do prostředků podle předloženého vynálezu lze zahrnout sloučeniny pro snižování nebo potlačování tvorby pěny. Potlačení pěny může být zvláště důležité v tak zvaných "vysokokonzentrovaných čistících postupech", jak je popsáno v USA patentech 489 455 a 4 489 574, a u nejpokrokovějších praček evropského typu.

Jako potlačovatelé pění se mohou používat rozmanité materiály. Potlačovatelé pění jsou dobře známy odborníkům z oblasti techniky. Viz například Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, třetí vydání, díl 7, 430 až 447 (John Wiley & Sons, Inc., 1979). Jedna kategorie zvláště významných potlačovatelů pění zahrnuje monokarboxylové mastné kyseliny a jejich rozpustné soli. Viz USA patent 2 954 347 (Waye St. John), vydaný 27. září 1960. Monokarboxylové mastné kyseliny a jejich soli používané jako potlačovatelé pění mají typicky uhlovodíkové řetězce s 10 až 24 atomy uhlíku, s výhodou s 12 až 18 atomy uhlíku. Mezi vhodné soli patří soli alkalického kovu, jako jsou sodné, draselné a lithné soli, a amonné a alkanolamoniové soli.

Granulované prostředky podle vynálezu mohou obsahovat také povrchově neaktivní potlačovatele pění. Mezi ně patří například uhlovodíky s vysokou molekulovou hmotností, jako je parafin, estery mastné kyseliny (např. triglyceridy mastné kyseliny), estery jednomocných alkoholů s mastnými kyselinami, alifatické ketony s 18 až 40 atomy uhlíku (např. stearon) atd. Mezi další inhibitory pění patří N-alkylované aminotriaziny, jako jsou tri- až hexa-alkylmelaminy nebo di- až tetra-alkyldiaminchlorotriaziny vytvořené jako produkty reakce chloridu kyseliny kyanurové se dvěma nebo třemi moly primárního nebo sekundárního aminu s 1 až 24 atomy uhlíku, propylenoxid, monostearylfosfáty, jako je fosfátový ester monostearylalkoholu a soli monostearylfosfátů s alkalickým kovem (např. K, Na a Li), a fosfátové estery.

Uhlovodíky, jako je parafin a halogenparafin, se mohou používat v kapalném formě. Kapalně uhlovodíky mohou být kapalně při teplotě místnosti a atmosferickém tlaku a budou tát v rozmezí od $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ s minimální teplotou varu ne menší než $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ (atmosferický tlak). Je také známo, že se používají voskové uhlovodíky, s výhodou s teplotou tání pod $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. 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 čínidlech 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 adsorbován nebo napojen na oxid křemičitý. Potlačovatele 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 potlačovatele pění tohoto typu jsou popsány v USA patentu 3 455 839, který se týká prostředků a způsobů 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. Čínidla silikonového typu jako odpěňující čínidla 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 $1,5 \cdot 10^{-3} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ při 25 °C,

ii) od 5 do 50 dílů na 100 dílů hmotn. siloxanové pryskyřice ad i) složené z $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ a jednotek 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 polyethylenglykolů nebo kopolymerů 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 kapalné prací detergentní prostředky s regulovaným pěním 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 pění, který obsahuje 1) nevodnou emulzi primárního protipěnívého 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) za vzniku silanolátů, 2) alespoň jedno neiontové silikonové povrchově aktivní činidlo a 3) polyethylenglykol nebo kopolymer polyethylen/polypropylenglykolu 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 Hu-bera 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. Polyethylenglykolu s polyethylen/polypropylenovými kopolymery podle vynálezu mají rozpustnost ve vodě za teploty místnosti větší než 2 % hmotn., s výhodou větší než 5 % hmotn.

Výhodným rozpouštědlem podle vynálezu je polyethylenglykol s průměrnou molekulovou hmotností menší než 1000, výhodněji mezi 100 a 800, nejvýhodněji mezi 200 a 400, a kopolymer polyethylenglykolu s polypropylenglykolem, s výhodou PPG 200/PEG 300. Výhodný je hmotnostní poměr polyethylenglykolu ke kopolymeru polyethylenglykolu s polypropylenglykolem mezi 1:1 a 1:10, nejvýhodněji mezi 1:3 a 1:6.

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

Další činidla potlačující pění užitečná podle vynálezu obsahují sekundární alkoholy (např. 2-alkyl-alkanol) a směsi těchto alkoholů se silikonovými oleji, jako jsou silikony popsány 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-butyl-oktanol, který je dostupný od Condea pod obchodní značkou Isofol 12. Směsi sekundárních alkoholů jsou dostupné pod obchodní značkou Isalchem 123 od firmy Eni-chem. Směsný potlačovatel pění typicky obsahuje směs alkoholu a silikonu v hmotnostním poměru 1:5 až 5:1.

U jakéhokoliv detergentního prostředku použitého pro praní 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 pěníní". "Množstvím, které potlačuje pěníní," se rozumí to, že výrobce prostředku vybere takové množství činidla regulujícího pěníní, které dostatečně reguluje pěníní, takže se vyrobí nízkopěnící granulovaný detergentní prostředek pro použití v automatických pračkách.

Prostředky podle vynálezu budou obecně obsahovat od 0 do 10 % hmotn. potlačovatele pěníní. Jestliže se používají jako potlačovatele pěníní, 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. potlačovatelů pěníní typu mastného monokarboxylátu. Potlačovatelé pěníní typu silikonu se typicky používají v množstvích až 2,0 % hmotn. z hmotnosti detergentního prostředku, i když se mohou používat vyšší množství. Tento horní limit je praktický vzhledem k udržení minimální ceny a k efektivitě nižších množství pro účinnou regulaci pěníní. S výhodou se používá od 0,01 do 1 % hmotn. silikonového potlačovatele pěníní, 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. Monostearylfosfátová činidla potlačující pěníní se obecně používají v množstvích od 0,1 do 2 % hmotn. z hmotnosti prostředku. Potlačovatelé pěníní uhlovodíkového typu se typicky používají v množstvích od 0,01 do 5,0 % hmotn., i když se mohou používat vyšší množství. Potlačovatelé pěníní typu alkoholů se typicky používají v množství 0,2 až 3 % hmotn. z hmotnosti konečných prostředků.

Alkoxylované polykarboxyláty: Alkoxylované polykarboxyláty, jako jsou ty, které se vyrábějí z polyakrylátů, jsou užitečné podle vynálezu pro dosažení dalšího odstraňování mastnoty. Tyto materiály jsou popsány ve spisu WO 91/08281 a PCT 90/01815 na str. 4 a dalších; tyto spisy jsou zde zahrnuty jako odkaz. Chemicky tyto materiály obsahují polyakrylát s jedním postranním ethoxyřetězcem na každých 7 až 8 akrylátových jednotek. Postranní řetězce mají obecný vzorec $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, kde m znamená číslo 2 až 3 a n znamená číslo 6 až 12. Postranní řetězce jsou

esterem navázány na polyakrylátový "základní skelet", aby se dosáhla struktura typu "hřebenového" polymeru. Molekulová hmotnost může být velmi rozdílná, ale typicky je v rozmezí od 2000 do 50 000. Tyto alkoxylované polykarboxyláty mohou být v prostředcích podle vynálezu obsaženy v množství od 0,05 do 10 % hmotn.

Avivážní činidla látek: V předložených prostředcích se mohou používat různá avivážní prací činidla, zvláště velmi jemné smektitové hlinky z USA patentu 4 062 647 Storma a Nischleho, vydaného 13. prosince 1977, a rovněž další změkčovací hlinky známé v oblasti techniky, typicky v množstvích od 0,5 do 10 % hmotn., aby se dosáhly účinky změkčování souběžně s vyčištěním látek. Hlinková avivážní činidla se mohou používat v kombinaci s aminovými a kationtovými avivážními činidly, jak jsou popsána například v USA patentu 4 375 416 Crispeho a spol., 1. března 1983, a USA patentu 4 291 071 Harrise a spol., vydaném 22. září 1981.

Parfémy: Parfémy a parfémové složky užitečné v předložených prostředcích a způsobech zahrnují rozmanité přírodní a syntetické chemické složky včetně, ale bez omezení na ně, aldehydů, ketonů, esterů a podobných. Patří sem také různé přírodní extrakty a esence, které mohou obsahovat komplexní směsi složek, jako je pomerančový olej, citronový olej, růžový extrakt, levandule, pižmo, pačuli, balzámová esence, olej sandalového dřeva, borovicový olej, cedr a podobně. Konečné parfémy mohou obsahovat mimořádně složité směsi těchto složek. Konečné parfémy jsou v prostředku obsaženy typicky v množství od 0,01 do 2 % hmotn. z hmotnosti detergentního prostředku a jednotlivé parfémové složky mohou být v konečném parfému obsaženy v množství od 0,0001 do 90 % hmotn. z hmotnosti konečného parfémového prostředku.

Mezi neomezuující příklady parfémových složek užitečných podle vynálezu patří: 7-acetyl-1,2,3,4,5,6,7,8-oktahydro-1,1,6,7-tetramethylnaftalen, methyljonon, γ -methyljonon, methylcedrylon, methyldihydrojasmonát, methyl-1,6,10-trimethyl-2,5,9-cyklodekatrien-1-yl-keton, 7-acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetralin, 4-acetyl-6-terc.butyl-1,1-dimethylindan, para-hydroxyfenylbutanon, benzofenon, methyl-beta-naftyl-

keton, 6-acetyl-1,1,2,3,3,5-hexamethylindan, 5-acetyl-3-isopropyl-1,1,2,6-tetramethylindan, 1-dodekanal, 4-(4-hydroxy-4-methylpentyl-3-cyklohexen-1-karboxaldehyd, 7-hydroxy-3,7-dimethyloktanal, 10-undecen-1-al, isohexenyl-cyklohexyl-karboxaldehyd, formyl-tricyklodekan, kondenzační produkty hydroxycitronellalu a methylanthranylátu, kondenzační produkty hydroxycitronellalu a indolu, kondenzační produkty fenylacetaldehydu a indolu, 2-methyl-3-(para-terc.butylfenyl)-propionaldehyd, ethylvanilin, heliotropin, hexylskořicový aldehyd, amylskořicový aldehyd, 2-methyl-2-(para-iso-propylfenyl)-propionaldehyd, kumarin, γ -dekalakton, cyklopentadekanolid, lakton 16-hydroxy-9-hexadecenové kyseliny, 1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyklopenta- γ -2-benzopyran, methylether beta-naftolu, ambroxan, dodekahydro-3a,6,6,9a-tetramethylnafto[2,1b]furan, cedrol, 5-(2,2,3-trimethylcyklopent-3-enyl)-3-methylpentan-2-ol, 2-ethyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyklopenten-1-yl)-2-buten-1-ol, karyofylenový alkohol, tricyklodecenyl-propionát, tricyklodecenyl-acetát, benzylsalicylát, cedrylacetát a para-(terc.butyl)cyklohexylacetát.

Zvláště výhodné parfémové materiály jsou ty materiály, které poskytují největší zlepšení vůně prostředků konečného produktu obsahujícího celulasu. Mezi tyto parfémy patří, ale bez omezení na ně: hexyl-skořicový aldehyd, 2-methyl-3-(para-terc.butylfenyl)-propionaldehyd, 7-acetyl-1,2,3,4,5,6,7,8-oktahydro-1,1,6,7-tetramethylnaftalen, benzylsalicylát, 7-acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetralin, para-terc.butylcyklohexylacetát, methyl-dihydrojasmonát, beta-naftolmethylether, methyl-beta-naftyl-ke-ton, 2-methyl-2-(para-iso-propylfenyl)-propionaldehyd, 1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyklopenta- γ -2-benzopyran, dodekahydro-3a,6,6,9a-tetramethylnafto[2,1b]furan, anisaldehyd, kumarin, cedrol, vanilin, cyklopentadekanolid, tricyklodecenyl-acetát a tricyklodecenyl-propionát.

Mezi další parfémové materiály patří esenciální oleje, pryskyřičné materiály a pryskyřice z rozmanitých zdrojů, mezi něž patří, ale bez omezení na ně: balsam Peru, pryskyřičný materiál Olibanum, styrax, labdanová pryskyřice, muškát, kassiový olej, benzoínová pryskyřice, koriandr a lavandin. Mezi ještě další parfémové chemikálie patří fenylethylalkohol, terpineol, linalol, linalylacetát, geraniol, nerol, 2-(1,1-di-

methylethyl)-cyklohexanolacetát, benzylacetát a eugenol. V konečných parfémových prostředcích se mohou používat nosiče, jako je diethylftalát.

Jiné složky: Do prostředků podle vynálezu se mohou přidávat rozmanité jiné složky používané v granulovaných prostředcích, mezi něž patří jiné účinné složky, nosiče, hydrotropy, činidla napomáhající zpracování, barviva nebo pigmenty atd. Jestliže je žádoucí vysoké pění, mohou se do prostředků zahrnout činidla podporující pění, jako jsou alkanolamidy s 10 až 16 atomy uhlíku, typicky v množství 1 až 10 % hmotn. Monoethanol- a diethanol-amidy s 10 až 14 atomy uhlíku ilustrují typickou skupinu těchto činidel podporujících pění. Výhodné je také použití činidel podporujících pění s přísadou vysokopěnících povrchově aktivních činidel, jako jsou shora uvedené aminoxidy, betainy a sultainy. Jestliže je to žádoucí, mohou se přidat ve vodě rozpustné hořečnaté a/nebo vápenaté soli, jako je $MgCl_2$, $MgSO_4$, $CaCl_2$, $CaSO_4$ a podobné, typicky v množství 0,1 až 2 % hmotn., aby se dosáhlo dalšího pění a aby se zlepšilo odstraňování mastnot.

Různé čisticí složky používané v předložených prostředcích se mohou dále stabilizovat absorbováním těchto složek na porézním hydrofóbním substrátu a následujícím potažením tohoto substrátu hydrofóbním potahem. Čisticí složka se s výhodou před absorbováním na porézním substrátu smíchá s povrchově aktivním činidlem. Při použití se čisticí složka uvolňuje ze substrátu do vodného pracího roztoku, kde provádí svoji zamýšlenou čisticí funkci.

Pro podrobnější ilustrování tohoto způsobu - porézní hydrofóbní oxid křemičitý (obchodní značka Sipemat D10, DeGussa) se smíchá s roztokem proteolytického enzymu obsahujícího 3 až 5 % hmotn. ethoxylovaného (EO 7) alkoholového s 13 až 15 atomy uhlíku neiontového povrchově aktivního činidla. Roztok enzym/ /povrchově aktivní činidlo představuje typicky 2,5násobek hmotnosti oxidu křemičitého. Výsledný prášek se disperguje za míchání v silikonovém oleji (používají se silikonové oleje s rozmanitými viskozitami v rozmezí od 500 do 12 000). Výsledná disperze silikonového oleje se emulguje nebo se jinak přidá k matici konečného detergentního

čínidla. Tím se mohou takové složky, jako jsou shora uvedené enzymy, bělicí čínidla, bělicí aktivátory, bělicí katalyzátory, fotoaktivátory, barviva, fluorescenční čínidla, kondicionery látek a hydrolyzovatelná povrchově aktivní čínidla "chránit" pro používání v granulovaných prostředcích.

Granulované prostředky podle vynálezu budou s výhodou připravovány tak, aby během používání ve vodných čistících operacích bylo pH prací vody mezi 6,5 a 11, s výhodou mezi 7,5 a 10,5. Kapalné výrobky pro mytí nádobí mají pH s výhodou mezi 6,8 a 9,0. Prací výrobky mají pH typicky 9 až 11. Mezi způsoby regulování pH při doporučených používaných množstvích patří použití pufrů, alkalií, kyselin atd. Tyto způsoby jsou dobře známy odborníkům z oblasti techniky.

Formy prostředků: Prostředky znamenají zvláště tak zvané koncentrované granulované detergentní prostředky přizpůsobené pro přidávání do automatické pračky dodávacím zařízením umístěným v bubnu pračky s náplní ušpiněných látek.

Střední velikost částic složek granulovaných prostředků podle vynálezu by měla být s výhodou taková, že ne více než 5 % částic je větších než v průměru 1,7 mm a ne méně než 5 % částic je menších než v průměru 0,15 mm.

Pojem střední velikost částic je zde definován tak, že se vypočte prosetím vzorku prostředku na různý počet frakcí (typicky 5 frakcí) řadou Tylerových sít. Takto získané hmotnostní frakce se vynesou proti velikost otvorů sít. Střední velikost částic je dána velikostí otvorů, skrz které by prošlo 50 % hmotn. vzorku.

Objemová hustota granulovaných prostředků podle předloženého vynálezu by měla být typicky alespoň 600 g/litr, výhodněji od 650 g/l do 1200 g/l. Objemová hustota se měří pomocí zařízení sestávajícího z jednoduché nálevky a kelímku, z konické nálevky upevněné k podstatě s výpustným kohoutem na nejspodnějším konci, který umožňuje, aby se obsah nálevky vyprázdnil do axiálně postaveného válcovitého kelímku, který je uložen pod nálevkou. Nálevka je vysoká 130 mm a má

vnitřní průměry 130 mm a 40 mm na horním a dolním konci. Je upevněna tak, aby dolní konec byl 140 mm nad horním povrchem podstavy. Kelímek má celkovou výšku 90 mm, vnitřní výšku 87 mm a vnitřní průměr 84 mm. Jeho nominální objem je 500 ml.

Při provedení měření se nálevka naplní práškem nasypáním rukou, výpustný ventil se otevře a práškem se naplní kelímek. Naplněný kelímek se odstraní a nadbytek prášku se z kelímku odstraní rovným ostrým zařízením, např. nožem, přes horní konec kelímku. Naplní kelímek se pak odváží a získaná hmotnost prášku se zdvojnásobí, aby se získala objemová hustota udávaná v g/litr. Měření se podle potřeby zopakuje.

Větvené povrchově aktivní aglomerované částice se středním řetězcem: Větvený povrchově aktivní systém se středním řetězcem podle vynálezu je s výhodou přítomen v granulovaných prostředcích ve formě větvených povrchově aktivních aglomerovaných částic se středním řetězcem, které mohou existovat ve formě vloček, kousků, oblázků, hrudek, pásků, ale s výhodou ve formě granulí. Nejvýhodnějším způsobem výroby částic je aglomerování prášků (např. hlinitokřemičitanu, uhličitanu) s vysokoúčinnými větvenými povrchově aktivními pastami se středním řetězcem a regulace velikosti částic výsledných aglomerátů v daných mezích. Tento způsob zahrnuje smíchání účinného množství prášku s vysokoúčinnými větvenými povrchově aktivními pastami se středním řetězcem v jednom nebo více aglomerátorech, jako je pánvový aglomerátor, mixer se Z-lopátkami nebo výhodněji řadový mixer, jako jsou ty, které jsou vyráběny firmou Schugi (Holandsko) BV, 29 Chroomstraat 8211 AS, Lelystad, Holandsko, a Gebruder Lodige Maschinenbau GmbH, D-4790 Paderborn 1, Elsenerstrasse 7-9, Postfach 2050, Německo. Nejvýhodněji se používá mixer s vysokým stříhem, jako je Lodige CB (obchodní název).

Typicky se používá vysokoúčinná větvená povrchově aktivní pasta se středním řetězcem obsahující 50 až 95 %, s výhodou 70 až 85 % hmotn. větveného povrchově aktivního činidla se středním řetězcem. Tato pasta se může načerpat do aglomerátoru za takové teploty, která je dost vysoká k tomu, aby se udržela čerpatelná viskozita,

ale dost nízká na to, aby se zabránilo degradaci použitých aniontových povrchově aktivních činidel. Typickou pracovní teplotou pro pastu je 50 až 80 °C.

Způsob praní: Způsoby praní v automatické pračce typicky zahrnují ošetření ušpiněného prádla vodným pracím roztokem v automatické pračce, v němž je rozpuštěno nebo dispergováno účinné množství granulovaného prostředku podle vynálezu. Účinným množstvím granulovaného prostředku se rozumí 40 g až 300 g produktu rozpuštěného nebo dispergovaného v pracím roztoku o objemu 5 až 65 litrů, což jsou typické dávky produktu a objemy pracího roztoku obecně používané při konvenčních způsobech praní v automatických pračkách.

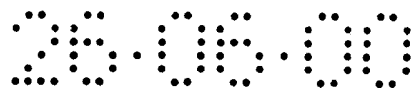
Jak bylo uvedeno, větvená povrchově aktivní činidla se středním řetězcem se používají podle vynálezu v granulovaných prostředcích s výhodou v kombinaci s jinými čistícími povrchově aktivními činidly v množstvích, která jsou účinná pro dosažení alespoň přímého zlepšení provedení čištění. V souvislosti s prostředkem pro praní látek se tak "používaná množství" mohou měnit nejen podle typu a intenzity ušpinění a skvrn, ale také podle teploty prací vody, objemu prací vody a typu automatické pračky.

Například u vrchního plnění automatických amerických praček s vertikální osou se v prací lázni používá 45 až 83 litrů vody, prací cyklus je 10 až 14 minut a teplota prací vody je 10 až 50 °C. Je výhodné, aby v prací vodě bylo obsaženo od 2 ppm do 625 ppm, s výhodou od 2 ppm do 550 ppm, výhodněji od 10 do 235 ppm větveného povrchově aktivního činidla se středním řetězcem. Na základě používaných dávek od 50 do 150 ml na prací náplň to znamená, převedeno na koncentraci produktu (hmotn.) od 0,1 do 40, s výhodou od 0,1 do 35, výhodněji od 0,5 do 15 % hmotn. větveného povrchově aktivního činidla se středním řetězcem u vysokoúčinných kapalných pracích detergentů. Na základě používaných dávek od 30 g do 950 g na prací náplň u hustých ("kompaktních") granulovaných detergentů (hustota na 650 g/l) to znamená koncentraci produktu od 0,1 do 50, s výhodou od 0,1 do 35 a výhodněji od 0,5 do 15 % hmotn. větveného povrchově aktivního činidla se

středním řetězcem. Na základě používaných dávek od 80 g do 100 g na náplň u granulí vysušených rozprašováním (tj. "nabobtnalých", hustota pod 650 g/l), to znamená, převedeno na koncentraci přidávaného produktu množství od 0,07 do 35, s výhodou od 0,07 do 25 a výhodněji od 0,35 do 11 % hmotn. větveného povrchově aktivního činidla se středním řetězcem.

Například u evropských praček s čelním plněním s horizontální osou při používání 8 až 15 litrů vody v prací lázni je prací cyklus 10 až 60 minut a teplota prací vody je 30 až 95 °C. Je výhodné, aby v prací vodě bylo obsaženo od 3 ppm do 14 000 ppm, s výhodou od 3 ppm do 10 000 ppm, výhodněji od 15 do 4200 ppm větveného povrchově aktivního činidla se středním řetězcem. Na základě používaných dávek od 45 do 270 ml na prací náplň to znamená, převedeno na koncentraci přidávaného produktu (hmotn.), od 0,1 do 50, s výhodou od 0,1 do 35, výhodněji od 0,5 do 15 % hmotn. větveného povrchově aktivního činidla se středním řetězcem u vysokoúčinných kapalných pracích detergentů. Na základě používaných dávek od 40 g do 210 g na prací náplň u hustých ("kompaktních") granulovaných detergentů (hustota na 650 g/l) to znamená koncentraci přidávaného produktu od 0,12 do 53, s výhodou od 0,12 do 46 a výhodněji od 0,6 do 20 % hmotn. větveného povrchově aktivního činidla se středním řetězcem. Na základě používaných dávek od 140 g do 400 g na náplň u granulí vysušených rozprašováním (tj. "nabobtnalých", hustota pod 650 g/l), to znamená, převedeno na koncentraci přidávaného produktu, množství od 0,03 do 34, s výhodou od 0,03 do 24 a výhodněji od 0,15 do 10 % hmotn. větveného povrchově aktivního činidla se středním řetězcem.

Například u japonských praček s horním plněním s vertikální osou při používání 26 až 52 litrů vody v prací lázni je prací cyklus 8 až 15 minut a teplota prací vody je 5 až 25 °C. Je výhodné, aby v prací vodě bylo obsaženo od 0,67 ppm do 270 ppm, s výhodou od 0,67 ppm do 236 ppm, výhodněji od 3,4 do 100 ppm větveného povrchově aktivního činidla se středním řetězcem. Na základě používaných dávek od 20 do 30 ml na prací náplň to znamená, převedeno na koncentraci přidávaného produktu (hmotn.), od 0,1 do 40, s výhodou od 0,1 do 35, výhodněji od 0,5 do 15 %



hmotn. větveného povrchově aktivního činidla se středním řetězcem u vysokoúčinných kapalných pracích detergentů. Na základě používaných dávek od 18 g do 35 g na prací náplň u hustých ("kompaktních") granulovaných detergentů (hustota na 650 g/l) to znamená pro koncentraci přidávaného produktu od 0,1 do 50, s výhodou od 0,1 do 35 a výhodněji od 0,5 do 15 % hmotn. větveného povrchově aktivního činidla se středním řetězcem. Na základě používaných dávek od 30 g do 40 g na náplň u granulí vysušených rozprašováním (tj. "nabobtnalých", hustota pod 650 g/l), to znamená, převedeno na koncentraci přidávaného produktu, množství od 0,06 do 44, s výhodou od 0,06 do 30 a výhodněji od 0,3 do 13 % hmotn. větveného povrchově aktivního činidla se středním řetězcem.

Jak lze z předchozího vidět, množství větveného povrchově aktivního činidla se středním řetězcem v pračce v souvislosti s praním může být různé a závisí na zvycích a praxi uživatele, na typu pračky a na podobných faktorech. V této souvislosti je jednou z dosud nedoceněných výhod větvených povrchově aktivních činidel se středním řetězcem jejich schopnost poskytovat alespoň přímá zlepšení provedení u spektra ušpinění a skvrn, i když se používají v relativně malých množstvích při srovnání s jinými povrchově aktivními čidly (obecně aniontovými nebo aniontovými/neiontovými směsmi) v konečných prostředcích.

Ve výhodném použití je při způsobu praní používáno dodávací zařízení. Toto dodávací zařízení se naplní granulovaným produktem a používá se pro zavedení produktu přímo do bubnu pračky před započítáním pracího cyklu. Jeho objemová kapacita by měla být taková, aby byla schopna obsahovat dostatečné množství granulovaného produktu, které se normálně používá při způsobu praní.

Jakmile je jednou pračka naplněna prádlem, umístí se do bubnu dodávací zařízení obsahující granulovaný produkt. Při započítání pracího cyklu se prací voda zavede do bubnu a buben se začne automaticky otáčet. Návrh dodávacího zařízení by měl být takový, aby umožňoval obsahovat suchý granulovaný produkt, ale aby

potom umožňoval uvolňovanie tohoto produktu během pracího cyklu jako odpovědi na míchání, jak se buben otáčí, a také jako důsledek jeho kontaktu s prací vodou.

Aby se umožnilo uvolnění granulovaného produktu během praní, toto zařízení může mít četné otvory, kterými produkt prochází. Nebo může být zařízení vyrobeno z materiálu, který je propustný pro kapalinu, ale není propustný pro granulovaný produkt, což umožňuje uvolňování rozpuštěného produktu. S výhodou se granulovaný produkt bude rychle uvolňovat na počátku pracího cyklu, čímž se dosáhne přechodných lokalizovaných vysokých koncentrací produktu v bubnu pračky v tomto stavu pracího cyklu.

Výhodné dodávací zařízení je znovu použitelné a je navrženo tak, aby se integrita nádoby uchovávala jak v suchém stavu tak během pracího cyklu. Zvláště výhodná dodávací zařízení pro použití v prostředku podle vynálezu byla popsána v následujících patentech: britský spis B-2 157 717, britský spis B-2 157 718, evropská patentová přihláška A-0 201 376, evropská patentová přihláška A-0 288 345 a evropská patentová přihláška A-0 288 346. Také článek J. Blanda, publikovaný v *Manufacturing Chemist listopad 1989*, 41 až 46, popisuje zvláště výhodná dodávací zařízení pro použití u granulovaných produktů, které jsou obvykle známy jako "granule". Jiné výhodné dodávací zařízení pro použití u prostředků podle tohoto vynálezu, je popsáno v PCT patentové přihlášce č. WO94/11562.

Zvláště výhodná dodávací zařízení jsou popsána ve spisech evropských patentových přihlášek č. 0 343 069 a 0 343 070. Poslední přihláška popisuje zařízení, které obsahuje flexibilní folii ve formě sáčku od nosného kruhu definujícího otvor, tento otvor je přizpůsoben tomu, aby sáček přijal dostatečné množství produktu pro jeden prací cyklus pracího procesu. Část pracího media vteče otvorem do sáčku, rozpustí produkt a roztok pak vytéká otvorem do pracího media. Nosný kroužek je upraven tak, že obsahuje maskující uspořádání, které zabrání odcházení, smáčeného, nerozpuštěného produktu, toto uspořádání typicky obsahuje radiálně se

protahující stěny od střední části v uvedené kolečkové konfiguraci nebo podobnou strukturu, ve které mají stěny helikální formu.

Dodávacím zařízením může být také flexibilní nádoba, jako je sáček nebo pytlík. Tento sáček může mít vláknitou konstrukci potaženou ochranným materiálem nepropustným pro vodu, takže si uchovává svůj obsah, jak je popsáno v evropské publikované patentové přihlášce č. 0 018 678. Může být tvořen také syntetickým polymerním materiálem, který je nerozpustný ve vodě a který má zatavený konec nebo uzávěr navržený tak, aby ve vodném prostředí prasknul, jak je popsáno v evropských publikovaných patentových přihláškách č. 0 011 500, 0 011 501, 0 011 502 a 0 011 968. Vhodná forma vodou poškoditelného uzávěru obsahuje adhezivní činidlo rozpustné ve vodě, které je uloženo podél jedné strany a uzavírající tuto jednu stranu sáčku tvořeného polymerním filmem nerozpustným ve vodě, jako je polyethylen nebo polypropylen.

Balení prostředků: Komerčně vyráběné granulované prostředky se mohou balit do jakékoliv vhodné nádoby včetně těch, které jsou zkonstruovány z papíru, lepenky, plastických materiálů a jakýchkoliv vhodných laminátů. Výhodná balení jsou popsána v evropské přihlášce č. 94 921 505.7

Příklady provedení vynálezu

V následujících příkladech mají zkratky různých složek používané v prostředcích následující významy:

LAS:	lineární alkylbenzensulfonát sodný
MBAS _x *	větvený primární alkyl(s celkovým počtem atomů uhlíku x)sulfát se středním řetězcem
MBAE _x S _z *	ethoxylát (průměrné EO = x) větveného primárního alkyl(s průměrným celkovým počtem atomů uhlíku z)sulfátu se středním řetězcem ve formě sodné soli

- MBAE_x* ethoxylát (průměrné EO = 6) větveného primárního alkylo(s průměrným celkovým počtem atomů uhlíku x)sulfátu se středním řetězcem
- kyselina citronová: bezvodá kyselina citronová
- CxyFA: mastná kyselina s 1x až 1y atomy uhlíku
- CxyWz: větvený primární alkohol s 1x až 1y atomy uhlíku kondenzovaný s průměrně z moly ethylenoxidu
- uhličitan: bezvodý uhličitan sodný s částicemi o velikosti mezi 200 μm a 900 μm
- citrát: dihydrát citrátu sodného o aktivitě 86,4 % s distribucí velikosti částic mezi 425 μm a 850 μm
- TFAA: alkyl(se 16 až 18 atomy uhlíku)N-methyl-glukamid
- mastná kyselina (C12/14): mastná kyselina s 12 až 14 atomy uhlíku
- mastná kyselina (TPK): mastná kyselina palmového jádra
- mastná kyselina (RPS): mastná kyselina řepkového oleje
- borax: dekahydrát tetraboritanu sodného
- PAA: polyakrylová kyselina (mol. hmotn. 4500)
- PEG: polyethylenglykol (mol. hmotn. 4600)
- MES: alkylmethylestersulfonát
- SAS: sekundární alkylsulfát
- NaPS: sodná sůl parafinsulfonátu
- C45AS: sodná sůl lineárního alkylsulfátu se 14 až 15 atomy uhlíku
- CxyAS: alkyl(s 1x až 1y atomy uhlíku)sulfát sodný (nebo jiná jeho sůl, jestliže je to uvedeno)
- CxyEzS: alkylsulfát sodný s 1x až 1y atomy uhlíku kondenzovaný se z moly ethylenoxidu (nebo jiná jeho sůl, jestliže je to uvedeno)
- CxyEz: větvený primární alkohol s 1x až 1y atomy uhlíku kondenzovaný se z moly ethylenoxidu
- AQA viz QAS: $R_2.N^+(CH_3)_x((C_2H_4O)_y)H_z$ s R_2 znamenajícím 8 až 18 atomů uhlíku, $x+z$ znamená číslo 3, x znamená číslo 0 až 3, z znamená číslo 0 až 3 a y znamená číslo 1 až 15
- STPP: bezvodý trifosforečnan sodný

- zeolit A: hydratovaný hlinitokřemičitan sodný vzorce $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2\text{SiO}_2)_{12}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ s primární velikostí částic v rozmezí od 0,1 do 10 μm
- NASKS-6: krystalický vrstvený křemičitan vzorce $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
- uhličitan: bezvodý uhličitan sodný s částicemi o velikosti mezi 200 μm a 900 μm
- hydrogenuhličitan: bezvodý hydrogenuhličitan sodný s velikostí částic mezi 400 μm a 1200 μm
- křemičitan: amorfni křemičitan sodný (poměr $\text{SiO}_2\text{:Na}_2\text{O}$ je 2,0)
- síran: bezvodý síran sodný
- PAE: ethoxylovaný tetraethylenpentamin
- PIA: ethoxylovaný polyethylenimin
- PAEC: methylovou skupinou kvarternizovaný ethoxylovaný dihexylentriamin
- MA/AA: kopolymer kyseliny maleinové/akrylové v poměru 1:4 s průměrnou molekulovou hmotností 70 000
- CMC: sodná sůl karboxymethylcelulosy
- proteasa: proteolytický enzym o aktivitě 4 KNPU/g prodáváný Novo Industries A/S pod obchodním názvem Savinase
- celulasa: celulytický enzym o aktivitě 1000 CEVU/g prodáváný Novo Industries A/S pod obchodním názvem Carezyme
- amylasa: amylolytický enzym o aktivitě 60 KNU/g prodáváný Novo industries A/S pod obchodním názvem Termamyl 60T
- liapsa: lipolytický enzym o aktivitě 100 kLU/g prodáváný Novo Industries A/S pod obchodním názvem Lipolase
- PB1: bezvodý perboritan sodný vzorce $\text{NaBO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}_2$ jako bělicí činidlo
- peruhličitan: bezvodý peruhličitan sodný vzorce $2\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$
- NaDCC: dichlorisokyanurát sodný
- NOBS: nonanoyloxybenzensulfonát ve formě sodné soli
- TAED: tetraacetylethylendiamin
- DTPMP: diethylentriaminpenta(methylen)fosfonát prodáváný firmou Monsanto pod obchodním názvem Dequest 2060
- fotoaktivované bělicí činidlo: sulfonovaný ftalocyanin zinku uzavřený v tobolce

z rozpustného polymeru dextrinu

zjasňující činidlo 1: dvojsodná sůl 4,4'-bis(2-sulfostyryl)bifenyly

zjasňující činidlo 2: dvojsodná sůl 4,4'-bis(4-anilino-6-morfolino-1,3,5-triazin-2-yl)amino)stilben-2:2'-disulfonátu

HEDP: 1,1-hydroxyethandifosfonová kyselina

SRP1: sulfobenzoylovou skupinou za konci uzavřené estery s oxyethylenoxy a tereftaloylovým základním skeletem

SRP2: sulfonovaný ethoxylovaný tereftalátový polymer

SRP3: ethoxylovaný tereftalátový polymer uzavřený na konci methylem

silikonové protipěnicí činidlo: polydimethylsiloxanový regulátor pění se siloxan-oxyalkylenovým kopolymerem jako dispergačním činidlem s poměrem prvního ke druhému od 10:1 do 100:1

DTPA: diethylentriaminpentaocetová kyselina

* Lineární obsah těchto příkladných povrchově aktivních směsí je menší než asi 5 % hmotn., pokud množství není specifikováno v specifickém příkladu, z hmotnosti povrchově aktivní směsi.

V následujících příkladech jsou všechna množství uváděna jako % hmotnostní z hmotnosti prostředku. Následující příklady jsou ilustrací předloženého vynálezu, ale nejsou míněna jako jeho omezení nebo definující jeho rozsah. Všechny díly, procenta a poměry používané v tomto vynálezu jsou uváděny jako hmotnostní procenta, pokud není jinak uvedeno.

Příklad VIII

Podle vynálezu byly vyrobeny následující prací detergentní prostředky A až F:

	A	B	C	D	E	F
MBAS _{14,4}	8,0	4,0	4,0	8,0	4,0	4,0
C45AS	-	4,0	2,8	-	4,0	2,8
LAS	-	-	1,2	-	-	1,2
C25E3	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4
AQA	0,4	0,5	0,6	0,8	0,8	0,8
Zeolit A	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
uhličitan	13,0	13,0	13,0	27,0	27,0	27,0
křemičitan	1,4	1,4	1,4	3,0	3,0	3,0
síran	26,1	26,1	26,1	26,1	26,1	26,1
PB4	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
TAED	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
DTPMP	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
HEDP	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
proteasa	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
amylasa	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
MA/AA	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
CMC	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
fotoaktivo- vané bělící čínidlo (ppm)	15	15	15	15	15	15
zesvětlující čínidlo 1	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
parfém	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
silikonové protipěnicí čínidlo	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
směsné a mino- ritní složky	----- doplnit do 100 % hmotn. -----					

hustota v g/l	850	850	850	850	850	850
---------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Příklad IX

Podle vynálezu byly vyrobeny následující prací detergentní prostředky G až K:

	G	H	I	J	K
MBAS14,4	22	16,5	11	1-5,5	10-25
jakákoliv kombinace					
C45AS					
C45E1S					
LAS					
C16SAS					
C14-17 NaPS					
C14-18 MES					
MBAE2S14,3	0	1-5,5	11	16,5	0-5
AQA	0-2	0-2	0-2	0-2	0-4
C23E6,5 nebo					
C45E7	1,5	1,5	1,5	1,5	0-4
Zeolit A	27,8	27,8	27,8	27,8	20-30
PAA	2,3	2,3	2,3	2,3	0-5
uhličitan	27,3	27,3	27,3	27,3	20-30
křemičitan	0,6	0,6	0,6	0,6	0-2
PB1	1,0	1,0	1,0	1,0	0-3
proteasa	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5
celulasa	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,5
amylasa	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-1

SRP1	0,4	0,4	0,4	0,4	0-1
zesvětľující čínidlo 1					
nebo 2	0,2	0,2	0,2	0,2	0-0,3
PEG	1,6	1,6	1,6	1,6	0-2
síran	5,5	5,5	5,5	5,5	0-6
silikonové protipěnicí čínidlo	0,42	0,42	0,42	0,42	0-0,5
vlhkost a mino- ritní složky	----- na doplnění -----				
hustota (g/l)	663	663	663	663	600-700

Příklad X

Podle vynálezu byly vyrobeny následující prací detergentní prostředky L až P:

	L	M	N	O	P
MBAS14,4	16,5	12,5	8,5	4	1-25
jakákoliv kombinace C45AS C45E1S LAS C16SAS C14-17 NaPS C14-18 MES					
MBAE2S14,3	0-6	10	14	18,5	0-20

AQA	0-2	0-2	0-2	0-2	0-4
TFAA	1,6	1,6	1,6	1,6	0-4
C24E3, C23E6,5					
nebo MBAE14	5	5	5	5	0-6
Zeolit A	15	15	15	15	10-30
NaSKS-6	11	11	11	11	5-15
citrát	3	3	3	3	0-8
MA/AA	4,8	4,8	4,8	4,8	0-8
HEDP	0,5	0,5	0,5	0,5	0-1
uhličitan	8,5	8,5	8,5	8,5	0-15
peruhličitan					
nebo PB1	20,7	20,7	20,7	20,7	0-25
TAED	4,8	4,8	4,8	4,8	0-8
proteasa	0,9	0,9	0,9	0,9	0-1
lipasa	0,15	0,15	0,15	0,15	0-0,3
celulasa	0,26	0,26	0,26	0,26	0-0,5
amylasa	0,36	0,36	0,36	0,36	0-0,5
SRP1	0,2	0,2	0,2	0,2	0-0,5
zesvětlující					
činidlo 1					
nebo 2	0,2	0,2	0,2	0,2	0-0,4
síran	2,3	2,3	2,3	2,3	0-25
silikonové					
protipěnicí					
činidlo		0,4	0,4	0,4	0-1
vlhkost a mino- ritní složky	----- na doplnění -----				
hustota (g/l)	850	850		850	850

Příklad XI

Podle vynálezu byly vyrobeny následující prací detergentní prostředky Q až V:

	Q	R	S	T	U	V
MBAS14,4	32	24	16	8	4	1-35
jakákoliv						
kombinace						
C45AS						
C45E1S						
LAS						
C16SAS						
C14-17 NaPS						
C14-18 MES						
MBAE1,5S14	0	8	16	24	28	0-35
C23E6,5 nebo						
C45E7	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	0-6
AQA	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0-4
Zeolit A	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	0-20
PAA nebo MA/AA	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	0-10
uhličitan	18,4	18,4	18,4	18,4	18,4	5-25
křemičitan	11,3	11,3	11,3	11,3	11,3	5-25
PB1	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	1-6
NOBS	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	0-6
proteasa	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0-1,3
amylasa	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5
celulasa	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3
SRP1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0-1
zesvětlující						

čínidlo 1						
nebo 2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0-0,5
PEG	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0-0,5
síran	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	0-10
silikonové protipěnicí čínidlo	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0-0,5
vlhkost a mino- ritní složky	----- na doplnění -----					
hustota (g/l)	810	810	810	810	810	810

Příklad XII

Podle vynálezu byly vyrobeny následující detergentní prostředky W až Z s vysokou hustotou:

	W	X	Y	Z
Aglomerát:				
C45AS	11,0	4,0	0	14,0
MBAS14,3	3,0	10,0	17,0	3,0
Zeolit A	15,0	15,0	15,0	10,0
uhličitan	4,0	4,0	4,0	8,0
PAA nebo MA/AA	4,0	4,0	4,0	2,0
CMC	0,5	0,5	0,5	0,5
DTPMP	0,4	0,4	0,4	0,4
Nástříkové čínidlo:				
MBAE14	5,0	5,0	5,0	5,0

130

parfém	0,5	0,5	0,5	0,5
Suché přísady:				
C45AS	6,0	6,0	3,0	3,0
HEDP	0,5	0,5	0,5	0,3
SKS-6	13,0	13,0	13,0	6,0
citrát	3,0	3,0	3,0	1,0
TAED	5,0	5,0	5,0	7,0
peruhličitan	20,0	20,0	20,0	20,0
SRP 1	0,3	0,3	0,3	0,3
proteasa	1,4	1,4	1,4	1,4
lipasa	0,4	0,4	0,4	0,4
celulasa	0,6	0,6	0,6	0,6
amylasa	0,6	0,6	0,6	0,6
silikonové				
protipěnicí				
čínidlo	5,0	5,0	5,0	5,0
zesvětlující				
čínidlo 1	0,2	0,2	0,2	0,2
zesvětlující				
čínidlo 2	0,2	0,2	0,2	-
doplnění	----- do 100 -----			
(voda/různé				
složky)				
hustota (g/l)	850	850	850	850

Příklad XIII

Podle vynálezu byly vyrobeny následující prací detergentní prostředky AA až DD vhodné pro ruční praní ušpiněných látek:

	AA	BB	CC	DD
MBAS14,3	18	22	18	22
STPP	20	40	22	28
uhličitan	15	8	20	15
křemičitany	15	10	15	10
proteasa	0	0	0,3	0,3
perboritan	0	0	0	10
chlorid sodný	25	15	20	10
zesvětlující čínidlo,				
parfém	0-0,3	0,2	0,2	0,2
vlhkost a minoritní složky*	----- do 100 -----			

* Lze je vybrat z vhodných materiálů, jako je uhličitan vápenatý, talek, hlinka, sírany, křemičitany a podobných.

Příklad XIV

Podle vynálezu byly vyrobeny následující prací detergentní prostředky EE až HH vhodné pro ruční praní ušpiněných látek:

	EE	FF	GG	HH
MBAS14,3	22	16	11	1-6
jakákoliv kombinace z:				
C45 AS				
C45E1S				
C45E3S				
LAS				
MBAE2S14,3	0	0-5	5-15	10-20
AQA	0-5	0-1	0-5	0-3
jakákoliv kombinace z:				
C23E6,5				
C45E7	0-2	0-4	0-2	0-2
STPP	5-45	5-45	5-45	5-45
PAA	0-2	0-2	0-2	0-2
CMC	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5
proteasa	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5
celulasa	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3
amylasa	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5
SRP	0-0,5	0,4	0-0,5	0-0,5
zesvětlující činidlo,				
parfém	0-0,3	0,-0,2	0-0,3	0-0,2
fotobělící činidlo				
uhličitan	15	10	20	15
křemičitan	7	15	10	8

síran	5	5	5	5
vlhkost a minoritní složky *	----- na doplnění -----			

* Lze je vybrat z vhodných materiálů, jako je uhličitan vápenatý, chlorid sodný, talek, hlinka, sírany, křemičitany a podobných.

Příklad XV

Podle vynálezu byly vyrobeny následující prací detergentní prostředky II až LL vhodné pro ruční praní ušpiněných látek:

	II	JJ	KK	LL
MBAS14,3	18	25	15	18
AQA	0,6	0-1	0,5	0,6
jakákoliv kombinace z:				
C23E6,5				
C45E7				
MBAE14	1,2	1,5	1,2	1,0
MBAE3S14	1,0	0	1,5	0
STPP	25	40	22	25
PAA	1,0	0,8	0,5	0
CMC	0,5	1,0	0,4	0
proteasa	0,3	0,5	0,7	0,5
celulasa	0,1	0,1	0,05	0,08
amylasa	0,5	0	0,7	0
SRP	0,2	0,2	0,2	0
polymerní dispergační				

čínidlo	0	0,5	0,4	0
zesvětlující čínidlo,				
parfém	0,3	0,2	0,2	0,2
fotobělící čínidlo	0,005	0,005	0,002	0
uhličitan	13	15	5	10
křemičitan	7	5	6	7
vlhkost a				
minoritní				
složky*	----- na doplnění -----			

* Lze je vybrat z vhodných materiálů, jako je uhličitan vápenatý, chlorid sodný, talek, hlinka, sírany, křemičitany a podobných.

Příklad XVI

Podle vynálezu byly vyrobeny následující prací detergentní prostředky MM až PP vhodné pro ruční praní ušpiněných látek:

	MM	NN	OO	PP
MBAS14,3	18	25	15	18
AQA	0,6	0-1	0,5	0,6
jakákoliv kombinace z:				
C23E6,5				
C45E7				
MBAE13,5	1,2	1,5	1,2	1,0
MBE3S13,5	1,0	0	1,5	0
STPP	25	40	22	25
bělící aktivátor				
(NOBS nebo TAED)	1,9	1,2	0,7	0-0,8

perboritan (PB1 nebo PB4)	2,3	2,4	1,5	0,7-1,7
DTPA nebo DTPMP	0,9	0,5	0,5	0,3
PAA	1,0	0,8	0,5	0
CMC	0,5	1,0	0,4	0
proteasa	0,3	0,5	0,7	0,5
celulasa	0,1	0,1	0,005	0,08
amylasa	0,5	0	0,7	0
SRP	0,2	0,2	0,2	0
polymerní dispergační čínidlo	0	0,5	0,4	0
zjasňující čínidlo, parfém	0,3	0,2	0,2	0,2
fotobělící čínidlo	0,005	0,005	0,002	0
uhličitan	13	15	5	10
křemičitan	7	5	6	7
vlhkost a minoritní složky*	----- na doplnění -----			

* Lze je vybrat z vhodných materiálů, jako je uhličitan vápenatý, chlorid sodný, talek, hlínka, sírany, křemičitany a podobných.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Granulovaný detergentní prostředek, vyznačující se tím, že obsahuje:

- i) od 0,001 do 99,9 % hmotn. konvenční detergentní přísady a
- ii) od 0,1 do 99,999 % hmotn. povrchově aktivního systému, který obsahuje větvenou povrchově aktivní směs, při čemž tato směs obsahuje větvené nebo lineární povrchově aktivní sloučeniny se středním řetězcem a lineární sloučeniny jsou ve větvené povrchově aktivní směsi přítomny v množství 25 nebo méně % hmotn.,

při čemž větvené povrchově aktivní sloučeniny se středním řetězcem jsou sloučeniny obecného vzorce



v němž

A^b znamená hydrofobní část s celkem 10 až 18 atomy uhlíku rozdělené mezi nejdelší řetězec a alespoň jeden krátký řetězec, nejdelší řetězec je v rozmezí od 9 do 17 atomů uhlíku, z nejdelšího řetězce se větví jedna nebo více alkylových částí s 1 až 3 atomy uhlíku s tím že alespoň jedna z těchto větví se alkylových částí je přímo napojena na atom uhlíku nejdelšího lineárního uhlíkového řetězce v rozmezí od polohy atomy uhlíku 3, při čemž se počítá od atomu uhlíku 1, který je napojen na část B, do polohy atomu uhlíku $\omega-2$, při čemž ω znamená koncový atom uhlíku,

B znamená hydrofilní část vybranou ze skupiny sestávající ze skupiny OSO_3M , $(EO/PO)mOH$, $(EO/PO)m/OSO_3M$ a jejich směsí, při čemž EO/PO znamená alkoxy skupiny vybrané ze skupiny sestávající z ethoxy skupiny, propoxy skupiny a jejich směsí, při čemž m znamená alespoň číslo 0,01 až číslo 30 a M znamená atom vodíku nebo kation tvořící sůl

s tím, že průměrný celkový počet atomů uhlíku v části A^b ve větvené povrchově aktivní směsi je v rozmezí od 12 do 14,5, při čemž uvedený prostředek je ve formě granulí.

2. Granulovaný bělicí detergentní prostředek, vyznačující se tím, že obsahuje:

- i) od 0,1 do 30 % hmotn. bělicího činidla
- ii) od 0,1 do 99,99 % hmotn. povrchově aktivního systému, který obsahuje větvenou povrchově aktivní směs, tato směs obsahuje větvené a lineární povrchově aktivní sloučeniny se středním řetězcem a lineární sloučeniny jsou v rozvětvené povrchově aktivní směsi přítomny v množství 25 nebo méně % hmotn.,

při čemž větvené povrchově aktivní sloučeniny se středním řetězcem jsou sloučeniny obecného vzorce



v němž

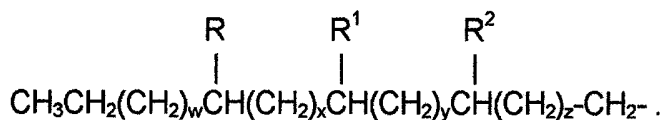
A^b znamená hydrofobní část s celkem 10 až 18 atomy uhlíku rozdělené mezi nejdelší řetězec a alespoň jeden krátký řetězec, nejdelší řetězec je v rozmezí od 9 do 17 atomů uhlíku, z nejdelšího řetězce se větví jedna nebo více alkylových částí s 1 až 3 atomy uhlíku s tím že alespoň jedna z těchto větvících se alkylových částí je přímo napojena na atom uhlíku nejdelšího lineárního uhlíkového řetězce v rozmezí od polohy atomu uhlíku 3, při čemž se počítá od atomu uhlíku 1, který je napojen na část B, do polohy atomu uhlíku ω-2, při čemž ω znamená koncový atom uhlíku,

B znamená hydrofilní část vybranou ze skupiny sestávající ze skupiny OSO₃M, (EO/PO)mOH, (EO/PO)m/OSO₃M a jejich směsí, při čemž EO/PO znamená alkoxykupiny vybrané ze skupiny sestávající z ethoxykupiny, propoxykupiny a jejich směsí, při čemž m znamená alespoň

číslo 0,01 až číslo 30 a M znamená atom vodíku nebo kation tvořící sůl s tím, že průměrný celkový počet atomů uhlíku v části A^b ve větvené povrchově aktivní směsi je v rozmezí od 12 do 14,5,

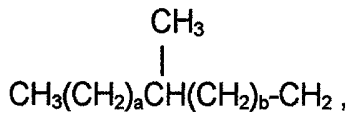
iii) od 0,1 do 60 % hmotn. aktivátoru bělicího činidla, při čemž uvedený prostředek je ve formě granulí.

3. Granulovaný detergentní prostředek podle kteréhokoliv z nároků 1 nebo 2, v y - z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje alkylový řetězec, větvené povrchově aktivní sloučeniny se středním řetězcem shora uvedeného obecného vzorce, v němž A^b část znamená větvenou alkylovou část obecného vzorce

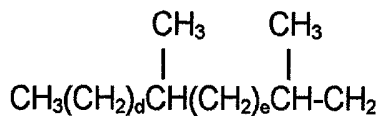


4. Granulovaný detergentní prostředek podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, v y - z n a č u j í c í s e t í m, že A^b část větvené povrchově aktivní sloučeniny se středním řetězcem znamená větvenou alkylovou část obecného vzorce vybraného ze skupiny sestávající z:

I)



II)



a jejich směsí,

v nichž a, b, d a e znamenají čísla, a+b znamená číslo od 6 do 13, d+e znamená číslo od 4 do 11 a

jestliže a+b znamená číslo 6, a znamená číslo od 2 do 5 a b znamená číslo od 1 do 4,

jestliže a+b znamená číslo 7, a znamená číslo od 2 do 6 a b znamená číslo od 1 do 5,

jestliže a+b znamená číslo 8, a znamená číslo od 2 do 7 a b znamená číslo od 1 do 6,

jestliže a+b znamená číslo 9, a znamená číslo od 2 do 8 a b znamená číslo od 1 do 7,

jestliže a+b znamená číslo 10, a znamená číslo od 2 do 9 a b znamená číslo od 1 do 8,

jestliže a+b znamená číslo 11, a znamená číslo od 2 do 10 a b znamená číslo od 1 do 9,

jestliže a+b znamená číslo 12, a znamená číslo od 2 do 11 a b znamená číslo od 1 do 10,

jestliže a+b znamená číslo 13, a znamená číslo od 2 do 12 a b znamená číslo od 1 do 11,

jestliže d+e znamená číslo 4, d znamená číslo od 2 do 3 a e znamená číslo od 1 do 2,

jestliže d+e znamená číslo 5, d znamená číslo od 2 do 4 a e znamená číslo od 1 do 3,

jestliže d+e znamená číslo 6, d znamená číslo od 2 do 5 a e znamená číslo od 1 do 4,

jestliže d+e znamená číslo 7, d znamená číslo od 2 do 6 a e znamená číslo od 1 do 5,

jestliže d+e znamená číslo 8, d znamená číslo od 2 do 7 a e znamená číslo od 1 do 6,

jestliže d+e znamená číslo 9, d znamená číslo od 2 do 8 a e znamená číslo od 1 do 7,

jestliže d+e znamená číslo 10, d znamená číslo od 2 do 9 a e znamená číslo od 1 do 8 a

jestliže d+e znamená číslo 11, d znamená číslo od 2 do 10 a e znamená číslo od 1 do 9.

5. Granulovaný detergentní prostředek podle nároku 4, vyznačující se tím, že větvené povrchově aktivní činidlo se středním řetězcem obsahuje sloučeniny obecných vzorců ze skupiny I) a II), při čemž molární poměr sloučenin ze skupiny I) ke sloučeninám ze skupiny II) je 4:1.
6. Granulovaný detergentní prostředek podle kteréhokoliv z nároků 1 až 5, vyznačující se tím, že povrchově aktivní systém představuje alespoň 5 % hmotn. z hmotnosti rozvětvené povrchově aktivní směsi.
7. Granulovaný detergentní prostředek podle kteréhokoliv z nároků 1 a 3 až 6, vyznačující se tím, že konvenční detergentní přísada je vybrána ze skupiny sestávající ze:
 - a) stavebních složek,
 - b) bělicích sloučenin,
 - c) enzymů,
 - d) povrchově aktivních kočínidel a
 - e) jejich směsí.
8. Granulovaný bělicí detergentní prostředek podle kteréhokoliv z nároků 2 až 6, vyznačující se tím, že bělicí činidlo je vybráno ze skupiny sestávající z perboritanu, peruhličitanu a jejich směsí a že bělicí aktivátor je vybrán ze skupiny sestávající z TAED, NOBS, aminových bělicích aktivátorů, acyllaktamových aktivátorů a jejich směsí.

26.06.00

Pr-2000-1357

141

9. Způsob bělení látek, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje přidání účinného množství prostředku podle kteréhokoliv z nároků 2 až 6 a 8 k látce, která se potřebuje vybělit.
10. Způsob čištění látek, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje přidání účinného množství prostředku podle kteréhokoliv z nároků 1 až 8 k látce, která se potřebuje vyčistit.

Zastupuje: