

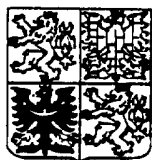
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

281 623

ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **323-93**

(22) Přihlášeno: 25. 09. 91

(30) Právo přednosti:

28. 09. 90 US 90/590617

06. 09. 91 US 91/755905

(40) Zveřejněno: 16. 03. 94

(47) Uděleno: 26. 09. 96

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 13. 11. 96

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

C 11 D 1/65

C 11 D 1/86

C 11 D 3/32

C 11 D 1/52

(73) Majitel patentu:

The Procter and Gamble Co., Cincinnati,
OH, US;

(72) Původce vynálezu:

Rolfes Thomas Richard, Wyoming, OH, US;

(54) Název vynálezu:

Čistící prostředek

(57) Anotace:

Čistící prostředek, obsahující alespoň jedno aniontové sulfátové nebo sulfonátové povrchově aktivní činidlo, alespoň jeden polyhydroxyamid mastné kyseliny nebo jeho alkoxylovaný derivát a hořčák v molárním množství odpovídajícím 0,1 až 2,0 mol se zřetelem na aniontové sulfátové nebo sulfonátové povrchově aktivní činidlo se osvědčuje jako prostředek pro mytí nádobí.

Čisticí prostředek

Oblast techniky

Vynález se týká čisticích prostředků, obsahujících jeden nebo několik aniontových sulfátových nebo sulfonátových povrchově aktivních činidel, jeden nebo několik polyhydroxyamidů mastné kyseliny a hořčík. Obzvláště se vynález týká čisticích prostředků, které mají žádoucí čisticí a pěnicí charakteristiky, jsou mírné se zřetelem na pokožku ruky a jsou obzvláště vhodné pro mytí nádobí.

Dosavadní stav techniky

Použití aniontových sulfátovaných nebo sulfonovaných povrchově aktivních činidel v čisticích prostředcích je známé. Je však žádoucí včleňovat taková povrchově aktivní činidla do čisticích prostředků, které budou mít zlepšené čisticí a pěnicí charakteristiky.

Nyní se s překvapením zjistilo, že čisticí prostředky, obsahující jedno nebo několik aniontových sulfátovaných nebo sulfonovaných čisticích povrchově aktivních činidel, jeden nebo několik polyhydroxyamidů mastné kyseliny a hořčík, vykazují charakteristiky pěnění a čištění, které jsou neočekávaně vyšší než charakteristiky aniontových sulfátovaných nebo sulfonovaných povrchově aktivních činidel samotných.

Kromě tohoto příznivého chování vykazují takové prostředky ve srovnání s aniontovým sulfátovaným nebo sulfonovaným povrchově aktivním činidlem mírnější ovlivňování pokožky, zlepšenou opláchnutelnost, nejsou kluzké na omak a snadněji se formulují pro sníženou potřebu přísad, jako jsou rozpouštědla a hydrotropní činidla.

Použití aniontových sulfátových a sulfonátových povrchově aktivních činidel v čisticích prostředcích je o sobě známo. Americký patentový spis číslo 4 435 317 (Gerritson a kol., 6. března 1984) popisuje kapalně čisticí prostředky, které obsahují alkylsulfát, alkylethersulfát a alkylbenzensulfonát jako povrchově aktivní činidla. Britská přihláška vynálezu číslo 809 060 (Hedley & Co. Ltd.), zveřejněná 18. února 1959, popisuje čisticí prostředky, obsahující sulfát nebo sulfonát jako povrchově aktivní činidlo s určitým polyhydroxyamidem mastné kyseliny.

Polyhydroxyamid mastné kyseliny, obsažený v prostředku podle vynálezu, je také o sobě znám, stejně jako jeho četná použití.

N-acyl, N-methylglukamidy například popsali J. W. Goodby, M. A. Marcus, E. Chin a P. L. Finn v "The Thermotropic Liquid-Crystalline Properties of Some Straight Chain Carbohydrate Amphiphiles" (Thermotropní kapalino-krystalické vlastnosti některých uhlohydrátových amfifilů s přímým řetězcem), Liquid Crystals, 1988, svazek 3, číslo 11, str. 1569 až 1581, a A. Müller-Fahrnow, V. Zabel, M. Steifa a R. Hilgenfeld v "Molecular and Crystal Structure of a Nonionic Detergent: Nonanoyl-N-methylglucamide" (Molekulární a krystalová struktura neiontových čisti-

cích prostředků: Nonanoyl-N-methylglukamid), J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1986, str. 1573 až 1574. Použití N-alkylpolyhydroxyamidových povrchově aktivních činidel se nejnověji věnuje velká pozornost pro použití v biochemii, například při disociaci biologických membrán (například časopisový článek: J. E. K. Hildreth "N-D-Gluco-N-methyl-alkanamide Compounds, a New Class of Non-Ionic Detergents For Membrane Biochemistry" N-D-Gluco-N-methylalkanamidové sloučeniny, nová třída neiontových detergentů pro biochemii membrán, Biochem. J. 1982, svazek 207, str. 363 až 366.

Použití N-alkylglukamidů v čisticích prostředcích je již také popsáno. Americký patentový spis číslo 2 965576 (E. R. Wilson, 20. prosince 1960) a britská přihláška vynálezu číslo 809060, shora zmíněná, popisují čisticí prostředky, obsahující aniontová povrchově aktivní činidla a určitá amidická povrchově aktivní činidla, která mohou obsahovat N-methylglukamid, přidávaný jako činidlo, podporující pění při nízké teplotě. Tyto sloučeniny obsahují N-acylovou skupinu vyšší mastné kyseliny s přímým řetězcem s 10 až 14 atomy uhlíku. Tyto prostředky mohou obsahovat také pomocné přísady, jako jsou fosfáty alkalických kovů, silikáty alkalických kovů, sulfáty a karbonáty. Obecně se také uvádí, že prostředky mohou obsahovat přídavné složky k dodání žádoucích vlastností prostředku, jako jsou například fluorescenční barviva, bělicí činidla a parfemy.

Americký patentový spis číslo 2 703798 (8. března 1955) (A. M. Schwartz) se týká vodných čisticích prostředků, obsahujících kondenzační reakční produkt N-alkylglukaminu a alifatického esteru mastné kyseliny. O produktu této reakce se uvádí, že je použitelný ve vodných čisticích prostředcích bez dalšího čištění. Je také známo připravovat ester kyseliny sírové acylovaného glukaminu, jak popisuje A. M. Schwartz v americkém patentovém spise číslo 2 717894 (13. září 1955).

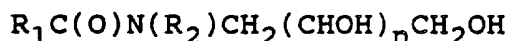
Mezinárodní přihláška vynálezu PCT WO 83/04412, zveřejněná 22. prosince 1983 (J. Hildreth) se týká amfifilních sloučenin obsahujících polyhydroxylalifatické skupiny, přičemž se uvádí, že jsou užitečné pro nejrůznější účely, včetně použití jakožto povrchově aktivních sloučenin v kosmetice, ve farmaceutických prostředcích v šamponech, vodičkách, očních mastech, jako emulgátory a uvolňující činidla pro léčiva a v biochemii pro solubilizaci membrán, celých buněk nebo jiných tkáňových vzorků a pro přípravu liposomů. Jsou zahrnuty sloučeniny obecného vzorce $R'CON(R)CH_2R''$ a $R''CON(R)R'$ kde znamená R atom vodíku nebo organickou skupinu, R' alifatickou uhlovodíkovou skupinu s alespoň 3 atomy uhlíku a R'' zbytek aldózy.

Evropská přihláška vynálezu číslo 0 285768, zveřejněná 12. října 1988 (H. Kekkenberg a kol.) se týká použití N-polyhydroxyalkylamidů mastné kyseliny jakožto zahušťovadel ve vodných čisticích systémech. Zahrnuty jsou amidy obecného vzorce $R_1C(O)N(X)R_2$, kde znamená R_1 alkylovou skupinu s 1 až 17 atomy uhlíku (s výhodou se 7 až 17 atomy uhlíku), R_2 atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku (s výhodou s 1 až 6 atomy uhlíku) nebo alkylenoxidovou skupinu a X polyhydroxyalkylovou skupinu se 4 až 7 atomy uhlíku, například N-methylglukamid mastné

kyseliny kokosového oleje. Zahušťovací vlastnosti amidů se označují jako obzvláště užitečné v kapalných povrchově aktivních systémech, které obsahují parafinsulfonáty, jakkoliv vodné systémy povrchově aktivních činidel mohou obsahovat jiná aniontová povrchově aktivní činidla, jako jsou alkylarylsulfonáty, olefinové sulfonáty, soli polyesterů sulfojantarové kyseliny a ethersulfonáty mastného alkoholu a neiontová povrchově aktivní činidla, jako jsou polyglykoether mastného alkoholu, alkylfenolpolyglykoether, polyglykolester mastné kyseliny, polypropylenoxidové - polyethylenoxidové směsné polymery. Příkladně se uvádějí šampónové prostředky na bázi systému parafinsulfonát/N-methylglukamid kokosové mastné kyseliny/neiontové povrchově aktivní činidlo. Kromě zahušťovacího působení se uvádí, že N-polyhydroxyalkylamidy mastné kyseliny přispívají k lepšímu snášení prostředku pokožkou.

Americký patentový spis číslo 2 982737 (2. května 1961) (Boettner a kol.) se týká detergentních tyčinek obsahujících močovinu, natriumlaurylsulfátové neiontové povrchově aktivní činidlo a N-alkylglukamidové neiontové povrchově aktivní činidlo, které je voleno ze souboru zahrnujícího N-methyl, N-sorbityllauramid a N-methyl, N-sorbitylmyristamid.

Jiná glukamidová povrchově aktivní činidla jsou uvedena například v patentovém spise DT číslo 2 226872 (H. W. Eckert a kol., zveřejněno 20. prosince 1973), který se týká pracích prostředků obsahujících jedno nebo několik povrchově aktivních činidel a solí přísad (builder) ze souboru zahrnujícího polymerní fosfáty, sekvestrační činidla, prací alkalie, zlepšené přísadou N-acylpolyhydroxyalkylaminu obecného vzorce



kde znamená R_1 alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku, R_2 alkylovou skupinu s 10 až 22 atomy uhlíku a n 3 nebo 4. N-acylpolyhydroxyalkylamin se přidává jakožto činidlo suspendující špinu.

Americký patentový spis číslo 3 654166 (H. W. Eckert a kol., 4. dubna 1972) popisuje čisticí prostředky, obsahující alespoň jedno povrchově aktivní činidlo ze souboru zahrnujícího aniontová, obojetná a neiontová povrchově aktivní činidla a jakožto textilní zvláčňovací prostředek N-acyl, N-alkylpolyhydroxyalkylovou sloučeninu obecného vzorce $R_1N(Z)C(O)R_2$, kde znamená R_1 alkylovou skupinu s 10 až 22 atomy uhlíku, R_2 alkylovou skupinu se 7 až 21 atomy uhlíku a R_1 a R_2 obsahují celkem 23 až 39 atomů uhlíku a Z polyhydroxyalkylovou skupinu, která může být obecného vzorce $-CH_2(CHOH)_mCH_2OH$, kde znamená m 3 nebo 4.

Americký patentový spis číslo 4 021539 (H. Moller a kol., 3. května 1977) se týká kosmetických prostředků pro péči o pleť, obsahujících N-polyhydroxyalkylaminy, které zahrnují sloučeniny obecného vzorce $R_1N(R)CH(CHOH)_mR_2$, kde znamená R_1 atom vodíku, nižší alkylovou skupinu, hydroxynižší alkylovou skupinu nebo aminoalkylovou skupinou, jakož také heterocyklickou aminoalkylo-

vou skupinu, R má stejný význam jako R_1 , nemůže však znamenat atom vodíku a R_2 znamená skupinu CH_2OH nebo $COOH$.

Francouzský patentový spis číslo 1 360018 (26. dubna 1963) (Commercial Solvents Corporation) se týká roztoků formaldehydu, stabilizovaných proti polymeraci přísadou amidů obecného vzorce $RC(O)N(R^1)G$, kde znamená R skupinu karboxylové kyseliny s alespoň 7 atomy uhlíku a G glycitolovou skupinu s alespoň 5 atomy uhlíku.

Německý patentový spis číslo 1 261861 (A. Heins, 29. února 1968) se týká glukamidových derivátů, užitečných jakožto smáčedla a dispergační činidla obecného vzorce $N(R)(R_1)(R_2)$, kde znamená R cukerný zbytek glukaminu, R_1 alkylovou skupinu s 10 až 20 atomy uhlíku a R_2 acylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku.

Britský patentový spis číslo 745036 (Atlas Powder Company, zveřejněný 15. února 1956) se týká heterocyklických amidů a jejich karboxylických esterů, použitelných například jakožto chemických meziproduktů emulgátorů, smáčedel a dispergačních činidel, detergentů a textilních zvláčňovadel. Tyto sloučeniny mají obecný vzorec $N(R)(R_1)C(O)R_2$, kde znamená R zbytek anhydriзованého hexanpentolu nebo esteru karboxylové kyseliny, R_1 monovalentní uhlovodíkovou skupinu a $-C(O)R_2$ acylovou skupinu karboxylové kyseliny s 2 až 25 atomy uhlíku.

Americký patentový spis číslo 3 312627 (D. T. Hooker, 4. dubna 1967) se týká pevných toaletních tyčinek, které jsou prakticky prosté aniontových detergentů a alkalických složek (builder) a které obsahují lithiová mýdla určitých mastných kyselin, neiontová povrchově aktivní činidla ze souboru zahrnujícího určité propylenoxid-ethylendiamin-ethylenoxidové kondenzáty, propylenoxid-propylenglykol-ethylenoxidové kondenzáty a polymerovaný ethylenglykol a také obsahují neiontovou pěnicí složku, která může obsahovat polyhydroxyamid obecného vzorce $RC(O)NR_1(R_2)$, kde $RC(O)$ obsahuje přibližně 10 až přibližně 14 atomů uhlíku a R_1 a R_2 znamená vždy atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, přičemž tyto alkylové skupiny mají souhrnný počet atomů uhlíku 2 až přibližně 7 a celkový počet substituentů hydroxylových skupin 2 až přibližně 6. V podstatě podobný je předmět vynálezu amerického patentového spisu číslo 3 312626 (D. T. Hooker, 4. dubna, 1967).

Francouzský patentový spis 1 580491 se týká detergentních prostředků obsahujících aniontové sulfátové a sulfonátové povrchově aktivní látky a polyhydroxyamidy mastných kyselin jakožto stabilizátory pění. Nikde však není uvedena ani zmínka o použití hořčnatých sloučenin rozpustných ve vodě.

Použití hořčíku v čisticích prostředcích je však známo. Například shora uvedený americký patentový spis číslo 4 353317 se týká čisticích prostředků obsahujících hořčík a aniontová povrchově aktivní činidla.

Avšak nikde ve známém stavu techniky se neuvádí neočekávatelně vyšší čisticí působení a pěnicí charakteristiky, snadnost opláchnutí, dobrý omak a mírné působení na pokožku, jako vykazují čisticí prostředky podle vynálezu, které obsahují aniontová sulfátovaná a sulfonovaná povrchově aktivní činidla, amidy polyhydroxy mastné kyseliny a hořčík. Vynález se tedy týká čisticích prostředků, které vykazují příznivé charakteristiky a jsou vhodné pro mytí špinavého nádobí.

Podstata vynálezu

Čisticí prostředek obsahující hmotnostně 90 až 50 % kapalného nosiče a povrchově aktivní činidla na bázi jednoho nebo několika aniontových nebo sulfonátových povrchově aktivních činidel, jednoho nebo několika amidů polyhydroxymastných kyselin a popřípadě betain, sultain a/nebo hydrotropní činidla, přičemž hmotnostně 10 až 50 % prostředku tvoří směs povrchově aktivních činidel obsahující hmotnostně 5 až 95 % jednoho nebo několika aniontových sulfátových nebo sulfonátových povrchově aktivních činidel a 5 až 95 % jednoho nebo několika amidů polyhydroxymastné kyseliny obecného vzorce I



kde znamená

R^1 atom vodíku, uhlovodíkovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, 2-hydroxyethylovou skupinu, 2-hydroxypropylovou skupinu nebo směs těchto skupin,

R^2 uhlovodíkovou skupinu s 5 až 31 atomy uhlíku,

Z polyhydroxyuhlovodíkovou skupinu s 5 až 7 atomy uhlíku popřípadě vázanou prostřednictvím atomu kyslíku na další polyhydroxyuhlovodíkovou skupinu s 5 až 7 atomy uhlíku, přičemž každá z těchto polyhydroxyuhlovodíkových skupin má 3 až 6 hydroxylových skupin,

spočívá podle vynálezu v tom, že prostředek obsahuje hořečnaté ionty v molárním množství 0,1 x až 2,0 x, kde znamená x počet mol aniontového sulfátového nebo sulfonátového povrchově aktivního činidla v prostředku jako celku. S výhodou takový čisticí prostředek obsahuje hořečnaté ionty v molárním množství 0,2 x až 1,7 x a především 0,3 x až 1,5 x, kde má x uvedený význam. Čisticí prostředky jsou určeny pro mytí nádobí a jsou kapalné nebo gelové.

Čisticí prostředek podle vynálezu obsahuje s výhodou hmotnostně 20 až 40 % povrchově aktivní směsi obsahující jedno nebo několik aniontových sulfátovaných nebo sulfonovaných povrchově aktivních činidel a jeden nebo několik amidů polyhydroxymastné kyseliny.

Čisticí prostředek podle vynálezu obsahuje s výhodou hmotnostně přibližně 20 až 80 % a především přibližně 40 až 60 % jednoho nebo několika aniontových sulfátovaných nebo sulfonova-

ných povrchově aktivních činidel. Aniontovými sulfátovanými nebo sulfonovanými povrchově aktivními činidly mohou být organická sulfátová nebo sulfonátová povrchově aktivní činidla, s výhodou jsou to činidla volená ze souboru zahrnujícího alkylbenzensulfonáty s 11 až 15 atomy uhlíku v alkylovém podílu, alkylsulfáty s 10 až 16 atomy uhlíku a jejich ethoxyanalogy obsahující 12 mol ethylenoxidu na mol alkylethoxysulfátu, parafinové sulfonáty s 13 až 18 atomy uhlíku a sekundární alkansulfonáty, olefinsulfonáty s 10 až 16 atomy uhlíku, alkylglycerylethersulfonáty s 10 až 20 atomy uhlíku, acyl-N-alkylglutaminsulfáty s 9 až 17 atomy uhlíku v acylovém podílu a s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylovém podílu nebo acyl-N-hydroxyalkylglukaminsulfáty, s 9 až 17 atomy uhlíku v acylovém podílu a s 2 až 4 atomy uhlíku v alkylovém podílu a směsi kterýchkoliv těchto povrchově aktivních činidel. Především jsou aniontová povrchově aktivní činidla volena ze souboru zahrnujícího alkylethoxysulfáty, alkylglycerylethersulfonáty a parafinové sulfonáty.

Jakožto vhodné alkylbenzensulfonáty v prostředcích podle vynálezu se uvádějí alkylbenzensulfonáty, jejichž alkylová skupina je v podstatě lineární a obsahuje 10 až 16 atomů uhlíku, s výhodou 10 až 13 atomů uhlíku, přičemž nejvýhodnější je střední délka řetězce 11,2 atomy uhlíku. Rozdělení fenylového isomeru, to znamená místo vázání alkylového řetězce na benzenové jádro, není rozhodujícího významu, výhodné jsou však alkylbenzeny, mající vysoký obsah 2-fenylisomeru.

Vhodnými alkylsulfáty jsou primární alkylsulfáty, jejichž alkylová skupina obsahuje 10 až 16 atomů uhlíku, především střední počet 12 až 14 atomů uhlíku v lineárním řetězci. Alkoholy s 10 až 16 atomy uhlíku, odvozené od přírodních tuků, Zieglerovy olefiny nebo produkty oxo-syntézy jsou vhodnými zdroji alkylových skupin. Jakožto příklady synteticky odvozených materiálů se uvádějí Dobanol 23 (RTM) společnosti Shell Chemicals (UK) Ltd., Ethyl 24 společnosti Ethyl Corporation, směs alkoholů s 13 až 15 atomy uhlíku v hmotnostním poměru 67 % alkoholů s 13 atomy uhlíku a 33 % alkoholů s 15 atomy uhlíku, obchodního označení Lutensol společnosti BASF GmbH a Synperonic (RTM) společnosti ICI Ltd. a Lial 125 společnosti Liquichimica Italiana. Jakožto příklady přírodně se vyskytujících materiálů, ze kterých se uvedené alkoholy mohou odvodit, se uvádějí kokosový olej a palmojádrový olej a odpovídající mastné kyseliny.

Alkylethoxysulfátová povrchově aktivní činidla zahrnují primární alkylethoxysulfát, odvozený od kondenzačního produktu alkoholu s 10 až 16 atomy uhlíku se středním počtem až 7 ethylenoxidových skupin. Alkohol s 10 až 16 atomy uhlíku samotný se může získat z jakéhokoliv shora uvedeného zdroje pro alkylsulfátovou složku. Výhodnými jsou alkylethoxysulfáty s 12 až 13 atomy uhlíku.

Běžný zásaditě katalyzovaný ethoxylační proces pro dosažení středního stupně ethoxylace 12 vede k rozdělení jednotlivých ethoxylátů majících 1 až 15 ethoxyskupin na mol alkoholu, takže žádaného středu lze dosáhnout různými způsoby. Mohou se připravovat směsi mající různý stupeň ethoxylace a/nebo různé rozdělení ethoxylátu v souhlase se specifickými způsoby ethoxylace a v souhlase s následujícím zpracováním, například destilací.

Například se zjistilo, že pění a ekvivalent účinnosti odstraňování tuků dané směsi alkylsulfátu a alkyltriethoxysulfátu se může získat snížením obsahu alkylsulfátu a použitím alkylethoxysulfátu se středním obsahem přibližně dvou ethoxyskupin na mol alkoholu. Ve výhodných prostředcích podle vynálezu se používá alkylethoxysulfátu, který má střední stupeň ethoxylace 0,4 až 5,0 (snižuje zákal produktu) především 0,4 až 3,0.

Sekundární parafinsulfonáty, vhodné podle vynálezu, mají 13 až 18 atomů uhlíku v molekule, s výhodou 13 až 16 atomů uhlíku v molekule. Tyto sulfonáty se s výhodou připravují zpracováním parafinu, odpovídajícího délkou řetězce uvedenému počtu atomů uhlíku, oxidem siřičitým v přítomnosti kyslíku za podmínek o sobě známého sulfoxidačního způsobu. Reakčním produktem je sekundární sulfonová kyselina, která se potom neutralizuje vhodnou zásadou za získání ve vodě rozpustného sekundárního alkylsulfátu. Podobně se mohou připravit sekundární alkylsulfonáty jinými způsoby, například sulfochlorováním, přičemž se chlor a oxid siřičitý nechávají reagovat s parafiny v přítomnosti aktinického světla a získané sulfonylchloridy se hydrolyzují a neutralizují za získání sekundárních alkylsulfonátů. Ať se již použije jakéhokoliv způsobu, je zpravidla žádoucí připravit sulfonát ve formě monosulfonátu, majícího nezreagovaný výchozí uhlovodík nebo majícího jen omezený jeho podíl a obsahujícího jen malé množství anorganické soli jakožto vedlejšího produktu nebo neobsahujícího žádnou anorganickou sůl jakožto vedlejší produkt. Podobně mají být minimalizovány podíly disulfonátu nebo vyššího sulfonovaného materiálu, jakkoliv určitý podíl těchto látek může být obsažen. Monosulfonát se nakonec může sulfonovat nebo se sulfonátové skupiny mohou vázat na atom uhlíku v poloze 2 nebo na jiný atom uhlíku v lineárním řetězci. Podobně jakýkoliv doprovodný disulfonát, běžně vznikající v přítomnosti nadbytku sulfonačního činidla, může mít sulfonátové skupiny rozděleny na různých atomech uhlíku parafinové báze a mohou být obsaženy směsí monosulfonátů a disulfonátů.

Směsí monoalkansulfonátů, kde alkany mají 14 a 15 atomů uhlíku jsou obzvláště výhodné, přičemž jsou sulfonáty obsaženy ve hmotnostním poměru parafinů se 14 až 15 atomy uhlíku 1:3 až 3:1.

Olefinové sulfonáty, vhodné podle vynálezu, jsou směsí alken-1-sulfonátů, alkenhydroxysulfonátů, alkendisulfonátů a hydroxydisulfonátů a jsou popsány v americkém patentovém spise číslo 3 332880 (P. F. Pflauner a A. Kessler, 25. července 1967).

Vhodné alkylglycerylersulfonáty se odvozují od etherů kokosového oleje a od loje.

Jakožto jiná sulfátová povrchově aktivní činidla se uvádějí acyl-N-alkylglutaminsulfáty s 9 až 17 atomy uhlíku v acylovém podílu a s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylovém podílu nebo acyl-N-hydroxyalkylglutaminsulfáty, s 9 až 17 atomy uhlíku v acylovém podílu a s 1 až 2 atomy uhlíku v alkylovém podílu, zvláště sloučeniny se 9 až 17 atomy uhlíku v acylovém podílu, odvozené od kokosového nebo palmojádrového oleje. Tyto materiály se mohou připravit způsobem podle amerického patentového spisu číslo 2 717894 (Schwartz, 13. září 1955).

Iont s opačným nábojem aniontových povrchově aktivních činidel se volí s výhodou ze souboru zahrnujícího sodík, draslík, hořčík, amonium nebo alkanolamonium a jejich směsi, přičemž výhodným je hořčík.

Polyhydroxyamid mastné kyseliny

Povrchově aktivní směs podle vynálezu obsahuje hmotnostně přibližně 5 až přibližně 95 %, s výhodou přibližně 20 až přibližně 80 % a především přibližně 40 až přibližně 60 % jednoho nebo několika polyhydroxyamidů mastné kyseliny obecného vzorce I



kde znamená

- R^1 atom vodíku, uhlovodíkovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, 2-hydroxyethylovou skupinu, 2-hydroxypropylovou skupinu nebo jejich směs, s výhodou alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, zvláště alkylovou skupinu s 1 až 2 atomy uhlíku a především alkylovou skupinu s 1 atomem uhlíku (tedy methylovou skupinu),
- R^2 uhlovodíkovou skupinu s 5 až 31 atomy uhlíku, s výhodou alkylovou nebo alkenylovou skupinu s přímým řetězcem se 7 až 19 atomy uhlíku, zvláště alkylovou nebo alkenylovou skupinu s přímým řetězcem s 9 až 17 atomy uhlíku a především alkylovou nebo alkenylovou skupinu s přímým řetězcem s 11 až 17 atomy uhlíku nebo jejich směs,
- Z polyhydroxyuhlovodíkovou skupinu s lineárním uhlovodíkovým řetězcem s alespoň třemi hydroxylovými skupinami, přímo vázanými na řetězec nebo její alkoxylovaný (s výhodou ethoxylovaný nebo propolylovaný) derivát.

Skupina Z je s výhodou odvozena od rekukujícího cukru v redukční aminační reakci. S výhodou znamená Z glycitylovou skupinu. Jakožto vhodné redukční cukry se uvádějí glukóza, fruktóza, maltóza, laktóza, galaktóza, mannóza a xylóza. Jakožto výchozí látky se může použít vysoce dextrózního kukuřičného sirupu, vysoce frukózového kukuřičného sirupu a vysoce maltózového kukuřičného sirupu jakožto jednotlivých shora uvedených cukrů. Kukuřičné sirupy se mohou získat jako směs cukerných složek symbolu Z. Uvedeným výčtem se však nevylučují jiné vhodné suroviny. Skupina symbolu Z je s výhodou volena ze souboru zahrnujícího skupinu vzorce

$$\begin{aligned} & -\text{CH}_2-(\text{CHOH})_n-\text{CH}_2\text{OH}, & -\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-(\text{CHOH})_{n-1}\text{CH}_2\text{OH}, \\ & -\text{CH}_2-(\text{CHOH})_2(\text{CHOR}')(\text{CHOH})-\text{CH}_2\text{OH} \end{aligned}$$

kde znamená n celé číslo 3 až 5 a R' atom vodíku nebo cyklický nebo alifatický monosacharid a jeho alkoxylované deriváty. Nejvýhodnějšími jsou glycityly, kde znamená n 4, zvláště vzorce

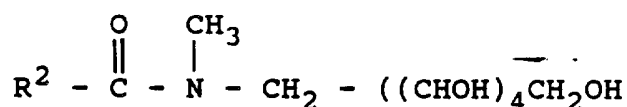


V obecném vzorci I může znamenat R^1 například skupinu N-methylovou, N-ethylovou, N-propylovou, N-isopropylovou, N-butylovou, N-2-hydroxyethylovou nebo N-2-hydroxypropylovou.

$R^2-CO-N<$ může znamenat například kokamid, stearamid, oleamid, lauramid, myristamid, kaprikamid, palmitamid, amid kyseliny loje.

Symbol Z může znamenat například skupinu 1-deoxyglucitylovou, 2-deoxyfruktitylovou, 1-deoxymaltitylovou, 2-deoxylaktitylovou, 1-deoxygalaktitylovou, 1-deoxymanitylovou nebo 1-deoxymaltotriositylovou.

Nejvýhodnějšími jsou polyhydroxyamidy mastných kyselin obecného vzorce



kde znamená R^2 alkylovou nebo alkenylovou skupinu s 11 až 17 atomy uhlíku v přímém řetězci.

Tyto polyhydroxyamidy mastných kyselin se připravují o sobě známým způsobem. Obecně se připravují reakcí alkylaminu s redukujícím cukrem redukční aminační reakcí za vzniku odpovídajícího N-alkylpolyhydroxyaminu a potom se tento N-alkylpolyhydroxyamin nechává reagovat s esterem mastné kyseliny nebo s triglyceridem v kondenzačně amidačním stupni za vzniku N-alkyl, N-polyhydroxyalkylamidu mastné kyseliny. Způsoby přípravy směsí, obsahujících polyhydroxyamidy mastné kyseliny jsou popsány například v britské přihlášce vynálezu číslo 809060 (Thomas Nedley & Co., Ltd), zveřejněné 18. února 1959, v americkém patentovém spise číslo 2 965576 (E. R. Wilson, 20. prosince 1960), v americkém patentovém spise číslo 2 703798 (Anthony M. Schwartz, 8. března 1955) a v americkém patentovém spise číslo 1 985424 (Piggott, 25. prosince 1934).

Podle jednoho způsobu přípravy N-alkyl nebo N-hydroxyalkyl N-deoxyglycitylamidů mastné kyseliny, kde je glycitylová složka odvozená od glukózy a N-alkylovou nebo N-hydroxyalkylovou skupinou je skupina N-methylová, N-ethylová, N-propylová, N-butylová, N-hydroxyethylová nebo N-hydroxypropylová, se produkt připravuje reakcí N-alkylglukaminu nebo N-hydroxyalkylglukaminu s esterem mastné kyseliny, voleným ze souboru zahrnujícího methylestery mastné kyseliny, ethylestery mastné kyseliny a triglyceridy mastné kyseliny, v přítomnosti katalyzátoru voleného ze souboru zahrnujícího trilithiumfosfát, trinatriumfosfát, trikaliumfosfát, tetranatriumpyrofosfát, pentakaliumtripolyfosfát, hydroxid lithný, hydroxid sodný, hydroxid draselný, hydroxid vápenatý, uhličitán vápenatý, uhličitán sodný, uhličitán draselný, dinatrumtartrát, dikaliumtartrát, natriumkaliumtartrát, trinatriumcitrát, trikaliumcitrát, zásaditý natriumsilikát, zásaditý kaliumsilikát, zásaditý natriumaluminiumsilikát a zásaditý kaliumaluminiumsilikát a jejich směsi. Množství katalyzátoru s výhodou odpovídá přibližně 0,5 % molovým až přibližně 50 % molovým, s výhodou přibližně 2,0 % molovým až přibližně 10 % molovým, vztaženo na N-alkylglukamin nebo N-hydroxyalkylglukamin na molové bázi.

Reakce se s výhodou provádí při teplotě přibližně 138 až 170 °C, zpravidla po dobu 20 až 90 minut. Pokud se použije triglyceridů v reakční směsi jakožto zdroje esteru tuku, může se reakce také s výhodou provádět za použití hmotnostně přibližně 1 až přibližně 10 % činidla pro přenos fáze, vztaženo na hmotnost reakční směsi jako celku, voleného ze souboru zahrnujícího jako povrchově aktivní činidla nasycené mastné alkoholpolyethoxyláty, alkylpolyglucosidy, lineární glykamid a jejich směsi.

S výhodou se způsob provádí tak, že

- a) předejde se ester mastné kyseliny na teplotu přibližně 138 až přibližně 170 °C,
- b) přidá se N-alkylglukamin nebo N-hydroxyalkylglutamin do zahřátého esteru mastné kyseliny a mísí se až do vytvoření dvoufázové směsi kapalina/kapalina,
- c) do reakční směsi se přimísí katalyzátor,
- d) reakční směs se míchá po danou dobu.

Pokud se jakožto esteru mastné kyseliny používá triglyceridu, je také výhodné přidávat hmotnostně přibližně 2 až přibližně 20 % předem připraveného N-alkyl/N-hydroxyalkyl, N-lineárního glukosylamidového produktu mastné kyseliny do reakční směsi, vztaženo na hmotnost reakčních složek, jakožto činidla přenosu fáze. Tak se reakce naočkovává a tak vzroste reakční rychlost. Podrobný popis tohoto postupu je v části příkladů provedení vynálezu.

Polyhydroxyamid "mastné kyseliny", podle vynálezu poskytuje tu výhodu pracovníkům v oboru, že se může plně připravit z přímých přírodních odbouratelných surovin, tedy nikoliv z petrochemických surovin. Tyto suroviny jsou také málo toxické pro prostředí přírodních vodních toků.

Připomíná se, že vedle polyhydroxyamidů mastných kyselin obecného vzorce I se způsobem pro jejich výrobu také připravuje něco netěkavých vedlejších produktů, jako jsou esteramidy a cyklické polyhydroxyamidy mastné kyseliny. Koncentrace těchto vedlejších produktů se mění v závislosti na volených reakčních složkách a na podmínkách reakce. S výhodou se polyhydroxyamid mastné kyseliny, vnášený do čisticího prostředku, připravuje v takové formě směsi obsahující polyhydroxyamid mastné kyseliny, aby obsahoval méně než hmotnostně přibližně 10 % a s výhodou méně než přibližně 4 % cyklického polyhydroxyamidu mastné kyseliny. Shora popsany výhodný způsob přípravy má tu přednost, že poskytuje spíše nízké množství vedlejších produktů, včetně takového cyklického amidového vedlejšího produktu.

Hořčiková složka

Čisticí prostředky podle vynálezu obsahují hořčík v molárním množství odpovídajícím 0,1 x až 2,0 x, s výhodou 0,2 x až 1,7 x a především 0,3 x až 1,5 x, přičemž x znamená počet mol aniontového sulfátového nebo sulfonátového povrchově aktivního činidla v takovém čisticím prostředku. Způsob vnášení hořčíku do prost-

ředků podle vynálezu nemá rozhodujícího významu a může se provádět nejrůznějšími postupy.

Jednotlivá aniontová povrchově aktivního činidla se mohou připravit ve formě vodných roztoků solí s alkalickým kovem nebo amoniových solí a potom se mísit navzájem s hydrotropním činidlem, potom se může přidat hořčík ve formě ve vodě rozpustné soli, jako například ve formě chloridu nebo sulfátu. Popřípadě se předem může přidat malé množství látek před úpravou hodnoty pH a viskozity. Tento způsob je výhodný, protože se používá o sobě známých technik a zařízení, dochází však k zavlečení přídavných chloridových nebo sulfátových iontů, které mohou zvyšovat teplotu, při které se v kapalině začnou vysrážet anorganické soli v krystalické formě.

Pokud jsou povrchově aktivní činidla v kyselé formě, může se hořčík přidávat neutralizací kyseliny oxidem hořečnatým nebo hydroxidem hořečnatým, suspendovaným ve vodě. Při tomto způsobu nedochází k zavlečení chloridových nebo sulfátových iontů. Neutralizované soli povrchově aktivního činidla a hydroptropní činidla se potom vnášejí do konečné směšovací nádoby a případné složky se přidají před úpravou hodnoty pH.

Třetím a nejvýhodnějším způsobem je přidávání aniontového sulfátového nebo sulfonátového povrchově aktivního činidla ve formě hořečnaté soli. Pokud se použije tohoto způsobu přidání hořčíku, může se přidat jakékoliv žádané množství v molárním nadbytku aniontového povrchově aktivního činidla podle některého jiného ze zde uvedených způsobů nebo o sobě známým způsobem pro pracovníky v oboru.

Kapalný nosič

Podle výhodného provedení může být čisticím prostředkem podle vynálezu kapalný čisticí prostředek. Tyto výhodné kapalně prostředky obsahují hmotnostně přibližně 95 až 35 %, s výhodou přibližně 90 až přibližně 50 % a především přibližně 80 až přibližně 60 % kapalného nosiče, například vody, především však směsi vody a jednomocného alkoholu s 1 až 4 atomy uhlíku (například ethanolu, propanolu, isopropanolu, butanolu a jejich směsi), přičemž se jakožto výhodný uvádí ethanol.

Hodnota pH prostředku

Kapalné čisticí prostředky podle vynálezu se s výhodou formulují tak, aby při použití ve vodné čisticí operaci měla mycí voda hodnotu pH přibližně 5,5 až přibližně 9,5 a především přibližně 6,5 až přibližně 8,0. Kapalné čisticí prostředky mají s výhodou hodnotu pH přibližně 5,0 až přibližně 10,5, s výhodou přibližně 6,0 až přibližně 9,0 a především přibližně 6,5 až přibližně 7, 5. Způsoby řízení hodnoty pH při doporučeném dávkování zahrnují použití například pufrů, alkalií a kyselin, jak je pracovníkům v oboru známo.

Zahušťovadla

Čisticí prostředky podle vynálezu se také mohou používat ve formě gelu. Takové prostředky se zpravidla formulují stejným způ-

sobem jako kapalně čistící prostředky, přidává se však do nich zahušťovadlo.

Jakýkoliv materiál nebo jakékoliv materiály se mohou smísit s vodnou kapalinou k získání zředěných čistících prostředků podle vynálezu s dostatečnou hodnotou kluzu. Jakožto takové materiály, které poskytují hodnoty kluzu, se uvádějí koloidní oxid křemičitý, částicové polymery, jako například polystyren a oxidovaný polystyren, směsi určitých povrchově aktivních činidel a ve vodě rozpustné polymery, jako například polyakrylát.

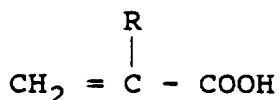
Jakožto výhodná zahušťovadla pro čistící prostředky podle vynálezu se uvádí vysokomolekulární polykarbonátové polymerní zahušťovadlo. Výrazem "vysokomolekulární" se přitom míní molekulová hmotnost přibližně 500000 až 5 000000, s výhodou přibližně 750000 až přibližně 4 000000.

Polykarbonátovým polymerem může být karboxyvinylový polymer. Takové sloučeniny jsou popsány v americkém patentovém spise číslo 2 798053. Způsob přípravy karboxyvinylových polymerů popsal také Brown.

Karboxyvinylovým polymerem je interpolymerní směs, obsahující monomerní olefinicky nenasycenou karboxylovou kyselinu a hmotnostně přibližně 0,1 až přibližně 10 %, vztaženo na celkové monomery polyetheru několikasytného alkoholu, přičemž několikasytný alkohol obsahuje alespoň 4 atomy uhlíku, ke kterým jsou vázány alespoň tři hydroxylové skupiny a polyether obsahuje více než jednu alkenylovou skupinu v molekule. V monomerní směsi mohou být popřípadě obsaženy i jiné monoolefinické materiály dokonce i v převažujícím množství. Karboxyvinylové polymery jsou v podstatě nerozpustné v kapalných, těkavých organických uhlovodících a jsou rozměrově stále při vystavení působení vzduchu.

Jakožto výhodné několikasytné alkoholy, vhodné pro přípravu karboxyvinylových polymerů, se uvádějí polyoly, volené ze souboru zahrnujícího oligosacharidy, jejich redukované deriváty, ve kterých je karbonylová skupina převedena na alkoholovou skupinu a pentaerythritol, výhodnějšími jsou oligosacharidy a nejvýhodnější je sacharóza. Je výhodné, aby hydroxylové skupiny polyolu, které byly modifikovány byly etherifikovány allylovými skupinami, přičemž polyol má alespoň dvě allyletherové skupiny na polyolovou molekulu. Pokud je polyolem sacharóza, je výhodné, aby měla sacharóza alespoň pět allyletherových skupin na molekulu sacharózy. Je výhodné, aby polyether polyolu obsahoval hmotnostně přibližně 0,1 až přibližně 4 % monomerů jako celku a především přibližně 0,2 až 2,5 %.

Jakožto výhodné, olefinicky nenasycené karboxylové kyseliny pro použití k přípravě karboxyvinylových polymerů se uvádějí monomerní, polymerovatelné alfa-beta monoolefinicky nenasycené nižší alifatické karboxylové kyseliny. Především se uvádějí monomerní monoolefinické akrylové kyseliny obecného vzorce



kde znamená R atom vodíku nebo nižší alkylovou skupinu. Jakožto nejvýhodnější se uvádí akrylová kyselina.

Karboxyvinyllové polymery, vhodné pro čisticí prostředky podle vynálezu, mají molekulovou hmotnost alespoň přibližně 750000. Výhodné jsou shora sesítěné karboxyvinyllové polymery mající molekulovou hmotnost alespoň přibližně 1 250000. Také jsou výhodné karboxyvinyllové polymery mající molekulovou hmotnost alespoň přibližně 3 000000, které mohou být méně vysoce sesítěny.

Různé karboxyvinyllové polymery jsou obchodně dostupné u společnosti B.F. Goodrich Company, New York, N.Y. pod obchodním názvem Carbopol. Jakožto karboxyvinyllové polymery, vhodné pro čisticí prostředky podle vynálezu, se uvádějí Carbopol 910 o molekulové hmotnosti přibližně 750000, s výhodou Carbopol 941 o molekulové hmotnosti přibližně 1 250000 a především Carbopol 934 a 940 o molekulové hmotnosti přibližně 3 000000 a 4 000000.

Carbopol 934 je velmi mírně sesítěný karboxyvinyllový polymer o molekulové hmotnosti přibližně 3 000000. Je popsán jakožto vysokomolekulární polyakrylová kyselina sesítěná přibližně 1 % polyallylsacharózy o středním obsahu přibližně 5,8 allylových skupin na každou molekulu sacharózy.

Přídavné polykarbonátové polymery, užitečné podle vynálezu, jsou Sokolan PHC-25^R, polyakrylová kyselina společnosti BASF Corp., a Gantrez^R, poly(methylvinylether/maleinová kyselina), interpolymery společnosti GAF Corp.

Výhodnými polykarboxylátovými polymery pro čisticí prostředky podle vynálezu jsou nelineární ve vodě dispergovatelné polyakrylové kyseliny, sesítěné polyalkenylpolyetherem a mající molekulovou hmotnost přibližně 750000 až přibližně 4 000000.

Jakožto vysoce výhodné příklady takových polykarboxylátových polymerních zahušťovadel se uvádějí pryskyřice řady Carbopol 600 společnosti B.F. Goodrich. Obzvláště výhodnými zahušťovadly jsou Carbopol 616 a 617. Zdá se, že tyto pryskyřice jsou mnohem sesítěnější než pryskyřice řady 900 a mají molekulovou hmotnost přibližně 1 000000 až 4 000000. Zde uvedené směsi polykarboxylátových polymerů jsou také vhodné pro čisticí prostředky podle vynálezu. Obzvláště výhodnou je směs pryskyřice řady Carbopol 616 a 617.

Polykarboxylátových polymerních zahušťovadel se používá s výhodou v podstatě za nepřítomnosti hlinek jako zahušťovadel. Ve skutečnosti se zjistilo, že pokud se podle vynálezu použije polykarboxylátových polymerů s hlinkou v čisticích prostředcích podle vynálezu, získá se méně stabilní produkt se zřetelem na fázovou nestálost. Jinak řečeno, používá se polykarboxylátového polymeru místo hlinky jakožto zahušťovadla/stabilizátoru v čisticích prostředcích podle vynálezu.

Polykarboxylátový polymer také snižuje obecně zvaný jev ulpívání v láhvi ("bottle hang-up"). Tímto jevem se rozumí nemožnost vylít všechen obsah prostředku pro mytí nádobí z obalu. Bez záměru vázat vynález na jakoukoliv teorii se zdá, že zahuštěné

čisticí prostředky podle vynálezu tuto výhodu poskytují, protože soudržná síla prostředku je vyšší než přílnavá síla ke stěnám obalu. Za použití zahušťovacích systémů na bázi hlínky, které obsahuje většina obchodně dostupných prostředků, může být ulpívání na stěnách obalu za určitých podmínek významným problémem.

Bez záměru vázat vynález na jakoukoliv teorii se také zdá, že molekuly s dlouhým řetězcem polykarboxylátového polymerního zahušťovadla napomáhají suspendovat pevné podíly v zahuštěném čisticím prostředku podle vynálezu a udržovat expandovanou matici. Polymerní materiál je také méně citlivý než hlínková zahušťovadla k destrukci v důsledku opakovaného stříhu, ke kterému dochází při intenzivním míchání.

Jestliže se jako zahušťovacího prostředku použije v čisticích prostředcích podle vynálezu polykarboxylátového polymeru, je tento polymer zpravidla obsažen ve hmotnostním množství přibližně 0,1 až přibližně 10,0 %, s výhodou ve hmotnostním množství přibližně 0,2 až přibližně 2 %.

Zahušťovadel se používá pro dosažení hodnoty kluzu přibližně 50 až přibližně 350 a s výhodou přibližně 75 až přibližně 250. Hodnota kluzu

Hodnota kluzu ("yield value") je indikací napětí ve smyku, kterém se překročí pevnost gelu a začíná tečení. Měří se viskozimetrem Brookfield model RVT s B-vřetem s T-tyčemi při teplotě 25 °C za použití pohonu se stoupající šroubovicí za současného odečítání. Systém se nastaví na 0,5 ot/min a odečtení pro zkoušený prostředek se provede po 30 sekundách nebo po ustálení systému. Systém se zastaví a otáčky se znova nastaví na 1,0/min. Odečtení se provede pro tentýž prostředek po 30 sekundách nebo po ustálení systému. Napětí při nulovém stříhu je rovno dvojnásobku čtení při 0,5 ot/min minus čtení při 1,0 ot/min. Hodnota kluzu se vypočte jako napětí při nulovém stříhu krát 18,8 (konverzní faktor).

Případné složky

Čisticí prostředek podle vynálezu může obsahovat také jiná aniontová povrchově aktivní činidla, vhodná pro detergenční účely. Jakožto neomezující příklady užitečných aniontových činidel se uvádějí soli (například sodné, draselné, amoniové a substituované amoniové soli jako například monoethanolaminové soli, diethanolaminové soli a triethanolaminové soli) mýdel, sulfonované polykarboxylové kyseliny, připravené sulfonací pyrolyzovaného produktu citrátů kovu alkalické zeminy, popsaného například v britském patentovém spise číslo 1 082 179, alkylsulfáty s 8 až 22 atomy uhlíku, alkylpolyglykoethersulfáty s 8 až 24 atomy uhlíku (obsahující až 10 mol ethylenoxidu); alkylglycerolsulfonáty, mastné acylglycerolsulfonáty, mastné acylglycerolsulfáty, alkylfenoethylenoxidethersulfáty, alkylfosfáty, isethionáty, jako například acylisethionáty, acyltauráty, amidy mastné kyseliny, alkylsukcináty a sulfosukcináty, acylsarkosináty, sulfáty alkylpolysacharidů, jako například sulfáty alkylpolyglukosidu (neiontové nesulfatované sloučeniny již shora popsané), alkyletherkarbonáty, alkylethoxykarboxyláty, mastné kyseliny esterifikované isethionovou kyselinou a neutralizované hydroxidem sodným,

amidy mastných kyselin methyltauridu. Další příklady takových látek jsou popsány v publikaci "Surface Active Agents and Detergents" (Povrchově aktivní činidla a čisticí prostředky) (Svazek I a II, Schwartz, Perry a Berch). Nejruznější taková povrchově aktivní činidla jsou také popsána v americkém patentovém spise číslo 3 929678 (Laughlin a kol. 30. prosince 1975), sloupec 23, řádek 58 až sloupec 29, řádek 23.

Neiontová povrchově aktivní činidla

Vhodná neiontová povrchově aktivní detergenční činidla jsou obecně popsána v americkém patentovém spise číslo 3 929678 (Laughlin a kol., 30. prosince 1975), sloupec 13, řádek 14 až sloupec 16, řádek 6. Dále jsou uvedeny příkladné, avšak neomezu-
jící třídy vhodných neiontových povrchově aktivních činidel:

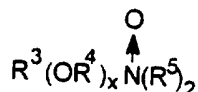
1. Polyethylenoxidové, polypropylenoxidové a polybutylenoxidové kondenzáty alkylnofenolů. Tyto sloučeniny —zahrnují kondenzační produkty alkylnofenolů, jejichž alkylový podíl obsahuje 6 až 12 atomů uhlíku v řetězci přímé nebo rozvětvené konfigurace s alkylenoxidem. Podle výhodného provedení je ethylenoxid obsažen v množství přibližně 5 až přibližně 25 mol ethylenoxidu na mol alkylnofenolu. Obchodně dostupné neiontové povrchově aktivní látky tohoto typu jsou například IgepalTM CO-630 společnosti GAF Corporation a TritonTM X-45, X-114, X-100 a X-102, všechno produkty společnosti Rohm & Haas Company.

2. Kondenzační produkty alifatických alkoholů s přibližně 1 až 25 moly ethylenoxidu. Alkylový řetězec alifatického alkoholu může být buď přímý, nebo rozvětvený, primární nebo sekundární a obecně obsahuje 8 až 22 atomů uhlíku. Obzvláště výhodnými jsou kondenzační produkty alkoholu s alkylovými skupinami s přibližně 10 až přibližně 20 atomy uhlíku s přibližně 2 až přibližně 10 moly ethylenoxidu na mol alkoholu. Jakožto příklady obchodně dostupných neiontových povrchově aktivních činidel tohoto typu se uvádějí 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 s 6 moly ethylenoxidu a s úzkým rozdělením molekulové hmotnosti), přičemž v obou případech jde o produkty společnosti Union Carbide Corporation, NeodolTM 45-9 (kondenzační produkt lineárního alkoholu s 14 až 15 atomy uhlíku s 9 moly ethylenoxidu), NeodolTM 23-6.5 (kondenzační produkt lineárního alkoholu s 12 až 13 atomy uhlíku s 6,5 moly ethylenoxidu) NeodolTM 45-7 (kondenzační produkt lineárního alkoholu s 14 až 15 atomy uhlíku s 7 moly ethylenoxidu), NeodolTM 45-4 (kondenzační produkt lineárního alkoholu s 14 až 15 atomy uhlíku s 4 moly ethylenoxidu) vždy společnosti Shell Chemical Company a KryoTM EOB (kondenzační produkt alkoholu s 13 až 15 atomy uhlíku s 9 moly ethylenoxidu) společnosti Procter & Gamble Company.

3. Kondenzační produkty ethylenoxidu a hydrofobní báze, vytvořené kondenzací propylenoxidu s propylenglykolem. Hydrofobní podíl těchto sloučenin má s výhodou molekulovou hmotnost přibližně 1 500 až 1 800 a vykazuje nerozpustnost ve vodě. Přidání polyoxyethylenového podílu do této hydrofobní části vede k nárůstu rozpustnosti ve vodě molekuly jako celku a ke kapalnému charakteru produktu až do bodu, kdy polyoxyethylenový obsah je přibližně hmotnostně 50 % se zřetelem na celkovou hmotnost kondenzačního produktu, což odpovídá kondenzaci až přibližně 40 mol ethylenoxidu. Jakožto příklady sloučenin tohoto typu se uvádějí určité obchodně dostupné povrchově aktivní látky PluronicTM společnosti BASF.

4. Kondenzační produkty ethylenoxidu a produktu, vytvořeného reakcí propylenoxidu a ethylendiaminu. Hydrofobní podíl tohoto produktu sestává z reakčního produktu ethylendiaminu a nadbytku propylenoxidu a má obecně molekulovou hmotnost přibližně 2 500 až přibližně 3 000. Tento hydrofobní podíl se kondenzuje s ethylenoxidem do takové míry, aby kondenzační produkt obsahoval hmotnostně přibližně 40 až přibližně 80 % polyoxyethylenu a měl molekulovou hmotnost přibližně 5 000 až přibližně 11 000. Jakožto příklady tohoto typu neiontových povrchově aktivních činidel se uvádějí obchodně dostupné sloučeniny TetronicTM společnosti BASF. 5. Semipolární neiontová povrchově aktivní činidla zvláštní kategorie neiontových povrchově aktivních činidel, která zahrnují ve vodě rozpustné aminoxidy obsahující alkylový podíl s 10 až 18 atomy uhlíku a se dvěma podíly speciálně volenými ze souboru zahrnujícího alkylové skupiny a hydroxyalkylové skupiny obsahující vždy 1 až 3 atomy uhlíku, ve vodě rozpustné fosfinoxidy obsahující alkylový podíl s 10 až 18 atomy uhlíku a dva podíly ze souboru zahrnujícího alkylové skupiny a hydroxyalkylové skupiny vždy s 1 až 3 atomy uhlíku, a ve vodě rozpustné sulfoxidy obsahující alkylový podíl s 10 až 18 atomy uhlíku a podíl vybraný ze souboru zahrnujícího alkylové a hydroxyalkylové podíly s 1 až 3 atomy uhlíku.

Semipolární neiontová detergenční povrchově aktivní činidla zahrnují aminoxidová povrchově aktivní činidla obecného vzorce



kde znamená

R^3 alkylovou, hydroxyalkylovou nebo alkylfenylovou skupinu nebo jejich směsí při obsahu 8 až 22 atomy uhlíku,

R^4 alkylenovou nebo hydroxyalkylenovou skupinu s 2 až 3 atomy uhlíku nebo jejich směsí,

x 0 až 3 a

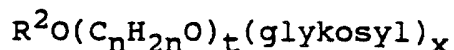
R^5 vždy alkylovou nebo hydroxyalkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku nebo polyethylenoxidovou skupinu s přibližně 1 až 3 ethylenoxidovými skupinami, přičemž skupiny symbolu R^5 mohou

být navzájem vázány například prostřednictvím atomu kyslíku nebo dusíku za vytvoření kruhové struktury.

Tato aminoxidová povrchově aktivní činidla zvláště zahrnují alkyldimethylaminoxidy s 10 až 18 atomy uhlíku v alkylovém podílu a alkoxyethylhydroethylaminoxidy s 8 až 12 atomy uhlíku v alkoxy podílu.

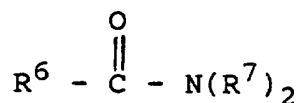
6. Alkylpolysacharidy, popsané v americkém patentovém spise číslo 4 565647 (Llenado, 21.ledna 1986), mají hydrofobní skupinu obsahující přibližně 6 až přibližně 30 atomů uhlíku, s výhodou přibližně 10 až přibližně 16 atomů uhlíku a polysacharid, například polyglykosid jakožto hydrofilní skupinu obsahující 1,3 až přibližně 10, s výhodou přibližně 1,3 až přibližně 3 a především přibližně 1,3 až přibližně 2,7 sacharidových jednotek. Může se použít jakéhokoli redukujícího sacharidu, obsahujícího 5 nebo 6 atomů uhlíku, například glukózy, galaktózy a galaktosylové podíly se mohou nahradit glykosylovými podíly. (Případná hydrofobní skupina je vázána v poloze 2, 3, 4, atd. a proto poskytuje glukózu nebo galaktózu oproti glukosidu nebo galaktosidu.) Inter-sacharidové vazby mohou být například mezi polohou přidavných sacharidových jednotek a polohami 2, 3, 4 a/nebo 6 předchozích sacharidových jednotek.

Popřípadě, což je však méně žádoucí, může polyalkylenoxidový řetězec vázat hydrofobní podíl a polysacharidový podíl. Výhodným alkylenoxidem je ethylenoxid. Jakožto typické hydrofobní skupiny se uvádějí alkylové skupiny buď nasycené, nebo nenasycené, rozvětvené nebo nerozvětvené, obsahující 8 až 18 atomů uhlíku, s výhodou 10 až 16 atomů uhlíku. S výhodou je alkylovou skupinou nasycená alkylová skupina s přímým řetězcem. Alkylová skupina může obsahovat až 3 hydroxylové skupiny a/nebo polyalkylenoxidový řetězec může obsahovat až 10 alkylenoxidových podílů, s výhodou nejvýše 5 alkylenoxidových podílů. Jakožto vhodné alkylové polysacharidy se uvádějí oktyl, nonyldecyl, undecyldodecyl, tridecyl, tetradecyl, pentadecyl, hexadecyl, heptadecyl a oktadecyl di-, tri-, tetra-, penta- a hexaglukosidy, galaktosidy, laktosidy, glukozózy, fruktozidy, fruktózy a/nebo galaktózy. Jakožto vhodné směsi se uvádějí kokosové alkyl, di-, tri-, tetra, a pentaglukosidy a lojové alkyl tetra-, penta- a hexaglukosidy. Výhodné alkylpolyglykosidy mají obecný vzorec



kde znamená R^2 alkylovou, alkylfenylovou, hydroxyalkylovou, hydroxyalkylfenylovou skupinu a jejich směsi, přičemž alkylový podíl obsahuje 10 až 18 atomů uhlíku, s výhodou 12 až 14 atomů uhlíku, n 2 nebo 3, s výhodou 2, to znamená 0 až přibližně 10, s výhodou 0 a x přibližně 1,3 až přibližně 10, s výhodou přibližně 1,3 až přibližně 3 a především přibližně 1,3 až přibližně 2,7. Glykosyl je s výhodou odvozen od glukózy. Pro přípravu těchto sloučenin se nejprve připravuje alkohol nebo alkylpolyethoxyalkohol a potom se nechává reagovat s glukózou nebo se zdrojem glukózy k vytvoření glukosidu (vázaného v poloze 1). Přídavné glykosylové jednotky se potom mohou vázat mezi jejich polohou 1 a předchozími glykosylovými jednotkami v poloze 2, 3, 4 a/nebo 6, s výhodou převážně v poloze 2.

7. Amid mastné kyseliny jakožto povrchově aktivní činidlo obecného vzorce



kde znamená R^6 alkylovou skupinu se 7 až 21 atomy uhlíku, s výhodou s 9 až 17 atomy uhlíku a R^7 atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, hydroxyalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a skupinu obecného vzorce $-(C_2H_4O)_xH$, kde znamená x přibližně 1 až přibližně 3.

Jakožto výhodné amidy se uvádějí amidy s 8 až 20 atomy uhlíku, monoethanolamidy, diethanolamidy a isopropanolamidy. Jiná povrchově aktivní činidla

Amfolytická povrchově aktivní činidla se mohou také včleňovat do čisticích prostředků. Tato povrchově aktivní činidla se popisují jakožto alifatické deriváty sekundárních nebo terciárních aminů nebo alifatické deriváty heterocyklických sekundárních a terciárních aminů, ve kterých alifatický podíl může mít přímý nebo rozvětvený řetězec. Jeden z alifatických substituentů obsahuje alespoň 8 atomů uhlíku, zpravidla 8 až 18 atomů uhlíku a alespoň jeden obsahuje aniontovou ve vodě solubilizační skupinu, například karboxyskupinu, sulfonátovou skupinu a sulfátovou skupinu. Podle amerického patentového spisu číslo 3 929 678 (Laughlin a kol., 30 prosince 1975) sloupec 19, řádek 18 až 35, se například používá amfolytických povrchově aktivních činidel.

Obojetná povrchově aktivní činidla se mohou také včleňovat do čisticích prostředků podle vynálezu. Tato povrchově aktivní činidla jsou popisována jakožto deriváty sekundárních a terciárních aminů, deriváty heterocyklických sekundárních a terciárních aminů nebo deriváty kvarterních amoniových, kvarterních fosfoniových nebo terciárních sulfoniových sloučenin. Příklady užitečných obojetných povrchově aktivních činidel jsou popsány v americkém patentovém spise číslo 3 929 678 (Laughlin a kol., 30. prosince 1975) sloupec 19, řádek 38 až sloupec 22, řádek 48.

Taková amfolytická a obojetná povrchově aktivní činidla se obecně používají s jedním nebo s několika aniontovými a/nebo neiontovými povrchově aktivními činidly. Pro takové použití jsou obzvláště vhodné betain a sulfobetain ("sultain") a jejich směsi.

Výhodnými přídavnými povrchově aktivními činidly jsou aniontová a neiontová povrchově aktivní činidla. Jakožto výhodná neiontová povrchově aktivní činidla se uvádějí polyethylenoxidové polypropylenoxidové a polybutenoxidové kondenzační produkty alkylfenolů; alkylethoxylátové kondenzační produkty alifatických alkoholů s ethylenoxidem, kondenzační produkty ethylenoxidu s hydrofobní bází, vytvořené kondenzací propylenoxidu s propylen-glykolem, kondenzační produkt ethylenoxidu s produktem, získaným reakcí propylenoxidu a ethylendiaminu, alkylpolysacharidy zvláště alkylpolysacharidy s hydrofobním podílem obsahujícím přibližně 6 až přibližně 30 atomů uhlíku a polysacharidovou skupinu obsahu-

jící přibližně 1,3 až 10 sacharidových jednotek a amidy mastných kyselin a jejich směsi.

Pokud prostředky podle vynálezu obsahují tato přídatná povrchově aktivní činidla, jsou tato přídatná povrchově aktivní činidla obsažena ve hmotnostním množství přibližně 1 až 15 %, s výhodou přibližně 2 až přibližně 10 %.

Jinými případnými složkami jsou detergenční přísady - builders ("builder") buď organického, nebo anorganického typu, jakkoliv není obecně výhodné takovéto builders v čisticích prostředcích podle vynálezu používat. Jakožto příklad ve vodě rozpustných anorganických builders, kterých se může používat buď samotných, nebo ve vzájemných směsích nebo s organickými alkalickými sekvestračními builderovými solemi, se uvádějí glycin, alkyljantarany a alkenyljantarany, uhličitany alkalických kovů, fosfáty, polyfosfáty a silikáty. Jakožto specifické příklady takových solí se uvádějí tripolyfosfát, uhličitany sodný, uhličitany draselný, pyrofosfát sodný, pyrofosfát draselný, tripolyfosfát draselný a hexametafosfát sodný. Jakožto příklady organických builderových solí, kterých se může používat samotných nebo ve směsích s jinými látkami nebo ve směsích se shora uvedenými anorganickými builderovými solemi, se uvádějí polykarboxyláty alkalických kovů, které příkladně zahrnují, přičemž výčet není míněn jako omezení, ve vodě rozpustné citráty, například citrát sodný a draselný, vinan sodný a draselný, ethylendiamintetraacetát sodný nebo draselný, N-(2-hydroxyethyl)ethylendiamintriacetát sodný a draselný, nitrilotriacetát sodný a draselný N-(2-hydroxyethyl)nitrilotriacetát sodný a draselný, oxydisukcinát sodný a draselný a tartrátmonosukcinát a tartrátdisukcinát sodný a draselný, jak je popsáno v americkém patentovém spise číslo 4 663 071 (Bush a kol., 5. května 1987). V čisticích prostředcích podle vynálezu se může používat jiných organických builders, jako jsou například ve vodě rozpustné fosfonáty. Obecně však v čisticích prostředcích podle vynálezu mají builders omezené použití, pokud jsou čisticí prostředky podle vynálezu ve formě kapalných čisticích prostředků lehkého typu ("light duty") pro nádobí. Pokud jsou potom v takových prostředcích podle vynálezu případné builders obsaženy, jsou zpravidla obsaženy ve hmotnostním množství přibližně 1 až přibližně 10 %, s výhodou přibližně 2 až přibližně 5 %.

Jakožto jiné vhodné složky se uvádějí ředidla, rozpouštědla, barviva, parfemy a hydrotropní látky (výhodné). Jako ředidlo je možno použít například anorganických solí, například síranu sodného a draselného, chloridu amonného, chloridu sodného a draselného a hydrogenuhličitany sodného. Vhodná ředidla pro čisticí prostředky podle vynálezu jsou zpravidla obsažena ve hmotnostním množství přibližně 1 až přibližně 10 %, s výhodou přibližně 2 až přibližně 5 %.

Jakožto vhodná rozpouštědla pro čisticí prostředky podle vynálezu se příkladně uvádějí voda a nízkomolekulární alkoholy, jako jsou ethylalkohol a isopropanol. Rozpouštědla pro čisticí prostředky podle vynálezu jsou zpravidla obsažena ve hmotnostním množství přibližně 1 až přibližně 60 %, s výhodou přibližně 5 až přibližně 50 %.

Hydrotropní činidla, jako jsou toluensulfonát sodný a draselný, xylensulfonát sodný a draselný, kumensulfonát sodný a draselný, sulfojantarán trojsodný a trojdraselný a podobné sloučeniny (viz americký patentový spis číslo 3 915903) se popřípadě mohou použít pro dosažení žádoucí stálosti a viskozity produktu. Zjistilo se, že hydrotropní činidla mohou mít kladný vliv na pění čisticích prostředků podle vynálezu. Jakkoliv není záměrem vázat vynález na nějakou teorii, je to pravděpodobně vlivem viskozitních charakteristik takových hydrotropních činidel. Hydrotropní činidla, použitá v čisticích prostředcích podle vynálezu, jsou zpravidla obsažena ve hmotnostním množství přibližně 1 až přibližně 10 %, s výhodou přibližně 2 až přibližně 7 %.

Případné složky, používané v kapalných čisticích prostředcích podle vynálezu případně určených pro mytí nádobí, obsahují k podpoře čištění odpadu ethoxylovaná neiontová povrchově aktivní činidla typu podle amerického patentového spisu číslo 4 316824 (Pancheri, 23. února 1982).

Jakkoliv není záměrem vázat vynález na nějakou teorii, jsou pravděpodobně čisticí prostředky podle vynálezu výhodné proto, že vykazují neočekávatelně vysoké pění a schopnost odstraňovat tuky a poskytují umyté nádobí, které nemá "mastný" omak, což je obzvláště důležité pro spotřebitele, kdy se čistota nádobí posuzuje podle odstranění "mastného" omaku. Kromě toho opět bez záměru vázat na nějakou teorii se zdá, že přídavné výhody čisticích prostředků podle vynálezu jsou snadný oplach a snižování kluzkého omaku, spojeného typicky s kapalnými čisticími prostředky. To je důležité pro spotřebitelský trh, kde je takový "kluzký" omak nepříznivý a je vnímán jako nedostatečný oplach povrchově aktivních činidel z povrchu nádobí.

Podle vynálezu se špinavé nádobí uvádí do styku s účinným množstvím zpravidla s přibližně 0,5 ml až přibližně 20 ml (na 25 mytých nádob), s výhodou s přibližně 3 až přibližně 10 ml čisticího prostředku podle vynálezu. Skutečné množství kapalného čisticího prostředku závisí na úsudku uživatele a zpravidla závisí na takových faktorech, jako je například formulace příslušného čisticího prostředku včetně koncentrace účinné látky v čisticím prostředku, počet mytých nádob a stupeň zašpinění nádob. Určitá formulace čisticího prostředku podle vynálezu naopak závisí na četných faktorech, závisících na požadavcích trhu (například ve Spojených státech amerických, v Japonsku a v Evropě). V následujících příkladech jsou popisovány typické způsoby mytí nádobí za použití čisticího prostředku podle vynálezu. Tyto příklady jsou však určeny toliko k objasnění a nikoliv k omezení vynálezu.

Podle typického použití ve Spojených státech amerických se používá přibližně 3 ml až přibližně 15 ml, s výhodou přibližně 5 ml až přibližně 10 ml kapalného čisticího prostředku spolu s přibližně 1 000 až přibližně 10 000 ml vody, zpravidla s přibližně 3 000 až přibližně 5 000 ml vody v dřezu o objemové kapacitě přibližně 5 000 ml až přibližně 20 000 ml, zpravidla přibližně 10 000 ml až 15 000 ml. Čisticí prostředek obsahuje povrchově aktivní směs ve hmotnostním množství přibližně 21 až přibližně 44 %, s výhodou přibližně 25 až přibližně 40 %. Ušpiněné nádobí se ponořuje do dřezu obsahujícího čisticí prostředek a vodu a čistí se stykem ušpiněného povrchu nádobí například

s hadříkem nebo s houbičkou. Hadřík, houbička nebo podobná pomůcka se může ponořovat do směsi čisticího prostředku a vody před uvedením do styku s povrchem nádobí a zpravidla potom uvádět do styku s povrchem nádobí po dobu přibližně 1 až 10 sekund, jakkoliv se doba mění podle použití a podle uživatele. Uvádění hadříku, houbičky nebo podobné pomůcky do styku s povrchem nádoby je s výhodou doprovázeno současným drhnutím povrchu nádobí.

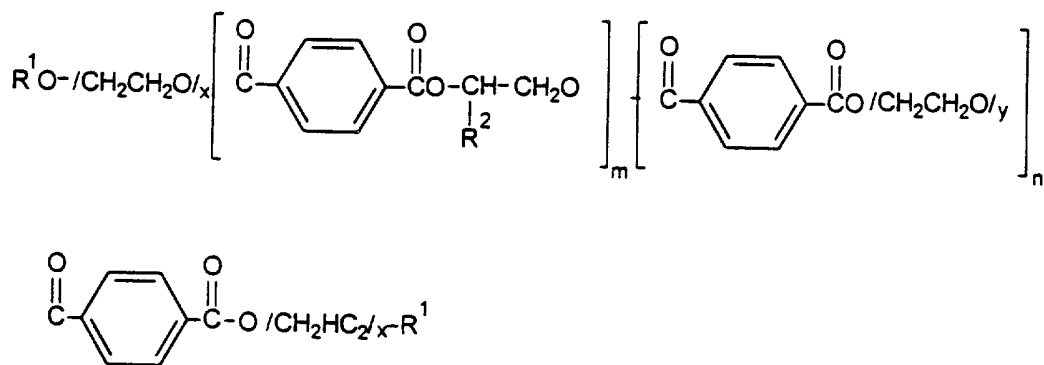
Podle typického použití v Evropě se používá přibližně 3 ml až přibližně 15 ml, s výhodou přibližně 3 ml až přibližně 10 ml kapalného čisticího prostředku spolu s přibližně 1 000 až přibližně 10 000 ml vody, zpravidla s přibližně 3 000 až přibližně 5 000 ml vody v dřezu o objemové kapacitě přibližně 5 000 ml až přibližně 20 000 ml, zpravidla přibližně 10 000 ml až 15 000 ml. Čisticí prostředek obsahuje povrchově aktivní směs ve hmotnostním množství přibližně 21 až přibližně 44 %, s výhodou přibližně 25 až přibližně 35 %. Ušpiněné nádobí se ponořuje do dřezu obsahujícího čisticí prostředek a vodu a čistí se stykem ušpiněného povrchu nádobí například s hadříkem nebo s houbičkou. Hadřík, houbička nebo podobná pomůcka se může ponořovat do směsi čisticího prostředku a vody před uvedením do styku s povrchem nádobí a zpravidla potom uvádět do styku s povrchem nádobí po dobu přibližně 1 až 10 sekund, jakkoliv se doba mění podle použití a podle uživatele. Uvádění hadříku, houbičky nebo podobné pomůcky do styku s povrchem nádoby je s výhodou doprovázeno současným drhnutím povrchu nádobí.

Podle typického použití v Latinské Americe a v Japonsku se používá přibližně 1 ml až přibližně 50 ml, s výhodou přibližně 2 ml až přibližně 10 ml kapalného čisticího prostředku spolu s přibližně 50 ml až přibližně 2 000 ml vody, zpravidla s přibližně 100 až přibližně 1 000 ml vody v nádobě o objemové kapacitě přibližně 500 ml až přibližně 5 000 ml, zpravidla přibližně 500 ml až 2 000 ml. Čisticí prostředek obsahuje povrchově aktivní směs ve hmotnostním množství přibližně 5 až přibližně 40 %, s výhodou přibližně 10 až přibližně 30 %. Ušpiněné nádobí se čistí stykem ušpiněného povrchu nádobí stykem například s hadříkem nebo s houbičkou. Hadřík, houbička nebo podobná pomůcka se může ponořovat do směsi čisticího prostředku a vody před uvedením do styku s povrchem nádobí a zpravidla potom uvádět do styku s povrchem nádobí po dobu přibližně 1 až 10 sekund, jakkoliv se doba mění podle použití a podle uživatele. Uvádění hadříku, houbičky nebo podobné pomůcky do styku s povrchem nádoby je s výhodou doprovázeno současným drhnutím povrchu nádobí.

Podle jiných způsobů použití se špinavé nádobí ponořuje do vodné lázně v nepřítomnosti jakéhokoliv čisticího prostředku pro mytí nádobí. Pomůcka pro absorpci kapalného prostředku pro mytí nádobí, jako například houbička, se vnáší přímo do odděleného množství nezředěného kapalného prostředku pro mytí nádobí na dobu zpravidla přibližně 1 až 5 sekund. Mycí pomůcka a proto také nezředěný čisticí kapalný prostředek na nádobí se potom uvádějí jednotlivě do styku s povrchem zašpiněného nádobí k odstranění špíny. Absorpční pomůcka se zpravidla uvádí do styku s každým povrchem nádobí po dobu přibližně 1 až 10 sekund, jakkoliv se doba mění podle použití a podle uživatele. Uvádění hadříku, houbičky nebo podobné pomůcky do styku s povrchem nádoby je s výhodou doprovázeno současným drhnutím povrchu nádobí.

V závislosti na přání pracovníka v oboru mohou čisticí prostředky podle vynálezu obsahovat více nebo méně různých činidel, snižujících pění. Pro čisticí prostředky k mytí nádobí je zpravidla žádoucí vysoké pění, takže se nepoužívá žádných přísad k omezování pění. Pro praní v pračkách, plněných shora, může být žádoucí určité omezování pění a pro praní v pračkách, plněných zpredu, může být výhodné značné omezování pění. Jsou známa nejrozličnější činidla k omezování pění a mohou se volit podle potřeby. Volba činidla pro omezování pění nebo směsí takových činidel pro každý určitý čisticí prostředek závisí nejen na obsahu a množství použitého polyhydroxyamidu mastné kyseliny, ale také na obsahu jiných složek čisticího prostředku. Zdá se, že pro použití s polyhydroxyamidy mastných kyselin jsou různé typy činidel omezujících pění na silikonové bázi mnohem účinnější (to znamená, že se jich může použít menší množství) než různých jiných typů činidel pro omezování pění. Obzvláště výhodná jsou silikonová činidla, omezující pění, obchodního označení AE, X2-3419, Q2-3302 a DC-544 (společnosti Dow Corning)

Pracovníci v oboru, připravující prací prostředky, obsahující přísady podporující uvolňování špíny, mohou volit z nejrozličnějších činidel (popsaných například v amerických patentových spisech číslo 3 962152, 4 116885, 4 238531 4 702857, 4 721580 a 4 877896). Přidavná činidla, podporující uvolňování špíny zahrnují neiontový oligomerní esterifikační produkt reakce směsi obsahující zdroj alkoxy skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku ukončených polyethoxyjednotek (například vzorce $\text{CH}_3[\text{OCH}_2\text{CH}_2]_{16}\text{OH}$), zdroj tereftaloylových jednotek (například dimethyltereftalát), zdroj poly(oxyethylen)oxyjednotek (například polyethylenglykol 1500), zdroj oxyisopropylenoxyjednotek (například 1,2-propylenglykol) a zdroj oxyethylenoxyjednotek (například ethylenglykol), zvláště za molového poměru oxyethylenoxyjednotek : oxyisopropylenoxyjednotek alespoň přibližně 0,5 : 1. Taková neiontová činidla ovlivňující, uvolňování špíny mají obecný vzorec



kde znamená R^1 nižší alkylovou skupinu (například s 1 až 4 atomy uhlíku), zvláště methylovou skupinu, x a y vždy celé číslo přibližně 6 až přibližně 100, m celé číslo přibližně 0,75 až přibližně 30, n celé číslo přibližně 0,25 až přibližně 20 a R^2 směs atomů vodíku a methylové skupiny za molového poměru oxyethylenoxy : oxyisopropylenoxy alespoň přibližně 0,5 : 1.

Jiným výhodným typem činidla, podporujícího uvolňování špíny, jsou aniontová činidla obecně popsána v americkém patentovém spise číslo 4 877896 avšak za podmínky, že jsou taková činidla v podstatě prostá monomerů typu HOROH, kde znamená R propylenovou nebo vyšší alkylovou skupinu. Jakožto činidla, podporující uvolňování špíny, podle amerického patentového spisu číslo 4 877896, se příkladně uvádějí reakční produkt dimethylteraftalátu, ethylenglykolu, 1,2 propylenglykolu a 3-natriumsulfobenzoové kyseliny, přičemž přídavné činidlo, podporující uvolňování špíny, může obsahovat například reakční produkt dimethyltereftalátu, ethylenglykolu, 5-natriumsulfoixoftalátu a 3-natriumsulfobenzoové kyseliny. Takových činidel se s výhodou používá v granulovaných pracích prostředcích.

Pracovník v oboru může také určit, že je výhodné použití neperboritanových bělicích přísad, zvláště ve vysoce účinných ("heavy-duty") granulovaných pracích prostředcích. Obchodně jsou dostupné nejrůznější peroxybělicí přísady a může se jich používat, avšak běžné a ekonomické jsou peroxyuhličitany. Prostředky podle vynálezu mohou obsahovat pevné peroxyuhličitanové přísady, zpravidla ve formě sodné soli a ve hmotnostním množství 3 až 20 %, s výhodou 5 až 18 % a především 8 až 15 %.

Peroxyuhličitan sodný je přídavným činidlem a odpovídá vzorci $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ a je obchodně dostupný ve formě krystalické pevné látky. Nejběžnější materiál zahrnuje malé množství sekvestrantů těžkých kovů jako ethylendiamintetraoctové kyseliny (EDTA), 1-hydroxyethyliden-1,1-difosfonové kyseliny (HEDP) nebo aminofosfonátu, které se vnášejí v průběhu výroby. Podle vynálezu se peroxyuhličitan vnáší do čistícího prostředku bez další ochrany, s výhodou se však používá takového prostředku v povlečené formě. Jakkoliv se může použít nejrůznějších povlaků, nejekonomičtější je silikát sodný za poměru oxid křemičitý : oxid sodný 1,6 : 1 až 1,8 : 1, s výhodou 2,0 : 1, používaný jakožto vodný roztok a vysušený za dosažení hmotnostně 2 až 10 %, zpravidla 3 až 5 % silikátové sušiny na hmotnost peroxyuhličitanu. Pro vytvoření povlaku se také může použít křemičitanu hořečnatého a chalatačního činidla, například shora uvedeného.

Velikost částic krystalického peroxyuhličitanu je 350 až 450 mikrometrů se střední velikostí přibližně 400 mikrometrů. Po případném povlečení mají krystaly velikost 400 až 600 mikrometrů.

Jakkoliv se těžké kovy, obsažené v uhličitanu sodném, použitým pro výrobu peroxyuhličitanu, mohou omezovat včleněním sekvestračních činidel do reakční směsi, musí se peroxyuhličitan vždy chránit před těžkými kovy, obsaženými jako nečistota v jiných složkách čistícího prostředku. Zjistilo se, že celkový obsah iontů železa, mědi a manganu má být menší než 20 ppm, aby se předešlo nepříjemnému nepříznivému vlivu na stálost peroxyuhličitanu.

Použití hořečnatých iontů (například 1 %, zpravidla 0,16 až 3,0 % chloridu hořečnatého) poskytuje obzvláště výhodné kapalně prostředky na mytí nádobí, které jsou charakterizovány svými obzvláště žádoucími charakteristikami pěnění. Příklady X A a B objasňují takové mycí prostředky na nádobí. Příklady

X C a D objasňují vyšší prostředky, odstraňující tuky, obsahující vápenaté ionty. V rámci vynálezu jsou čisticí prostředky, obsahující hořčík a vápník vždy ve formě vápenatých a hořečnatých iontů.

Příklady provedení vynálezu

N-methyl,1-deoxyglucityllauramidové povrchově aktivní činidlo, používané podle následujících příkladů, se připravuje tímto způsobem:

Jakkoliv pracovník v oboru může obměňovat konfiguraci aparatury, obsahuje vhodné zařízení pro přípravu čtyřhrdlovou baňku o obsahu tří litrů, vybavenou motorkem poháněným lopatkovým míchadlem a teploměrem dostatečné délky, aby byl ve styku s reakční směsí. Druhá dvě hrdla baňky jsou opatřena bočním ramenem pro vyplachování dusíkem a bočním ramenem s velkou světlostí (pozor: boční rameno o velké světlosti je důležité v případě velmi rychlého vývoje methanolu), ke kterému je připojen účinný sběrný kondenzátor a vakuový výstup. Vakuový výstup je spojen se zdrojem dusíku a s vakuometrem a s odsavačem a se zachycovačem. Vyhřívací 500 wattový plášť s řízením teploty pomocí regulačního transformátoru ("Variac"), použitý k zahřívání reakce, je umístěn na laboratorním přípravku tak, že ho lze snadno zvedat nebo spouštět k dalšímu řízení teploty reakce.

N-methylglukamin (195 g, 1,0 mol, Aldrich, M4700-0) a methyllaurát (Procter & Gamble CE 1270, 220, 9 g, 1,0 mol) se vnesou do baňky. Směs pevné a kapalné látky se zahřívá za míchání a vymývání dusíkem k vytvoření taveniny (přibližně 125 minut). Když teplota taveniny dosáhne 145 °C, přidá se katalyzátor (bezvodý práškový uhličitán sodný, 10,5 g, 0,1 mol, J.T. Baker). Zastaví se promývání dusíkem a odávač a výstup dusíku se nastaví k získání vakua 16,95 kPa. Od této chvíle se reakční teplota udržuje na 150 °C nastavením Variacu a/nebo zvyšováním nebo spouštěním pláště.

V průběhu sedmi minut se první methanolové bublinky ukáží na menisku reakční směsi. Potom nastává brzy bouřlivá reakce. Methanol se oddestilovává, dokud se vytváří. Vakuum se nastaví na přibližně 0,033.86 MPa. Vakuum se zvyšuje přibližně následovně (v MPa po dobu danou v minutách): 0,033.86 MPa po 3 minuty, 0,067.72 MPa po 7 minut, 84,65 po 10 minut. Po jedenácti minutách od začátku vytváření methanolu se zahřívání a míchání přeruší současně s určitým pěněním. Produkt se ochladí a nechá se ztuhnout.

Následující příklady praktického provedení vynález objasňují, nijak ho však neomezují.

Příklad 1

Formuluji se následující čisticí prostředky, jejichž složení se uvádí hmotnostně v procentech. Prostředky se připravují tímto způsobem:

Nejprve se připraví pasta povrchově aktivního činidla smíšením příslušného povrchově aktivního činidla s vodou nebo s alkoholem. Jakožto povrchově aktivní činidla, obsažená v této pastě povrchově aktivního činidla, se uvádějí polyhydroxyamidy mastné kyseliny podle vynálezu. Ideálně má být pasta povrchově aktivního činidla čerpatelná při teplotě místnosti nebo při zvýšené teplotě. Odděleně se ve velké mísici nádobě s vrtulovým míchadlem spojí tři čtvrtiny vody formulovaného prostředku, polovina alkoholu formulovaného prostředku a jakákoliv potřebná hydrotropní činidla (například xylensulfonát, kumensulfonát, toluensulfonát) a směs se míchá až do vytvoření čirého roztoku. Potom se přidá hořčík a potom pasta povrchově aktivního činidla za vytvoření směsi.

Hořčík se může přidávat přímo do mísicí nádoby ve formě chloridu hořečnatého, síranu hořečnatého nebo oxidu hořečnatého nebo ve formě prášku hydroxidu hořečnatého. Práškovitý oxid nebo hydroxid hořečnatý se přidávají do kyselé formy povrchově aktivních solí (jako jsou například alkylbenzensulfonáty, alkylsulfáty, alkylethoxylované sulfáty, methylestersulfonáty) do pasty povrchově aktivního činidla. Jestliže se oxid nebo hydroxid hořečnatý přidávají ve formě prášku, přidává se za mísení méně než stechiometricky požadované množství k zajištění dokonalého rozpuštění. Hodnota pH pasty povrchově aktivního činidla, obsahujícího hořčík, se potom nastaví použitím roztoku hydroxidu sodného nebo hydroxidu draselného.

Směs se míchá až do získání homogenního čirého roztoku. Potom se může přidat přídavná voda, alkohol a jakékoliv přídavné hydrotropní činidlo (přidávané ve formě roztoku) k nastavení žádané viskozity roztoku produktu, ideálně 50 až 1 000 mPa s, měřeno Brookfieldovým viskozimetrem při teplotě 21 °C. Hodnota pH produktu se upraví buď přidáním kyseliny chlorovodíkové, nebo přidáním roztoku hydroxidu sodného na $7,0 \pm 0,7$ pro prostředky, obsahující amoniové ionty a na $8,5 \pm 1,5$ pro prostředky, prosté amoniových iontů.

V posledním stupni se přidávají parfem, barvivo a jiné přísady, například pro úpravu opacity, jako Lytron a ethylenglykoldistearát. Lytron se může přímo přidávat ve formě disperze za míchání. Ethylenglykoldistearát se musí přidávat v roztaveném stavu za rychlého míchání k vytvoření žádaných perleťových krysťalů.

Složka	A	B	C	D	E
C ₁₂₋₁₄ alkyl-N-methylglukamid	5,0	12,5	9,0	10,0	20,0
natrium C _{11,2} lineární alkylbenzensulfonát	15,0	-	-	10,0	-
amonium kokosový alkoholethoxylát(středně 1,0)sulfát	10,0	15,0	10,0	10,0	10,0
amoniumkokosový alkoholsulfát	-	-	5,0	-	-
oxid hořečnatý	2,0	2,0	1,5	2,5	2,0
dodecyldimethylaminoxid	-	4,0	3,5	-	3,0
kokosový amidopropyldimethylbetain	2,0	-	2,0	4,0	-
kokosový monoethanolamid	2,0	-	-	1,0	2,0
kokosový diethanolamid	2,0	-	-	1,0	-

Složka	A	B	C	D	E
natriumkumensulfonát	-	4,0	3,0	2,0	4,0
kaliumtoluensulfonát	3,0	-	-	3,0	-
propylenglykol	-	-	-	-	3,0
ethanol	4,0	5,0	5,0	5,0	2,0
voda & směs (barviv, parfemu, opacitu upravujících a podob- ných přísad)			do 100 %		

Příklad 2

Formulují se následující čisticí prostředky o složení uváděném hmotnostně v procentech. Tyto čisticí prostředky se připravují stejně jako prostředky podle příkladu 1.

Složka	A	B	C	D	E
C ₁₂₋₁₄ alkyl-N-methylglukamid	5,0	12,5	10,0	10,0	6,0
natrium C _{11,2} lineární alkyl- benzensulfonát	10,0	-	-	-	-
amonium kokosový alkoholetho- xylát(středně 1,0)sulfát		25,0	-	-	8,0
amoniumkokosový alkoholsulfát	10,0	5,0	-	-	8,0
sodná sůl methylestersulfonátu kokosové kyseliny	-	-	15,0	-	-
oxid hořečnatý	0,5	1,5	0,8	0,6	1,8
natrium C ₁₄₋₁₆ α-olefinsulfonát	-	-	-	20,0	-
kokosový polyglykosid (středně 1,6 glukosových jednotek na molekulu)	-	5,0	-	-	-
dodecyldimethylaminoxid	3,0	3,0	-	5,0	1,6
kokosový amidopropyldimethylbetain	3,0	-	3,0	-	-
kokosový monoethanolamid	2,0	-	-	-	-
natriumkumensulfonát	2,0	3,0	3,0	3,0	4,0
kaliumtoluensulfonát	-	-	2,0	-	-
ethanol	5,0	4,0	-	3,0	2,5
voda & směs (barviv, parfemu, opacitu upravujících a podob- ných přísad)			do 100 %		

Příklad 3

Formulují se následující čisticí prostředky o složení uváděném hmotnostně v procentech. Tyto čisticí prostředky se připravují stejně jako prostředky podle příkladu 1.

Složka	A	B	C	D
C ₁₂₋₁₄ alkyl-N-methylglukamid	15,0	20,0	12,5	5,0
natrium C _{11,2} lineární alkyl- benzensulfonát	-	5,0	-	-
amonium kokosový alkoholetho- xylát(středně 1,0)sulfát	15,0	5,0	-	-
sodná sůl methylestersulfonátu kokosové kyseliny	-	-	-	-
oxid hořečnatý	0,5	0,7	2,0	1,9
kokosový polyglykosid (středně 1,6 glukosových jednotek na molekulu)	-	-	-	15,0
dodecyldimethylaminoxid	3,0	6,0	-	-
kokosový amidopropyldimethylbetain	-	-	3,0	-
hexadecyldimethylbetain	-	-	-	5,0
kokosový ethanolamid	3,0	2,0	-	-
natriumkumensulfonát	3,0	-	-	-
natriumxylensulfonát	-	3,0	-	-
kaliumtoluensulfonát	-	-	2,0	2,0
ethanol	4,0	3,0	3,0	4,0
voda & směs (barviv, parfemu, opacitu upravujících a podob- ných přísad)			do 100 %	

Příklad 4

Formulují se následující čisticí prostředky o složení uvádě-
ném hmotnostně v procentech. Tyto čisticí prostředky se připravu-
jí stejně jako prostředky podle příkladu 1.

Složka	A	B	C	D	E
amonium C _{11,2} lineární alkyl- benzensulfonát	-	10,0	8,0	13,5	13,5
N-methylglukamid					
C ₁₂₋₁₄ mastné kyseliny	16,5	12,5	10,0	12,5	10,0
amonium C ₁₂₋₁₄ alkyl(EO) sulfát	12,5	11,0	10,0	-	6,0
kokamidpropylbetain	1,5	4,0	3,0	2,0	2,0
hexadecyldimethylbetain	2,0	3,5	3,0	3,0	2,5
kokosový monoethanolamid	3,8	3,8	3,8	2,0	-
C ₁₂₋₁₄ alkyldimethylaminoxid	-	-	4,0	2,0	3,0
natriumkumensulfonát	1,0	1,0	1,0	1,0	2,0
ethanol	4,5	5,0	5,0	4,0	4,0
močovina	0,5	-	-	-	0,7
hydroxid hořečnatý	1,6	1,5	1,5	1,5	1,5
voda & směs (barviv, parfemu, opacitu upravujících a podob- ných přísad)				do 100 %	

Příklad 5

Formulují se následující čisticí prostředky o složení uváděném hmotnostně v procentech. Tyto čisticí prostředky se připravují stejně jako prostředky podle příkladu 1.

Složka	A	B	C	D	E	F
C ₁₄₋₁₆ α-olefinsulfonát	-	-	-	5,0	-	-
C ₁₄₋₁₆ α-olefinsulfonát hořečnatý	5,0	10,0	10,0	5,0	-	-
dodecylbenzensulfonát	-	-	-	-	5,0	-
N-methylglukamid C ₁₂₋₁₄ mastné kyseliny	12,0	12,0	5,0	0,0	10,0	12,0
C ₁₂₋₁₄ alkylethoxy- (středně 0,8)sulfát hořečnatý	12,0	12,0	-	-	-	15,0
C ₁₂₋₁₃ alkylethoxy- (středně 1,0)sulfát hořečnatý	-	-	-	5,0	5,0	-
C ₁₀ primární alkoholethoxy- xylát (středně 8,0)	-	-	-	4,0	-	-
C ₁₂₋₁₄ dimethylbetain	4,0	-	-	-	-	-
C ₁₂₋₁₄ amidopropyldi- methylbetain	-	-	3,0	3,0	3,0	3,0
monoethanolamid kokosové kyseliny	-	-	-	2,0	-	-
diethanolamid kokosové kyseliny	-	-	2,0	2,0	-	-
kokosový dimethylamin- oxid	-	3,0	-	-	3,0	3,0
natriumkumensulfonát	3,0	2,0	2,0	3,0	5,0	2,0
natriumxylensulfonát	1,0	3,0	3,0	-	-	2,0
ethanol	5,0	5,0	3,0	4,0	5,0	4,0
ethylenglykoldistearát	-	-	-	1,0	-	-
močovina	2,0	1,5	-	-	-	-
voda & směs (barviv, parfemu, opacitu upravujících a podob- ných přísad)	do 100 %					

Příklad 6

Formulují se následující čisticí prostředky o složení uváděném hmotnostně v procentech. Tyto čisticí prostředky se připravují stejně jako prostředky podle příkladu 1.

Složka	A	B	C	D	E	F
N-methylglukamid						
C ₁₂₋₁₄ mastné kyseliny	5,0	10,0	14,0	8,0	10,0	10,0
C ₁₂₋₁₄ alkylethoxy- (středně 0,8)sulfát hořečnatý	5,0	-	-	-	-	-
C ₁₂₋₁₃ alkylethoxy- (středně 1,0)sulfát hořečnatý	5,0	10,0	13,0	-	-	10,0
C ₁₂₋₁₃ alkylethoxy- (středně 6,5)sulfát hořečnatý	5,0	-	-	13,0	-	-
C ₁₄₋₁₆ parafinsulfonát hořečnatý	-	5,0	-	5,0	10,0	-
C ₁₂₋₁₄ methylestersulfo- nát hořečnatý	-	-	-	5,0	10,0	-
C ₁₂₋₁₄ polyglukosid	5,0	5,0	-	-	-	5,0
C ₁₀ primární alkoholetho- xylát (středně 8,0)	-	-	-	-	-	4,0
C ₁₂₋₁₄ dimethylbetain	-	3,0	-	-	-	-
C ₁₂₋₁₄ amidopropyldi- methylbetain	2,0	-	-	-	2,0	-
monoethanolamid kokosové kyseliny	1,0	2,0	2,0	-	-	-
diethanolamid kokosové kyseliny	1,0	2,0	2,0	-	-	-
kokosový dimethylamin- oxid	1,0	-	3,0	5,0	2,0	4,0
natriumkumensulfonát	2,0	2,0	2,0	-	-	2,0
natriumxylensulfonát	2,0	2,0	2,0	3,0	4,0	2,0
ethanol	3,0	-	4,0	4,0	5,0	4,0
ethylenglykoldistearát	-	-	1,0	-	-	-
C ₁₆ dimethylbetain	-	-	3,0	-	-	-
voda & směs (barviv, parfemu, opacitu upravujících a podob- ných přísad)				do 100 %		

Příklad 7

Formulují se následující čisticí prostředky o složení uváděném hmotnostně v procentech. Tyto čisticí prostředky se připravují stejně jako prostředky podle příkladu 1.

Složka	A	B	C	D	E	F	G
natrium C ₁₄₋₁₅ para- finsulfonát	26,0	-	-	-	15,0	-	-
C ₁₄₋₁₆ parafinsulfo- nát hořečnatý	-	26,0	-	-	-	-	-
sodná sůl sulfatova- ného kokosového al- koholu ethoxylova- ného 3 mol ethoxy- lovaného oxidu	-	-	14,0	-	-	15,0	10,0
hořečnatá sůl sulfatova- ného kokosového al- koholu ethoxylova- ného 3 mol ethoxy- lovaného oxidu	-	-	-	34,0	-	-	-
natriumkokosový gly- cerylethersulfonát	-	-	-	-	5,0	-	-
kokosový glyceryl- ethersulfonát ho- řečnatý	-	-	-	-	-	5,0	-
N-methylglukamid C ₁₂₋₁₄ mastné ky- seliny	15,0	12,0	12,0	15,0	10,0	3,0	10,0
dimethyldodecyl- aminoxid	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	2,0
C ₁₂₋₁₄ acylamido- propyldimethyl- betain	-	5,0	-	5,0	-	5,0	-
triethanolamin	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	-
ethanol	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	-
Carbopol ^R 616	-	-	-	-	1,0	-	-
Carbopol ^R 617	-	-	-	-	-	2,0	-
voda & směs (barviv, parfemu, opacitu upravujících a podob- ných přísad)	do 100 %						

Příklad 8

Podle alternativního způsobu přípravy polyhydroxyamidů mastné kyseliny se postupuje následujícím způsobem.

Použije se reakční směsi obsahující 84,87 g methylesteru mastné kyseliny (dodavatel Procter & Gamble, methylester CE1270), 75,00 g N-methyl-D-glukaminu (dodavatel Aldrich Chemical Company M4700-0), 1,04 g methoxidu sodného (dodavatel: Aldrich Chemical Company 16,499-2) a 68,51 g methylalkoholu (hmotnostně 30 % vztaženo na reakční směs). Reakční nádoba má standardní vybavení pro zpětný tok, sušicí trubku, kondenzátor a míchací tyčinku. Při tomto způsobu se směšuje N-methylglukamin s methanolem za míchání v prostředí argonu a zahřívání se začíná s dobrým mícháním (míchací tyčinka, zpětný tok). Po 15 až 20 minutách má roztok žádanou teplotu a přidá se ester a methoxid sodný jakožto katalyzátor. Vzorky se periodicky odebírají k monitorování průbě-

hu reakce, přičemž se roztok dokonale vyčeří za 63,5 minut. Soudí se, že v této chvíli je reakce prakticky kompletní. Reakční směs se udržuje na teplotě zpětného toku po dobu 4 hodin. Získaná reakční směs váží 156,16 g. Po vakuovém vysušení je celkový výtěžek 106,92 g granulovaného vyčištěného produktu, který lze snadno rozdrtit na malé částičky. Procentový výtěžek není vypočten na této bázi, protože odebrání vzorku v průběhu reakce celkový výtěžek ovlivňuje. Reakce se může provádět hmotnostně při 80% a 90% koncentraci reakčních složek po dobu až 6 hodin, za získání produktu při mimořádně nízkém vytváření vedlejšího produktu.

Následující text není míněn jako omezení vynálezu, ale pouze jako jeho další objasnění technologických hledisek, která musí brát v úvahu pracovník v oboru při výrobě nejrůznějších čisticích prostředků za použití polyhydroxyamidů mastných kyselin.

Je jasné, že polyhydroxyamidy mastných kyselin jsou pro svoji amidické vazbu nestálé za vysoce zásaditých nebo vysoce kyselých podmínek. Jakkoliv se může tolerovat určitý rozklad, je výhodné, aby tyto materiály nebyly vystavovány hodnotám pH nad 11, s výhodou nad 10 nebo pod 3 po nevhodně dlouhou dobu. Hodnota pH konečného produktu (kapalného) je zpravidla 7,0 až 9,0.

Při výroba amidů polyhydroxymastných kyselin je zpravidla nutné alespoň částečně neutralizovat zásaditý katalyzátor používaný pro vytvoření amidické vazby. Jakkoliv se pro tento účel může použít jakékoliv kyseliny, je pracovníkům v oboru zřejmé, že je jednoduché a vhodné používat kyseliny, jejíž aniont je jinak užitečný a žádoucí v hotovém čisticím prostředku. Například se pro účely neutralizace může používat kyseliny citronové a vzniklý citrátový iont (přibližně 1 %) se ponechává v suspenzi s přibližně 40 % polyhydroxyamidu mastné kyseliny a může se čerpat do dalšího výrobního stupně procesu výroby hotového čisticího prostředku. Podobně se může použít kyselinových forem chemikálií jako například oxydisukcinátu, nitrilotriacetátu, ethylendiamintetraacetátu a systému tatrát/sukcinát.

Amidy polyhydroxymastných kyselin, odvozené od alkylů kokosových mastných kyselin (převážně 12 až 14 atomů uhlíku) jsou rozpustnější než jejich protějšky alkylů mastných kyselin loje (převážně 16 až 18 atomů uhlíku), proto se materiály s 12 až 14 atomy uhlíku poněkud snadněji formulují v kapalných směsích a jsou rozpustnější v pracích lázních se studenou vodou. Avšak materiály se 16 až 18 atomy uhlíku jsou také dobré, zvláště za okolností, kdy se při praní používá teplé až horké vody. Proto mohou být materiály se 16 až 18 atomy uhlíku lepšími detergentními prostředky než jejich protějšky se 12 až 14 atomy uhlíku. Pracovník v oboru proto může vyvážit snadnost přípravy s užitkovými vlastnostmi volbou určitého polyhydroxyamidu mastné kyseliny pro daný čisticí prostředek.

Připomíná se také, že se rozpustnost polyhydroxyamidů mastných kyselin může zvýšit v závislosti na nenasycenosti a/nebo větvení řetězce podílu mastné kyseliny. Materiály jako polyhydroxyamidy mastných kyselin, odvozené od olejové kyseliny a od iso-stearové kyseliny jsou mnohem rozpustnější než jejich n-alkylové protějšky.

Podobně rozpustnost polyhydroxyamidů mastných kyselin, připravených z disacharidů, trisacharidů atd. je zpravidla větší než rozpustnost jejich protějšků odvozených od monosacharidu. Tato vyšší rozpustnost může zvláště napomáhat při formulaci kapalných prostředků. Kromě toho polyhydroxyamidy mastných kyselin, jejichž polyhydroxyskupiny jsou odvozeny od maltózy, se jeví jakožto obzvláště detergenční, při použití ve směsi s běžnými alkylbenzensulfonátovými ("LAS") povrchově aktivními činidly. Jakkoliv není záměrem omezení na určitou teorii, zdá se, že směs LAS s polyhydroxyamidy mastných kyselin, odvozených od vyšších sacharidů, jako je například maltóza, vykazuje podstatné a neočekávané snížení mezifázového napětí ve vodném prostředí, čímž se podporuje čistící působení. (Způsob přípravy polyhydroxyamidu mastné kyseliny, odvozeného od maltózy je dále popsán.)

Polyhydroxyamidy mastných kyselin se mohou připravovat nejen z vyčištěných cukrů, ale také z hydrolyzovaných škrobů, například z kukuřičného škrobu, z bramborového škrobu nebo z jiného vhodného rostlinného škrobu, který obsahuje potřebné monosacharidy, disacharidy a podobně. To má zvláštní význam z ekonomického hlediska. Například takový "vysoko glukózový" kukuřičný sirup, "vysoko maltózový" kukuřičný sirup se mohou používat snadno a ekonomicky. Zdrojem suroviny pro přípravu polyhydroxyamidů mastných kyselin může být také delignifikovaná hydrolyzovaná buničina.

Jak shora uvedeno, polyhydroxyamidy mastných kyselin, odvozené od vyšších sacharidů, jako je například maltóza a laktóza, jsou mnohem rozpustnější než jejich protějšky. Kromě toho se zdá, že rozpustnější polyhydroxyamidy mastných kyselin mohou napomáhat v různé míře solubilizaci jejich méně rozpustných protějšků. Pracovník v oboru může proto volit například jako surovinu místo kukuřičného sirupu s vysokým obsahem glukózy sirup obsahující malé množství maltózy (například hmotnostně 1 nebo více procent %). Získaná směs polyhydroxymastných kyselin má obecně výhodnější charakteristiky rozpustnosti v širokém oboru teplota koncentrací než polyhydroxyamid mastné kyseliny, odvozený od "čisté" glukosy. Vedle ekonomických předností použití směsí cukrů ve srovnání s čistým cukrem ukazují polyhydroxyamidy mastných kyselin, připravené ze směsi cukrů ještě výhody snadné manipulace při výrobě. V některých případech se však projevuje pokles odstraňování tuků (při mytí nádobí) při koncentraci maltamidu mastné kyseliny nad přibližně 25 % a určité ztráty pění při koncentraci nad přibližně 33 % (jde o procentový obsah od maltamidu odvozených polyhydroxyamidů mastných kyselin na rozdíl od polyhydroxyamidů mastných kyselin odvozených od glukosy). Určité změny jsou možné v závislosti na délce řetězce podílu mastné kyseliny. Pracovník v oboru může volit takové směsi, které považuje za výhodné pro polyhydroxyamidy mastných kyselin, které mají poměr monosacharidů (například glukózy) k disacharidům a k vyšším sacharidům (například k maltóze) přibližně 4 : 1 až přibližně 99 : 1.

Příprava výhodných necyklizovaných polyhydroxyamidů mastných kyselin z esterů mastných kyselin a z N-alkylpolyolů se může provádět v alkoholických rozpouštědlech při teplotě přibližně 30 až přibližně 90 °C, s výhodou přibližně 50 až 80 °C. Nyní se zjistilo, že pro pracovníka v oboru může být vhodné například při přípravě kapalných detergentů pracovat v 1,2-propylenglykolovém roz-

pouštédle, jelikož se glykolové rozpouštédlo nemusí z reakčního produktu dokonale odstraňovat před použitím pro přípravu hotového čisticího prostředku. Podobně je pro pracovníky v oboru vhodné připravovat pevný, zpravidla granulovaný čisticí prostředek při teplotě 30 až 90 °C v rozpouštédlech, která obsahují ethoxylované alkoholy, například ethoxylované (EO 3 - 8) alkoholy alkoholy s 12 až 14 atomy uhlíku, které jsou obchodním produktem NEODOL 23 EO6,5 (Shell). Jestliže se použije ethoxylátů, je výhodné, aby neobsahovaly podstatnějsí množství neethoxylovaného alkoholu a především aby neobsahovaly podstatnějsí množství monoethoxylovaného alkoholu (označení "T")

Jakkoliv způsoby přípravy polyhydroxyamidů mastných kyselin jako takových nejsou předmětem tohoto vynálezu, připomínají se ještě další možnosti přípravy polyhydroxyamidů mastných kyselin a jsou dále popsány.

Zpravidla reakční sled v průmyslovém měřítku pro přípravu výhodně acyklických polyhydroxyamidů mastných kyselin zahrnuje následující stupně: Stupeň 1.- Příprava N-alkylpolyhydroxyaminového derivátu z žádaného cukru nebo z žádané směsi cukrů vytvořením aduktu N-alkylaminu a cukru, následovaná reakcí s vodíkem v přítomnosti katalyzátoru. Stupeň 2.- Reakce shora uvedeného polyhydroxyaminu s výhodou s esterem mastné kyseliny za vzniku amidické vazby. Jakkoliv jsou pro reakční sled stupně 2 vhodné nejružnější N-alkylpolyhydroxyaminy, jsou vhodné pro proces a z ekonomických důvodů jakožto surovina cukerné sirupy. Nejlepších výsledků při použití takových sirupů jakožto suroviny se dosahuje při volbě sirupů, které mají světlou barvu nebo jsou s výhodou bezbarvé ("vodově bílé"). Příprava N-alkylpolyhydroxyaminu z cukerného sirupu, získaného z rostlin. 1.

Příprava aduktu

Podle standardního způsobu se nechává reagovat přibližně 420 g přibližně 55% glukóзовého roztoku (kukuřičný sirup - přibližně 231 g glukózy - přibližně 1,28 mol) o barvě Gardner menší než 1 s přibližně 119 g přibližně 50% vodného roztoku methylaminu (59,5 g methylaminu - 1,92 mol) Methylaminový (MMA) roztok se vyčistí dusíkem a ochladí se na teplotu přibližně 10 °C nebo na ještě nižší teplotu. Vlije se kukuřičný sirup a zavede se dusík při teplotě přibližně 10 až 20 °C. Kukuřičný sirup se do methylaminového roztoku přidává pomalu při shora uvedené reakční teplotě. Gardnerovo číslo barvy se měří v následujících časových intervalech, udávaných v minutách.

Tabulka I

Doba v minutách	10	30	60	120	180	240
Reakční teplota °C	Gardnerova barva (přibližně)					
0	1	1	1	1	1	1
20	1	1		1	1	1
30	1	1	2	2	4	5
50	4	6	10	-	-	-

Ze shora uvedených hodnot je zřejmé, že Gardnerova barva pro adukt je mnohem horší, když se teplota zvyšuje nad 30 °C a při

přibližně 50 °C je doba, po kterou má adukt Gardnerovu barvu pod 7 je pouze 30 minut. Pro delší reakci a/nebo dobu prodlevy má být teplota nižší než přibližně 20 °C. Gardnerova barva má být menší než přibližně 7 a s výhodou menší než přibližně 4 pro dosažení dobré barvy glukaminu.

Když se používá nižší teploty pro vytvoření aduktu, doba k dosažení rovnovážné koncentrace aduktu se zkrátí za použití vyššího poměru aminu k cukru. Za molového poměru 1,5 : 1 aminu k cukru se dosáhne rovnováhy v přibližně dvou hodinách při reakční teplotě přibližně 30 °C. Při molovém poměru 1,2 : 1 za stejných podmínek je doba alespoň přibližně tři hodiny. Pro dobrou barvu se volí kombinace poměru aminu k cukru, reakční teploty a reakční doby k dosažení v podstatě rovnovážné konverze, například vyšší než přibližně 90 %, s výhodou vyšší než přibližně 95 % a dokonce vyšší než přibližně 99 %, vztaženo na cukr a barvu aduktu, která je nižší než přibližně 7, s výhodou nižší než přibližně 4 a především přibližně nižší než 1.

Při shora uvedeném postupu je reakční teplota nižší než přibližně 20 °C a kukuřičný sirup s rozdílnou barvou podle Gardnera a barvou MMA aduktu (po dosažení v podstatě rovnováhy v alespoň dvou hodinách) se uvádí v tabulce II.

Tabulka II

Gardnerova barva (přibližně)

kukuřičný sirup	1	1	1	1+	0	0	0+
adukt	3	4/5	7/8	7/8	1	2	1

Jak je z tabulky zřejmé, výchozí cukr musí být téměř bezbarvý, aby vznikl přijatelný adukt. Jestliže má cukr Gardnerovo číslo přibližně 1, je adukt někdy přijatelný, někdy nepřijatelný. Jestliže je Gardnerovo číslo nad 1, je získaný adukt nepřijatelný. Čím je lepší počáteční barva cukru, tím je lepší barva aduktu.

II. Reakce s vodíkem

Adukt, získaný shora uvedeným postupem a s Gardnerovou barvou 1 nebo nižší se hydrogenuje následujícím postupem:

Přibližně 539 g aduktu ve vodě a přibližně 23,1 g niklového katalyzátoru G49B (United Catalysts) se vnese do autoklávu o obsahu jeden litr a promyje se dvakrát vodíkem o přetlaku 1,380 MPa při teplotě 20 °C. Tlak vodíku se zvýší na 9,660 MPa a teplota se zvýší na 50 °C. Přetlak se zvýší na 11,040 MPa a teplota se udržuje na 50 až 55 °C po dobu tří hodin. V této chvíli je produkt hydrogenován z 95 %. Teplota se potom zvýší na přibližně 85 °C na dobu přibližně 30 minut a reakční směs se dekantuje a katalyzátor se odfiltruje. Z produktu se odstraní voda a methylamin odpařením, čímž se získá 95% N-methylglukamin ve formě bílého prášku.

Shora uvedený způsob se opakuje s přibližně 23,1 g Raneyova niklu jakožto katalyzátoru za následujících obměn. Katalyzátor se promyje třikrát a reaktor s katalyzátorem v reaktoru se promyje

dvakrát vodíkem za přetlaku 1,380 MPa, potom se tlak vodíku v autoklávu upraví na 11,040 MPa na dobu dvou hodin, v průběhu hodiny se tlak uvolní a v reaktoru se znova nastaví přetlak 11,040 MPa. Adukt se potom čerpá do reaktoru o přetlaku vodíku 1,380 MPa a o teplotě 20 °C a reaktor se propláchne vodíkem o přetlaku 1,380 MPa, což se opakuje.

Vzniklým produktem je v každém případě více než 95% N-methylglukamin, který obsahuje méně než 10 ppm niklu, vztaženo na glukamin a který má barvu podle Gardnera nižší než 2.

Surový N-methylglukamin je barevně stálý při krátkodobém působení teploty až do přibližně 140 °C.

Je důležité získat dobrý adukt s nízkým obsahem cukru (méně než přibližně 5 %, s výhodou méně než přibližně 1 %) a s dobrou barvou (Gardnerovo číslo menší než přibližně 7, s výhodou menší než přibližně 4 a především menší než přibližně 1).

Podle jiného způsobu se adukt připravuje z přibližně 159 g přibližně 50% methylaminu ve vodě, která se promyje a stíní dusíkem při teplotě přibližně 10 až 20 °C. Přibližně 330 g přibližně 70% kukuřičného sirupu (téměř vodově bílého) se odplyní dusíkem při teplotě přibližně 50 °C a pomalu se přidá k methylaminovému roztoku při teplotě nižší než přibližně 20 °C. Roztok se míchá po dobu přibližně 30 minut až se získá přibližně 95% adukt, kterým je velmi lehce žlutý roztok.

Přibližně 190 g tohoto aduktu ve vodě a přibližně 9 g niklového katalyzátoru GE9B (United Catalyst) se vnese do autoklávu o obsahu 200 ml a promyje se třikrát vodíkem při teplotě přibližně 20 °C. Tlak vodíku se zvýší na přibližně 1,380 MPa a teplota se zvýší na přibližně 50 °C. Tlak se zvýší na 1,715 MPa a teplota se udržuje na přibližně 50 až 55 °C po dobu tří hodin. Teplota produktu, který je hydrogenován přibližně z 95 %, se zvýší na přibližně 85 °C po dobu přibližně 30 minut a produktem po odstranění vody a odpaření je přibližně 95% N-methylglukamin ve formě bílého prášku.

Je také důležité minimalizovat kontakt aduktu a katalyzátoru za tlaku vodíku menším než 6,9 MPa k minimalizaci obsahu niklu v glukaminu. Obsah niklu v N-methylglukaminu při této reakci je přibližně 100 ppm ve srovnání s méně než 10 ppm při předchozí reakci.

Následující reakce s vodíkem se provádí pro přímé porovnání vlivu reakční teploty.

Použije se autoklávu o obsahu 200 ml při typickém způsobu podobném jako shora uvedeno pro přípravu aduktu a reakce s vodíkem se provádí při různé teplotě.

Adukt pro přípravu glukaminu se připravuje smícháním přibližně 420 g přibližně 55% gluózového roztoku (kukuřičný sirup) (231 g glukózy, 1,28 mol) (roztok se připraví za použití 99DE kukuřičného sirupu společnosti CarBill, roztok má číslo barvy podle Gardnera nižší než 1) a přibližně 119 g 50% methylaminu (59,5 g MMA, 1,92 mol) (společnosti Air Products). Reakce se pro-

vádí následujícím způsobem:

- 1) Vnese se přibližně 119 g 50% methyaminového roztoku do dusíkem propláchnutého reaktoru, stíněného dusíkem a ochladí se na teplotu nižší než přibližně 10 °C,
- 2) odplyní se a/nebo se promyje 55% kukuřičný sirupový roztok při teplotě 10 až 20 °C dusíkem k odstranění kyslíku z roztoku,
- 3) pomalu se přidává roztok kukuřičného sirupu do methyaminového roztoku a teplota se udržuje nižší než přibližně 20 °C,
- 4) když se přidá veškerý roztok kukuřičného sirupu, míchá se po dobu jedné až dvou hodin.

Aduktu se používá pro reakci s vodíkem přímo, jak se vyrobí nebo po jeho skladování při nízké teplotě k předcházení odbourání.

Reakce glukaminového adukčního produktu se provádí následujícím způsobem:

1. Vnese se přibližně 134 g aduktu (Gardnerovo číslo barvy menší než 1) a přibližně 5,8 g niklového katalyzátoru G49B do autoklávu o obsahu 200 ml,
- 2) reakční směs se propláchne vodíkem za tlaku přibližně 1,380 MPa dvakrát při teplotě 20 až 30 °C,
- 3) tlak vodíku se zvýší na přibližně 2,760 MPa a teplota se zvýší na přibližně 50 °C,
- 4) tlak se zvýší na přibližně 3,45 MPa, reakce se nechává probíhat po dobu tří hodin, teplota se přitom udržuje přibližně 50 až 55 °C a odebere se vzorek 1,
- 5) teplota se zvýší přibližně na 85 °C na dobu přibližně 30 minut,
- 6) dekantuje se a odfiltruje se katalyzátor, odebere se vzorek 2.

Podmínky pro reakci za konstantní teploty jsou následující:

1. Vnese se přibližně 134 g aduktu a přibližně 5,8 g niklového katalyzátoru do autoklávu o obsahu 200 ml,
- 2) reakční směs se propláchne vodíkem za tlaku přibližně 1,380 MPa dvakrát při nízké teplotě,
- 3) tlak vodíku se zvýší na přibližně 2,760 MPa a teplota se zvýší na přibližně 50 °C,
- 4) tlak se zvýší na přibližně 3,45 MPa, reakce se nechává probíhat po dobu tři a půl hodiny, teplota se přitom udržuje jak shora uvedeno,

- 5) dekantuje se a odfiltruje se katalyzátor. Vzorek 3 odpovídá přibližně teplotě 50 až 55 °C, vzorek 4 přibližně teplotě 75 °C a vzorek 5 přibližně teplotě 85 °C. (Reakční doba pro teplotu přibližně 85 °C je přibližně 45 minut.)

Všechny procesy poskytují N-methylglukamin podobné čistoty (přibližně 94%) a podobného čísla Gardnerovy barvy. Avšak jediné dvoustupňové tepelné zpracování poskytuje dobrou stálost barvy a při reakci při teplotě 85 °C je jen nepatrné zabarvení bezprostředně po reakci.

Příklad 9

Amid mastných kyselin loje (ztužených) N-methylmaltaminu pro použití v čisticích prostředcích se připravuje následujícím způsobem:

Stupeň 1: Reakční složky: monohydrát maltózy (Aldrich, partie 01318KW), methylamin (hmotnostně 40% roztok ve vodě) (Aldrich, partie 03325TM), Raneyův nikl, 50% suspenze (UAD 52-73D, Aldrich, partie 12921LW).

Reakční složky se vnesou do skleněné vložky (250 g maltózy, 428 g methylaminového roztoku, 1 200 g katalyzátorové suspenze - 50 g Raneyova niklu) a vložka se vloží do kolébaného autoklávu o obsahu 3 litrů, který se promyje dusíkem (o přetlaku 3,45 MPa, třikrát) a vodíkem (o přetlaku 3,45 MPa, dvakrát) a autokláv se kolébá v prostředí vodíku při teplotě 28 až 50 °C po dobu weekendu. Surová reakční směs se filtruje ve vakuu dvakrát přes filtr ze skleněných mikrovláken se silikagelovou vrstvou. Filtrát se zkoncentruje za získání viskózního materiálu. Konečné stopy vody se odstraní azeotropicky rozpouštěním materiálu v methanolu a potom odstraněním systému methanol/voda na rotační odparce. Konečné vysušení se provádí za vysokého vakua. Surový produkt se rozpustí v refluxovaném methanolu, zfiltruje se, ochladí se ke krystalizaci, zfiltruje se a filtrační koláč se vysuší ve vakuu při teplotě 35 °C. To je řez # 1. Filtrát se zkoncentruje až do začátku vytváření sraženiny a uloží se do lednice přes noc. Pevná látka se odfiltruje a vysuší se ve vakuu. To je řez # 2. Filtrát se opět zkoncentruje na polovinu svého objemu a dojde ke krystalizaci. Vytvoří se velmi malé množství sraženiny. Přidá se malé množství ethanolu a roztok se nechá v mrazáku přes weekend. Pevný materiál se odfiltruje a vysuší se ve vakuu. Spojené pevné podíly obsahují N-methylmaltamin, který se používá ve stupni 2.

Stupeň 2.- Reakční složky: N-methylmaltamin (ze stupně 1), methylestery ztužených kyselin loje, methoxid sodný (25% roztok v methanolu), absolutní methanol (rozpouštědlo) molový poměr amin : ester 1 : 1, počáteční koncentrace katalyzátoru 10 % molových (vztaženo na hmotnost maltaminu) se zvyšuje na 20 % molových, hmotnostní koncentrace rozpouštědla 50 %.

V utěsněné baňce se 20,36 g methylesteru kyselin loje zahřívá na teplotu bodu svého tání (ve vodní lázni) a vnese se do tříhrdlé baňky s kulatým dnem o objemu 250 ml za mechanického míchání. Baňka se zahřeje na teplotu přibližně 75 °C k předcházení ztuhnutí esteru. Odděleně se smíchá 25,0 g N-methylaminu se

45,36 g methanolu a získaná suspenze se přidá do esteru mastných kyselin loje za dobrého míchání. Přidá se 1,51 g 25% methoxidu sodného v methanolu. Po čtyřech hodinách se reakční směs nevyčerpá, takže se přidá dalších 10 % molových katalyzátoru (na celkových 20 % molových) a reakce se nechává probíhat přes noc (přibližně při 68 °C), přičemž se po této době směs vyčerpá. Reakční baňka se potom upraví pro destilaci. Teplota se zvýší na 110 °C. Destilace za tlaku okolí pokračuje po dobu 60 minut. Potom se započne s vysokovakuovou destilací, která se provádí 14 minut, přičemž se v této době stane produkt vysoce hustý. Produkt se ponechá v reakční baňce při teplotě 110 °C (vnější teplota) po dobu 60 minut. Produkt se vyjme z baňky a trituruje se v ethyletheru přes weekend. Ether se odstraní na rotační odparce a produkt se uloží v pídce přes noc a mele se na prášek. Jakýkoliv zbylý N-methylmaltamin se odstraní z produktu za použití silikagelu. Silikagelová suspenze ve 100% methanolu se vnese do nálevky a promyje se několikrát 100% methanolem. Koncentrovaný vzorek produktu (20 g ve 100 ml 100% methanolu) se vnese na silikagel a eluuje se několikrát za použití vakua a několikrát se promyje methanolem. Shromážděné eluační činidlo se odpaří k suchu (na rotační odparce). Jakýkoliv ester mastných kyselin loje se odstraní triturováním v ethylacetátu přes noc a zfiltruje se. Filtrační koláč se suší ve vakuu přes noc. Produktem je lojový alkyl N-methyl-maltamid.

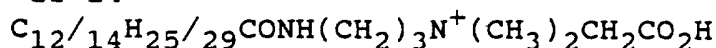
Při obměněném způsobu stupně 1 se shora uvedený reakční sled může provádět za použití obchodního kukuřičného sirupu, obsahujícího glukózu nebo směsi glukózy a zpravidla 5 % nebo více procent maltózy. Získané polyhydroxyamidy mastné kyseliny a směsi se mohou používat v jakémkoliv detergentu.

Při opět jiném způsobu se stupeň 2 shora uvedené reakce může provádět v 1,2-propylenglykolu nebo v NEODOLu. Podle úvahy pracovníka se propylenglykol nebo NEODOL z reakčního produktu nemusí odstraňovat před jeho použitím při formulování čistícího prostředku. Opět podle uvážení pracovníka se může methoxidový katalyzátor neutralizovat kyselinou citronovou za vzniku citrátu sodného, který se od polyhydroxyamidu mastné kyseliny nemusí oddělovat.

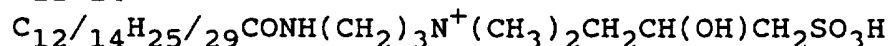
Příklad 10 A - D

Následující příklady objasňují čistící prostředky lehkého typu ("light duty"), které jsou obzvláště vhodné pro mytí nádobí a pro čištění jiných pevných povrchů. Podle příkladu A až D obsahuje povrchově aktivní činidlo různá alkylethoxysulfátová povrchově aktivní činidla za použití standardní technologie a označovaná zkratkovitě k udání jejich středního stupně ethoxylace. Tak znamená označení C₁₂₋₁₂(EO(0,68)sulfát sulfátovanou směsnou alkoholovou frakci s 12 až 13 atomy uhlíku o středním stupni ethoxylace 0,8. Tyto aniontové ethoxysulfáty se výhodou používají ve formě svých sodných nebo amoniových solí. Označením C₁₂₋₁₃aminoxid se míní směsný dimethylaminoxid se středním obsahem atomů uhlíku 12 až 13.

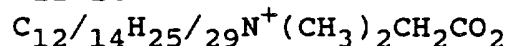
Označením C₁₂₋₁₄AP betain se míní



Označením C₁₂₋₁₄APSultain se míní



Označením C₁₂₋₁₄DM betain se míní



Ethoxylovaným neiontovým povrchově aktivní činidlem, označeným C₉₋₁₁EO(8) se míní alkoholy s 9 až 11 atomy uhlíku ethoxylované středně 8 moly ethylenoxidu. Kationty Ca⁺⁺ a Mg⁺⁺ se zpravidla zavádějí ve formě chloridu vápenatého nebo hořečnatého. "Vyvážením" se míní do 100 % voda a systém citrát/propylenglykol v glukamidovém povrchově aktivním činidle (1 až 5 %) a 1 až 3 % kumen-sulfonátového nebo xylensulfonátového hydrotropního činidla. Hodnota pH je zpravidla 6,8 až 7,4 (NH₄⁺ soli) nebo 7 až 8,2 (Na⁺ soli).

Složka	Hmotnostní množství (%)			
	A	B	C	D
C ₁₂₋₁₄ N-methylglukamid	11,0	8,0	12,7	9,0
C ₁₂₋₁₃ EO(0,8)sulfát	-	16,0	10,0	9,0
C ₁₂₋₁₄ EO(3)sulfát	11,0	-	2,7	14,0
C ₁₂₋₁₃ EO(6,5)sulfát	-	-	-	3,0
C ₁₂₋₁₄ AP betain	-	-	2,0	-
C ₁₂₋₁₄ AP sultain	-	-	-	1,0
C ₁₂₋₁₃ aminoxid	2,5	-	-	1,0
C ₁₂₋₁₄ DM betain	-	2,0	-	-
C ₉₋₁₁	0,5	8,0	7,0	-
Ca ⁺⁺	-	-	0,5	1,0
Mg ⁺⁺	0,9	0,25	-	-

vyvážení

do 100 %

Jakkoliv se působení hořečnatých iontů projevuje nejdůležitěji v kapalných prostředcích pro mytí nádobí, následující příklad objasňuje použití síranu hořečnatého v granulovaném prostředku.

Příklad 11

Granulovaný prací prostředek, vhodný pro použití v poměrně vysokých koncentracích v automatických pračkách pro čelní plnění, používaných zvláště v Evropě, je vhodný pro široký obor teplot.

Složka	Hmotnostní množství (%)
SOKALAN CP5 (100% aktivní jako Na sůl) ¹	3,52
DEQUEST 2066 (100% aktivní jako kyselina) ²	0,45
TINOPAL DMS ³	0,28
síran hořečnatý	0,49

Zeolit A (bezvodý)	17,92
hydroxymethylcelulóza (100% aktivní) ⁴	0,47
uhličitan sodný	9,44
kyselina citronová	3,50
silikát SKS-6	12,90
lojový alkylsulfát (100% aktivní, Na sůl)	2,82
C ₁₄₋₁₅ alkylsulfát (100% aktivní, Na sůl)	3,50
složka	Hmotnostní množství (%)
C ₁₂₋₁₂ alkyleO(3)sulfát	1,76
C ₁₆₋₁₈ N-methylglukamid	4,10
DUBANOL C ₁₂₋₁₅ EO(3)	3,54
LIPOLASE (100000 LJ/g) ⁵	0,42
SAVINASE (4,0 KNPu) ⁶	0,65
parfem	0,53
X2-3419 ⁷	0,22
škrob	1,08
stearylalkohol	0,35
natriumperoxykarbonát (povlečený)	22,30
tetraacetylethylendiamin (TAED)	5,90
ftalocyanin zinečnatý	0,02
voda (ex zeolit)	do 100,00 %

¹ natriumpolyakrylát/melát společnosti Hoechst

² pentafosfonomethyldiethylentriamin společnosti Monsanto

³ optický zjasňovač společnosti Ciba Geigy

⁴ produkt FINNFIs společnosti Metasaliton

⁵ lipolytický enzym společnosti NOVO; 1 LJ je množství lipázy, které produkuje 1 μmol titrovatelné kyseliny máselné za minutu při hodnotě pH 7,0 a při teplotě 30 °C, přičemž substrátem je emulze tributyrinu a arabské klovatiny v přítomnosti vápenatých iontů a chloridu sodného ve fosfátovém pufru

⁶ proteasový enzym společnosti NOVO

⁷ silikonový prostředek proti pění společnosti Dow corning

Způsob přípravy granulí zahrnuje rozprašovací sušení, aglomeraci a míšení za sucha. Procenta jsou míněna hmotnostně.

A. Drceno a sušeno rozprašováním

Za použití obvyklých způsobů se drtí a suší rozprašováním:

SOKALAN CP5	3,52 %
DEQUEST 2066	0,45 %
TINOPAL DMS	0,28 %
síran hořečnatý	0,42 %
Zeolit A v bezvodé formě	7,10 %
karboxymethylcelulóza	0,47 %

B. Aglomeráty povrchově aktivních činidel

B1. Aglomerace past sodné soli lojového alkylsulfátu a sodné soli $C_{12-15}EO(3)$ sulfátu

50% aktivní pasta lojového alkylsulfátu a 70% pasta sodné soli $C_{12-15}EO(3)$ sulfátu se aglomerují se zeolitem A a uhličitanem sodným podle formulace (přísada do čisticího prostředku po vysušení aglomerátu)

lojový alkylsulfát	2,40 %
$C_{12-15}EO(3)$ sulfát	1,18 %
Zeolit A	5,30 %
uhličitan sodný	4,50 %

B2. Aglomerát alkylsulfátu s 14 až 15 atomy uhlíku, alkylethoxy-sulfátu s 12 až 15 atomy uhlíku, Dobanol $C_{12-15}EO(3)$ a N-methylglukosamidu s 16 až 18 atomy uhlíku

Glukosamidový neiontový materiál s 16 až 18 atomy uhlíku se syntetizuje s Dobanol $C_{12-15}EO(3)$ obsaženým v průběhu reakce methylesteru a N-methylglukaminu. $C_{12-15}EO(3)$ působí jako činidlo snižující teplotu tání, což umožňuje provádět reakci bez vytváření nežádoucích cyklických glukosamidů.

Připraví se povrchově aktivní směs 20% Dobanol $C_{12-15}EO(3)$ a 80% N-methylglukosamidu s 16 až 18 atomy uhlíku a koaglomeruje se s 10 % uhličitanu sodného. Uvedené částice se potom koaglomerují s vysoce aktivní pastou (70%) sodné soli alkylsulfátu s 14 až 15 atomy uhlíku, s Dobanol $C_{12-15}EO(3)$, se Zeolitem A a s extra uhličitanem sodným. Získané částice vykazují dobrou rozpustnost ve studené vodě N-methylglukosamidu s 16 až 18 atomy uhlíku.

Směs těchto částic (přidávána do prostředku po vysušení aglomerátu) má toto složení:

C_{16-18} N-methylglukosamid	4,10 %
Dobanol $C_{12-15}EO(3)$	0,94 %
uhličitan sodný	4,94 %
Zeolit A	5,30 %
Na C_{14-15} alkylsulfát	3,50 %
Na $C_{12-15}EO(3)$ sulfát	0,59 %

C. Suché přísady

Přidávají se následující složky

peroxyuhličitan	22,30 %
TAED (tetraacetythylen-diamin)	5,90 %
silikát SKS 6 společnosti Hoechst	12,90 %
kyselina citronová	3,50 %
Lipolasa 100000 Lu/g	0,42 %
SAVINASE 4,0 KNP	1,65 %
ftalocyanin zinečnatý (bělidlo)	0,02 %

D. Nástrík

DOBANOL C₁₂₋₁₅EO(3)
parfem

2,60 %

0,53 %

E. Činidlo potlačující pění

Silikonové činidlo potlačující pění X2-3419 (95 až 97% vysokomolekulární lineární silikon, 3 až 5% hydrofobní oxid křemičitý, Dow Corning) se koaglomeruje se Zeolitem A (velikost částic 2 až 5 mikrometrů), se škrobem a stearylalkoholovým pojídkem.

Tyto částice mají následující složení:

Zeolit A	0,22 %
škrob	1,08 %
X2-3419	0,22 %
stearylalkohol	0,35 %

Připravený čisticí prostředek má vynikající rozpustnost, vyšší výkonnost a vynikající omezení pění při použití v evropských automatických pračkách, například při použití 85 g pracího prostředku pro pračku AEG při cyklech praní při teplotě 30 °C, 40 °C, 60 °C a 90 °C.

Příklad 12

Ve všech předešlých příkladech se glukamid mastné kyseliny jakožto povrchově aktivní činidlo může nahradit ekvivalentním množstvím maltamidového povrchově aktivního činidla nebo směsí povrchově aktivního glukamid/maltamidového činidla, odvozeného od přírodních zdrojů cukru. V čisticích prostředcích podle vynálezu se jeví použití ethanolamidů jako pomoc k udržení stálosti za chladu hotových čisticích prostředků. Kromě toho použití sulfobetainu a/nebo aminoxidových povrchově aktivních činidel vykazuje zvýšené pění.

Následující příklady objasňují další kapalně prostředky (oba, jak shora uvedeno, obsahující hořčnaté a vápenaté ionty), které jsou lehkého typu (light duty) pro účely, jako je mytí nádobí.

Příklad 13 A až D

Složka	Hmotnostní množství (%)			
	A	B	C	D
C ₁₂₋₁₄ alkylethoxysulfát (1 EO)	16,0	9,0	12,0	-
C ₁₂₋₁₄ alkylathoxysulfát (3 EO)	-	14,0	-	11,0
C ₁₀ alkylethoxylát (8EO)	7,0	3,0	7,0	1,0
C ₁₂₋₁₄ N-methylglukamid	8,0	9,0	12,0	6,0
kokosový diethanolamid	-	-	-	5,0
dimethyldodecylaminoxid	-	1,0	-	2,0
kokoamidopropylhydroxysultain	-	1,0	3,0	-
kokoamidopropylbetain	2,0	-	-	-

Mg ⁺⁺	-	-	1,0	1,0
Ca ⁺⁺	0,5	1,0	-	-
natriumtoluensulfonát	3,0	3,0	3,0	3,0
ethanol	4,0	4,0	4,0	4,0
voda	do 100 %			

Pro čisticí prostředky, kdy je žádáno vysoké pění (například v případě prostředků na mytí nádobí) je výhodné, aby obsahovaly méně než přibližně 5 %, s výhodou méně než přibližně 2 % především aby neobsahovaly žádné mastné kyseliny se 14 nebo více atomy uhlíku, protože tyto mastné kyseliny potlačují pění. Proto se pracovníci v oboru v případě čisticích vysoce pěnicích prostředků vyvarovávají zavádění množství takových mastných kyselin, potlačující pění, do vysoce pěnicích čisticích prostředků, obsahujících polyhydroxyamidy mastných kyselin a/nebo se vyvarovávají vytváření mastných kyselin se 14 a více atomy uhlíku při skladování hotových čisticích prostředků podle vynálezu. Jednoduchým způsobem je použití esterových reakčních činidel se 12 atomy uhlíku pro přípravu polyhydroxyamidů mastných kyselin. Na štěstí použití aminoxidových nebo sulfobetainových povrchově aktivních činidel může předcházet negativním vlivům na pění způsobených mastnými kyselinami.

Pracovník v oboru, mající záměr přidávat aniontové opticky zjasňující činidla do kapalných čisticích prostředků, obsahujících pověrně vysoké koncentrace (například 10% a větší) aniontových nebo polyaniontových substituentů, jako jsou polykarboxylátové buildery, může považovat za příznivé připravit předsměsovatického zjasňovacího činidla s vodou a s polyhydroxyamidem mastné kyseliny a potom tuto předsměs vnášet do hotového čisticího prostředku.

Pracovníkům v oboru je jasné, že příprava polyhydroxyamidů mastných kyselin za použití disacharidů a vyšších sacharidů, jako maltózy, vede k vytvoření polyhydroxyamidů mastných kyselin, kde lineární substituent Z je chráněn polyhydroxykruhovou strukturou. Takové materiály jsou plně zahrnuty v rozsahu vynálezu a z rozsahu vynálezu proto nevybočují.

Průmyslová využitelnost

Čisticí prostředky, obsahující alespoň jedno aniontové sulfátové nebo sulfonátové povrchově aktivní činidlo, alespoň jeden polyhydroxyamid mastné kyselin nebo jeho alkoxylovaný derivát a hořčík v molárním množství odpovídajícím 0,1 až 2,0 mol se zřetelem na aniontové sulfátové nebo sulfonátové povrchově aktivní činidlo se osvědčují jako prostředky pro mytí nádobí.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Čistící prostředek obsahující hmotnostně 90 až 50 % kapalného nosiče a povrchově aktivní činidla na bázi jednoho nebo několika aniontových nebo sulfonátových povrchově aktivních činidel, jednoho nebo několika amidů polyhydroxymastných kyselin a popřípadě betainu, sultainu a/nebo hydrotropní činidla, přičemž hmotnostně 10 až 50 % prostředku tvoří směs povrchově aktivních činidel obsahující hmotnostně 5 až 95 % jednoho nebo několika aniontových sulfátových nebo sulfonátových povrchově aktivních činidel a 5 až 95 % jednoho nebo několika amidů polyhydroxymastné kyseliny obecného vzorce I



kde znamená

R^1 atom vodíku, uhlovodíkovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, 2-hydroxyethylovou skupinu, 2-hydroxypropylovou skupinu nebo směs těchto skupin,

R^2 uhlovodíkovou skupinu s 5 až 31 atomy uhlíku,

Z polyhydroxyuhlovodíkovou skupinu s 5 až 7 atomy uhlíku popřípadě vázanou prostřednictvím atomu kyslíku na další polyhydroxyuhlovodíkovou skupinu s 5 až 7 atomy uhlíku, přičemž každá z těchto polyhydroxyuhlovodíkových skupin má 3 až 6 hydroxylových skupin,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že prostředek obsahuje hořčnaté ionty v molárním množství odpovídajícím 0,1 x až 2,0 x, kde znamená x počet mol aniontového sulfátového nebo sulfonátového povrchově aktivního činidla v prostředku jako celku.

2. Čistící prostředek podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje hořčnaté ionty v molárním množství odpovídajícím 0,2 x až 1,7 x, kde znamená x počet mol aniontového sulfátového nebo sulfonátového povrchově aktivního činidla v prostředku jako celku.

Konec dokumentu
