

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

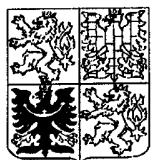
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

3544-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **25. 04. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **03.05.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/016531**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14. 04. 99**
(Věstník č. 4/99)

(86) PCT číslo: **PCT/US97/07057**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/42292**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 11 D 3/37
C 11 D 1/62

(71) Přihlášovatel:

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

(72) Původce:

Watson Randall Alan, Cincinnati, OH, US;
Gosselink Eugene Paul, Cincinnati, OH, US;

(74) Zástupce:

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

(54) Název přihlášky vynálezu:

Prostředky na praní prádla s obsahem kationtových povrchově aktivních činidel a modifikovaných polyaminových dispergátorů špíny

(57) Anotace:

Prostředky na praní prádla obsahující C₁₂₋₁₄ dimethyhydroxyethylenová kvarterní amoni-ová kationtová povrchově aktivní činidla v kombinaci s určitými modifikovanými polyaminy, které poskytují zvýšený přínos pro čištění tkanin.

CZ 3544-98 A3

Prostředky na praní prádla s obsahem kationtových povrchově aktivních činidel a modifikovaných polyaminových dispergátorů špíny

Oblast techniky

Vynález se týká prostředků na praní prádla, které obsahující C_{12} - C_{14} dimethylhydroxyethyl kvartérní amoniové povrchově aktivní činidla v kombinaci s určitými modifikovanými polyaminy, které poskytují zvýšené výhody při čištění tkanin. Tento vynález se také týká způsobů praní tkanin s uvedenými prostředky.

Dosavadní stav techniky

Chemici v odvětví prací prostředků stojí před úkolem navrhnout výrobky pro odstraňování širokého spektra špíny a skvrn z tkanin. Chemická a fyzikálně-chemická rozmanitost špíny a skvrn zasahuje spektrum od polární špíny, např. bílkovinné, hlinkové a anorganické, až po nepolární špíny jako jsou saze, syntetické saze, vedlejší produkty nedokonalého spalování uhlovodíků a organická zašpinění. Prací prostředky se staly složitějšími, protože chemici se snaží poskytnout výrobky, které se vypořádají se všemi typy současně.

Chemici byli velmi úspěšní při vývoji tradičních dispergátorů, které jsou zejména použitelné při suspendování polárních, vysoce nabitých, hydrofilních částic, např. hlinek. Avšak doposud bylo mnohem obtížnější vyvinout dispergátory, určené pro dispergování a suspendování nepolární špíny a částic hydrofobního typu. Překvapivě bylo nedávno objeveno, že modifikované polyaminy podle tohoto vynálezu jsou schopné zprostředkovávat opětovné ukládání (redepozici) nepolární špíny.

Kromě toho je v technice známa široká paleta špínu uvolňujících činidel pro použití v procesech ošetřování tkanin v domácnostech a v průmyslu, např. praní, sušení tkanin v horkovzdušných sušičkách prádla apod. Obchodně byla využita různá špínu uvolňující činidla a jsou v současnosti využívána v prací prostředcích a v změkčujících / antistatických prostředcích pro tkaniny. Takové špínu uvolňující polymery typicky obsahují oligomerní nebo polymerní esterovou „páteř“.

Špínu uvolňující polymery jsou obecně velmi účinné na polyesterových nebo jiných syntetických tkaninách, na kterých mastné, olejové nebo podobné hydrofobní skvrny a vytvářejí uchycený film a proto nejsou snadno odstranitelné vodními pracími postupy. Mnohé špínu uvolňující polymery mají méně pronikavý účinek na „směsné“ tkaniny, tzn. na tkaniny, které

obsahují směs bavlny a syntetického materiálu a mají malý nebo žádný účinek na bavlněné zboží. Důvodem afinity mnoha špínu uvolňujících činidel pro syntetické tkaniny je to, že páteř polyesterového, špínu uvolňujícího polymeru typicky obsahuje směs tereftalatových zbytků a ethylenoxy nebo propylenoxy polymerních jednotek; tytéž materiály, jaké obsahují polyesterové nebo syntetické tkaniny. Tato podobná struktura špínu uvolňujících činidel a syntetických tkanin vytváří vlastní afinitu mezi těmito sloučeninami.

Nyní bylo překvapivě objeveno, že kromě schopnosti zprostředkovávat opětovné ukládání hydrofobní špíny, určité polyaminy, v souhrě s vybranými kationtovými povrchově aktivní činidly, spolupůsobí při poskytování zvýšeného odstraňování špíny z tkanin, zejména z tkanin bavlněných. Bylo zjištěn, že tento přínos zvýšeného odstraňování špíny je nezávislý na typu špíny, která je na bavlněné tkanině.

Modifikované kombinace polyaminových/kationtových povrchově aktivních činidel podle toho vynálezu mají zvýšený přínos v tom, že jsou kompatibilní z chlornanovými a kyslíkovými „perkyselinovými“ bělicími činidly. To je zejména důležité v oblasti povrchově aktivních činidel, která jsou účinná pro nebarevné bavlněné tkaniny. Hydrofilní celulosové složení bavlněné tkaniny představuje povrch, který není kompatibilní s tradičními činidly na bázi polyestertereftalatových špínu uvolňujících činidel. A také polyaminy podle tohoto vynálezu jako takové vykazují náklonnost k vázání se na povrch bavlněných tkanin.

Pro odstraňování špíny z povrchu tkanin se C_{12} - C_{14} dimethylhydroxyethyl kvartérní amoniové soli, které slouží jako kationtové povrchově aktivní činidla pro účel podle tohoto vynálezu, kombinují s modifikovanými povrchovými činidly/dispergátory. Tato kombinace materiálů rovněž působí na zbraňování opětovného ukládání špíny udržováním špíny ve stavu suspendovaném do prací kapaliny, která se odstraní před mácháním.

Smyslem tohoto vynálezu je poskytnutí prostředky na praní prádla, které kombinují C_{12} - C_{14} dimethylhydroxyethyl kvartérní amoniová kationtová povrchově aktivní činidla s modifikovanými polyaminovými dispergátory.

Dále je předmětem tohoto vynálezu kombinování C_{12} - C_{14} dimethylhydroxyethyl kvartérních amoniových kationtových povrchově aktivních činidel a polyaminových dispergátorů s činidly uvolňujícími špínu z nebavlněných materiálů. Tato kombinace složek poskytuje špínu uvolňující přínos všem praným tkaninám, jakož i zvýšení čistící kapacity.

Dále je účelem tohoto vynálezu poskytnout bělidlově stabilní kationtové tenzidové/polyaminové dispergační prostředky.

Dalším účelem tohoto vynálezu je poskytnutí způsobu pro praní zašpiněných tkanin, který obsahuje krok uvedení do styku zašpiněné tkaniny, zejména bavlny, s prostředkem na praní

prádla, který obsahuje C₁₂-C₁₄ dimethylhydroxyethyl kvartérní amoniová kationtová povrchově aktivní činidla a uvedené polyaminy.

Následující dokumenty uvádějí různé špínu uvolňující polymery nebo modifikované polyaminy: U.S. patent 4,548,744, Connor, z 22.10.1985; U.S. patent 4,597,898, Vander Meer, z 1.7.1986; U.S. patent 4,877,896, Maldonado a kol., z 31.10.1989, U.S. patent 4,891,160, Vander Meer, z 2.1.1990; U.S. patent 4,976,879, Maldonado a kol., z 11.12.1990; U.S. patent 5,415,807, Gosselink, z 16.5.1995; U.S. patent 4,235,735, Marco a kol., z 25.11.1980; WO 95/32272, publikovaný 30.11.1995; britský patent 1,537,288 z 29.12.1978; britský patent 1,498,520 z 18.1.1978; německý patent DE 28 29 022 z 10.1.1980, japonský Kokai JP 06313271 z 27.4.1994.

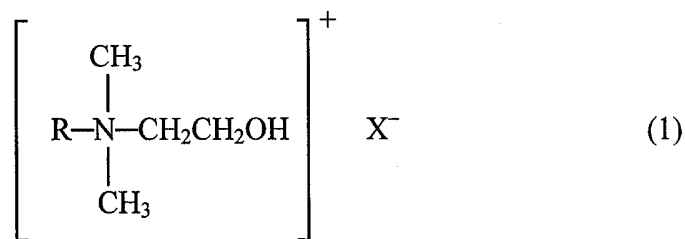
Následující dokumenty se týkají ethoxylovaných kationtových povrchově aktivních činidel v pracích prací prostředcích: U.S. patent 5,441,541, Mehreteab a kol., z 15.8.1995; britský 2,040,990, Murphy a kol., z 3.9.1980.

Podstata vynálezu

Prostředky na praní prádla podle tohoto vynálezu obsahují:

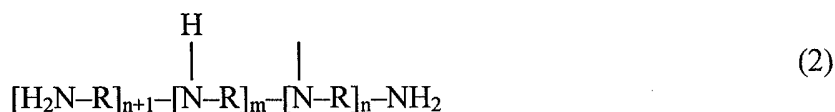
- a) nejméně 0,01 % hmotnostního kationtového povrchově aktivního činidla obecného vzorce

1



kde R je C₁₂-C₁₄ alkylová skupina a X je ve vodě rozpustný anion;

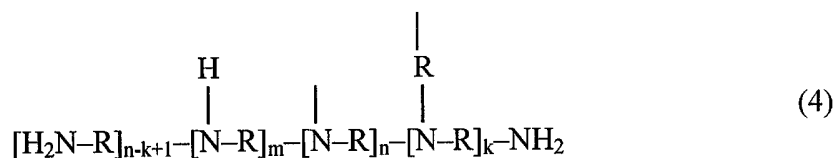
- b) nejméně 0,01 % hmotnostního ve vodě rozpustného nebo dispergovatelného, modifikovaného polyaminového špínu dispergujícího činidla, obsahujícího polyaminovou páteř, odpovídající obecnému vzorci 2:



mající modifikovaný polyamin obecného vzorce



nebo polyaminovou páteř, odpovídající obecnému vzorci 4:

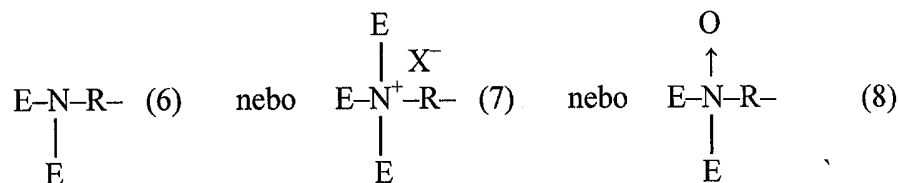


mající modifikovaný polyaminový obecný vzorec 5

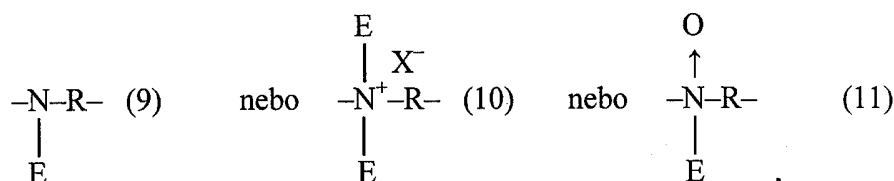


kde k je menší než nebo rovné n , tato polyaminovou páteř před modifikací má relativní molekulovou hmotnost větší než 200 daltonů, kde:

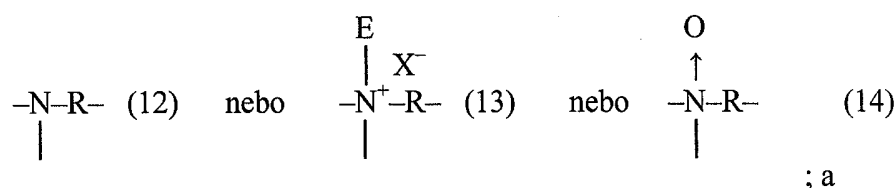
i) jednotky V jsou koncové jednotky mající obecný vzorec 6, 7, 8:



ii) jednotky W jsou páteřové jednotky, mající obecný vzorec 9, 10, 11:

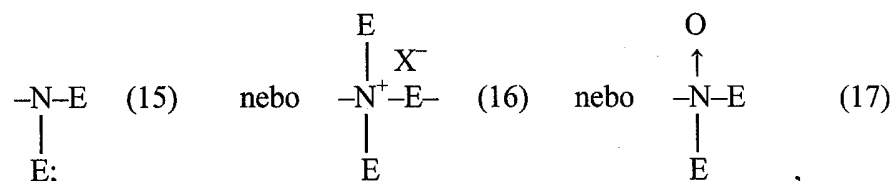


iii) jednotky Y jsou rozvětřující jednotky, mající obecný vzorec 12, 13, 14:



; a

iv) jednotky Z jsou koncové jednotky mající obecný vzorec 15, 16, 17:



kde páteřové vazební jednotky R jsou vybrány ze skupiny skládající se z C_2 - C_{12} alkylenu, C_4 - C_{12} alkenylenu, C_3 - C_{12} hydroxyalkylenu, C_4 - C_{12} dihydroxyalkylenu, C_8 - C_{12} dialkylarylenu, $-(\text{R}^1\text{O})_x\text{R}^1-$, $-(\text{R}^1\text{O})_x\text{R}^5(\text{OR}^1)_{x-}$,

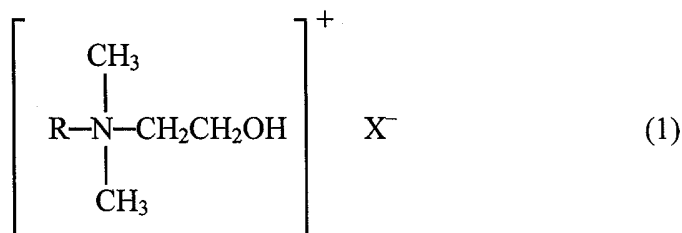
- $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^2)\text{CH}_2\text{O})_z(\text{R}^1\text{O})_y\text{R}^1(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OR}^2)\text{CH}_2)_w-$, $-\text{C}(\text{O})(\text{R}^4)_r\text{C}(\text{O})-$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^2)\text{CH}_2-$ skupiny a směsi z nich; kde R^1 je C_2 – C_3 alkylen a směsi z nich; R^2 je
 vodík, $-(\text{R}^1\text{O})_xB$ a směsi z nich; R^3 je C_1 – C_{18} alkyl, C_7 – C_{12} arylalkyl, C_7 – C_{12} alkylem
 substituovaný aryl, C_6 – C_{12} aryl a směsi z nich; R^4 je C_1 – C_{12} alkylen, C_4 – C_{12} alkenylen,
 C_8 – C_{12} arylalkylen, C_6 – C_{10} arylen a směsi z nich; R^5 je C_1 – C_{12} alkylen, C_3 – C_{12}
 hydroxyalkylen, C_4 – C_{12} dihydroxyalkylen, C_8 – C_{12} dialkylarylen, $-\text{C}(\text{O})-$,
 $-\text{C}(\text{O})\text{NHR}^6\text{NHC}(\text{O})-$, $-\text{R}^1(\text{OR}^1)-$, $-\text{C}(\text{O})(\text{R}^4)_r\text{C}(\text{O})-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}(\text{R}^1\text{O})_y\text{R}^1\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ a směsi z nich; R^6 je C_2 – C_{12} alkylen nebo
 C_6 – C_{12} arylen; jednotky E jsou vybrány ze skupiny skládající se z vodíku, C_1 – C_{22} alkylu,
 C_3 – C_{22} alkenylu, C_7 – C_{22} arylalkylu, C_2 – C_{22} hydroxyalkylu, $-(\text{CH}_2)_p\text{CO}_2\text{M}$, $-(\text{CH}_2)_q\text{SO}_3\text{M}$,
 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M})\text{CO}_2\text{M}$, $-(\text{CH}_2)_p\text{PO}_3\text{M}$, $-(\text{R}^1\text{O})_xB$, $-\text{C}(\text{O})\text{R}^3$ a směsi z nich; za předpokladu
 když jakákoliv jednotka E dusíku je vodík, tak tento dusík není rovněž N-oxid; B je vodík,
 C_1 – C_6 alkyl, $-(\text{CH}_2)_q-\text{SO}_3\text{M}$, $-(\text{CH}_2)_p\text{CO}_2\text{M}$, $-(\text{CH}_2)_q(\text{CHSO}_3\text{M})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}$,
 $-(\text{CH}_2)_q(\text{CHSO}_2\text{M})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}$, $-(\text{CH}_2)_p\text{PO}_3\text{M}$, $-\text{PO}_3\text{M}$ a směsi z nich; M je vodík nebo ve
 vodě rozpustný kation v množství dostačujícím pro dosažení rovnováhy náboje; X je ve
 vodě rozpustný anion; za předpokladu že nejméně jeden páteřový dusík je kvarternizovaný
 nebo oxidovaný; m má hodnotu od 4 do 400; n má hodnotu od 0 do 200; p má hodnotu
 od 1 do 6; q má hodnotu od 0 do 6; r má hodnotu od 0 nebo 1; w má hodnotu 0 nebo 1;
 x má hodnotu od 1 do 100; y má hodnotu od 0 do 100; z má hodnotu 0 nebo 1; a
 c) nosič rovnováhy a doplňkové přísady.

Všechna procenta, poměry a podíly jsou uváděny jako hmotnostní, pokud není specifikováno jinak. Všechny teploty jsou ve stupních Celsia ($^{\circ}\text{C}$), pokud není specifikováno jinak. Všechny citované dokumenty jsou v odpovídajících částech tímto začleněny do odkazů.

Podrobný popis vynálezu

Prostředky pro praní prádla podle tohoto vynálezu obsahují:

- a) nejméně 0,01 % hmotnostního kationtového povrchově aktivního činidla obecného vzorce 1

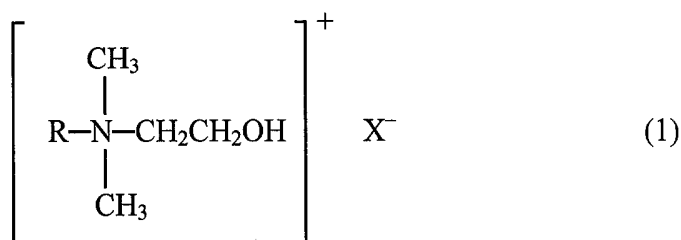


kde R je C_{12} – C_{14} alkyl a X je ve vodě rozpustný aniont;

- b) nejméně 0,01 % hmotnostního ve vodě rozpustného nebo dispergovatelného, modifikovaného polyaminového špínu dispergujícího činidla podle tohoto vynálezu a
- c) nosiče rovnováhy a doplňkové přísady.

Výhodněji prostředky na praní prádla podle tohoto vynálezu obsahují:

- a) nejméně 0,01 % hmotnostního kationtového povrchově aktivního činidla obecného vzorce 1

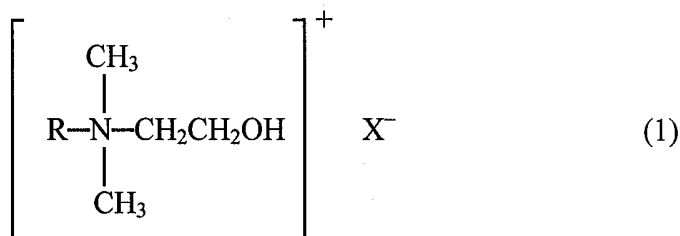


kde R je C₁₂-C₁₄ alkyl a X je ve vodě rozpustný aniont;

- b) nejméně 0,01 % hmotnostního ve vodě rozpustného nebo dispergovatelného, modifikovaného polyaminového špínu dispergujícího činidla podle tohoto vynálezu;
- c) nejméně 0,01 % hmotnostního špínu uvolňujícího činidla; a
- d) nosiče rovnováhy a doplňkové přísady.

Ještě výhodněji prostředky na praní prádla podle tohoto vynálezu obsahují:

- a) nejméně 0,01 % hmotnostního kationtového povrchově aktivního činidla obecného vzorce 1

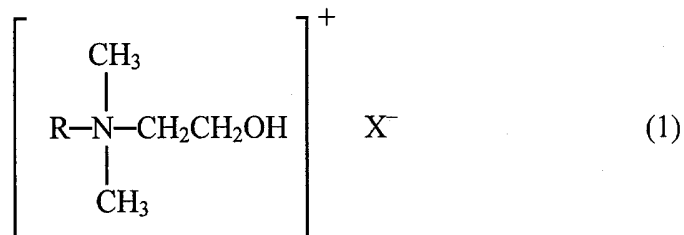


kde R je C₁₂-C₁₄ alkylová skupina a X je ve vodě rozpustný aniont;

- b) nejméně 0,01 % hmotnostního ve vodě rozpustného nebo dispergovatelného, modifikovaného polyaminového špínu dispergujícího činidla podle tohoto vynálezu;
- c) nejméně 0,01 % hmotnostního špínu uvolňujícího činidla;
- d) od 0 % do 30 % hmotnostních bělicího činidla; a
- e) nosiče rovnováhy a doplňkové přísady.

Kationtové povrchově aktivního činidlo

Prostředky na praní prádla podle tohoto vynálezu obsahují nejméně 0,01 % hmotnostní kationtového povrchově aktivního činidla majícího obecný vzorec 1



kde R je C₁₂-C₁₄ alkyl a X je ve vodě rozpustný aniont; X je ve vodě rozpustný anion zajišťující vhodné vyvážení kvarterního amonného kationtu. X je výhodně chloridový, bromidový, jodidový, sulfonátový, sulfátový, výhodněji chloridový a bromidový, nejvýhodněji chloridový aniont.

Skupina R může být směs C₁₂-C₁₄ alkylových skupin nebo skupina R může obsahovat čisté C₁₁, C₁₃ nebo C₁₄ alkylové skupiny nebo jakoukoliv směs z nich. Pro účely tohoto vynálezu není zvyhodňována žádná samostatná alkylová skupina nebo kombinace alkylových skupin.

C₁₂-C₁₄ alkyldimethylhydroxyethyl kvarterní amoniové povrchově aktivního činidlo činí nejméně 0,01 % výhodně od 0,05 do 5 %, ještě výhodněji od 0,1 % do 3 % hmotnostních prostředku. Poměr C₁₂-C₁₄ alkyldimethylhydroxyethyl kvarterního amoniového povrchově aktivního činidla k modifikovanému polyaminu je od 0,1:1 do 10:1. Jiné vhodné kationtové materiály včetně tkaninových kondicionerů mohou být kombinovány s C₁₂-C₁₄ alkyldimethylhydroxyethyl kvarterním amoniovým povrchově aktivním činidlem podle tohoto vynálezu

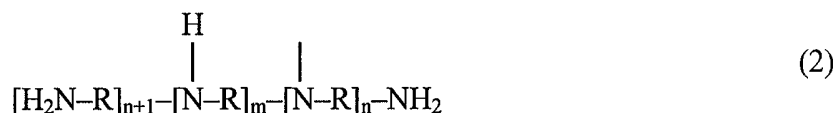
Polyaminový dispergátor

Špínu dispergující činidla podle tohoto vynálezu jsou ve vodě rozpustné nebo dispergovatelné, modifikované polyaminy. Tyto polyaminy obsahují páteře, které mohou být buď lineární nebo cyklické. Tyto polyaminové páteře mohou rovněž ve větší nebo menší míře obsahovat polyaminové rozvětvací řetězce. Obecně jsou zde popsány polyaminové páteře modifikovány takovým způsobem, že každý dusík polyaminového řetězce je potom popsán z hlediska jednotky, která je substituovaná, kvarterizovaná, oxidovaná nebo jejich kombinací.

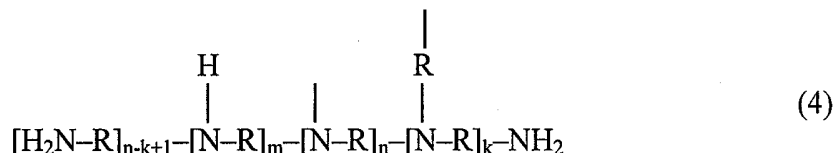
Pro účely tohoto vynálezu výraz „modifikace“ definuje nahrazování -NH vodíkového atomu hlavního řetězce jednotkou E (substituce), kvarternizací dusíku hlavního řetězce (kvarternizovaný) nebo oxidací dusíku hlavního řetězce na N-oxid (oxidovaný). Výrazy „modifikace“ a „substituce“ jsou používány zaměnitelně, když se to týká postupů nahrazování

vodíkového atomu, připojeného na dusík hlavního řetězce jednotkou E. Kvarternizace nebo oxidace mohou za určitých okolností probíhat bez substituce, ale substituce musí být doprovázena oxidací nebo kvarternizací nejméně jednoho dusíku hlavního řetězce.

Lineární nebo necyklické polyaminové páteře, které obsahují činidla uvolňující špínu z bavlny podle tohoto vynálezu mají obecný vzorec:



tyto páteře před následnou modifikací obsahují primární, sekundární a terciární aminové dusíky, spojené „spojovacími“ jednotkami R. Cyklické polyaminové páteře obsahují činidla uvolňující špínu z bavlny podle tohoto vynálezu mají obecný vzorec 4:



tyto páteře před následnou modifikací obsahují primární, sekundární a terciární aminové dusíky, spojené „spojovacími“ jednotkami R.

Pro účely tohoto vynálezu primární aminové dusíky, tvořící páteře nebo rozvětřující řetězce, jakmile byly modifikovány, jsou definovány jako „koncové“ jednotky V nebo Z. Například, jestliže primární aminová skupina, umístěná na konci hlavní polyaminové páteře nebo rozvětřujícího řetězce, mající obecný vzorec 18



je modifikována podle tohoto vynálezu, je podle toho definována jako „koncová“ jednotka V. Avšak, pro účely tohoto vynálezu, některé nebo všechny primární aminové skupiny mohou zůstat nemodifikované následkem omezení, která jsou zde dále popsána. Tyto nemodifikované primární aminové skupiny na základě jejich polohy v hlavním řetězci zůstávají „koncovými“ jednotkami. Podobně, když primární aminová skupina, umístěná na konci hlavního polyaminového hlavního řetězce, mající vzorec 19



je modifikována podle tohoto vynálezu, je podle toho definována jako „koncová“ jednotka Z nebo jednoduše jako jednotka Z. Tato jednotka může zůstat nemodifikována následkem omezení, která jsou zde dále popsána.

Podobným způsobem, sekundární aminové dusíky, tvořící páteře nebo rozvětřovací řetězec, jakmile byly modifikovány, jsou definovány jako „koncové“ jednotky W. Například,

jestliže sekundární aminová skupina, hlavní složka páteří nebo rozvětřujících řetězců podle tohoto vynálezu, mající obecný vzorec 20



je modifikována podle tohoto vynálezu, je podle toho definována jako „koncová“ jednotka W nebo jednoduše jako jednotka W. Avšak, pro účely tohoto vynálezu, některé nebo všechny sekundární aminové skupiny mohou zůstat nemodifikované. Tyto nemodifikované sekundární aminové skupiny na základě jejich polohy v páteřovém řetězci zůstávají „koncovými“ jednotkami.

Dalším podobným způsobem terciární aminové dusíky tvořící páteř nebo rozvětřující řetězec, jakmile byly modifikovány, jsou v dalším nazývány jako „rozvětřovací“ jednotky Y. Například, jestliže terciární aminová skupina, která je bodem řetězce buď polyaminové páteře nebo jiných rozvětřujících řetězců nebo kruhů, mající obecný vzorec 21



je modifikována podle tohoto vynálezu, je podle toho definována jako „koncová“ jednotka Y nebo jednoduše jako jednotka Y. Avšak, pro účely tohoto vynálezu, některé nebo všechny terciární aminové skupiny mohou zůstat nemodifikované. Tyto nemodifikované terciární aminové skupiny na základě jejich polohy v hlavním řetězci zůstávají „koncovými“ jednotkami. Jednotky R, spojené s dusíkovými jednotkami V, W a Y, které slouží pro spojení polyaminových dusíků, jsou zde v dalším popsány.

Finální modifikovaná struktura polyaminů podle tohoto vynálezu může být proto reprezentována obecným vzorcem 3



pro lineární polyaminové polymery uvolňují špínu z bavlny a obecným vzorcem



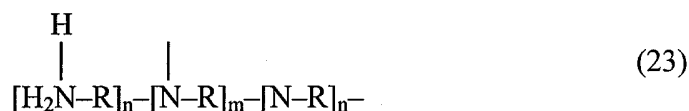
pro cyklické polyaminové polymery uvolňují špínu z bavlny. V případě polyaminů obsahujících kruhy slouží jednotka Y' obecného vzorce 22



jako rozvětřovací bod pro hlavní řetězec nebo rozvětřovací řetězec. Pro každou jednotku Y' existuje jednotka Y, mající obecný vzorec 21



která bude tvořit spojovací bod kruhu s hlavním polymerovým řetězcem nebo rozvětvením. Ve speciálním případě, kde hlavním řetězcem je úplný kruh, má polyaminová páteř obecný vzorec 23



proto neobsahující žádnou koncovou jednotku Z a mající obecný vzorec 24



kde k je počet kruhů tvořících rozvětvací jednotky. Výhodně polyaminové páteře podle tohoto vynálezu neobsahují žádné kruhy.

V případě necyklických polyaminů se poměr indexu n k indexu m týká poměrné stupně větvení. Plně nerozvětvený lineární modifikovaný polyamin podle tohoto vynálezu má obecný vzorec 25



tzn. n se rovná 0. Oč větší je hodnota n (nižší poměr m ku n), o to větší je stupeň větvení v molekule. Hodnota pro m se typicky pohybuje od minimální hodnoty 4 do 400, avšak větší hodnoty m, zejména jestliže hodnota indexu n je velmi nízká nebo téměř 0, jsou rovněž výhodné.

Každý polyaminový dusík, ať primární, sekundární nebo terciární, jakmile byl modifikován podle tohoto vynálezu, je dále definován jako člen jedné ze tří obecných tříd: jednoduše substituovaný, kvaternizovaný nebo oxidovaný. Nemodifikované polyaminové dusíkové jednotky jsou tříděny do jednotek V, W, Y nebo Z podle toho, zda to jsou primární, sekundární nebo terciární dusíky. Tj. pro účely tohoto vynálezu nemodifikované primární aminové dusíky jsou jednotky V nebo Z, nemodifikované sekundární aminové dusíky jsou jednotky W a nemodifikované terciární aminové dusíky jsou jednotky Y.

Modifikované primární aminové skupiny jsou definované jako „koncové“ jednotky V, mající jeden ze třech obecných vzorců:

- a) jednoduše substituované jednotky, mající obecný vzorec 6:



- b) kvarternizované jednotky, mající obecný vzorec 7:



- c) oxidované jednotky, mající obecný 8:



Modifikované sekundární aminové skupiny jsou definovány jako „páteřové“ jednotky W, mající jednu ze třech forem:

- a) jednoduše substituované jednotky, mající obecný vzorec 9:



- b) kvarterizované jednotky, mající obecný vzorec 10:



kde X je vhodný partnerský iont, zajišťující rovnováhu náboje; a

- c) oxidované jednotky, mající obecný vzorec 11:

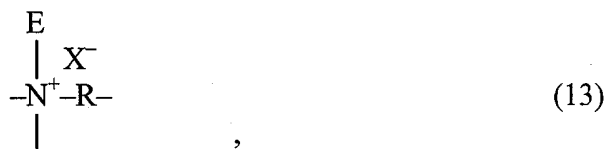


Modifikované terciární jednotky jsou definované jako „rozvětřující“ jednotky Y, mající jednu ze třech forem:

- a) nemodifikované jednotky, mající obecný vzorec 12:



- b) kvarterizované jednotky, mající obecný vzorec 13:



kde X je vhodný partnerský iont, zajišťující rovnováhu náboje; a

- c) oxidované jednotky, mající obecný vzorec 14:



Určité modifikované primárně aminové skupiny jsou definovány jako „koncové“ jednotky Z, mající jednu ze třech forem:

- a) jednoduše substituované skupiny, mající obecný vzorec 15:

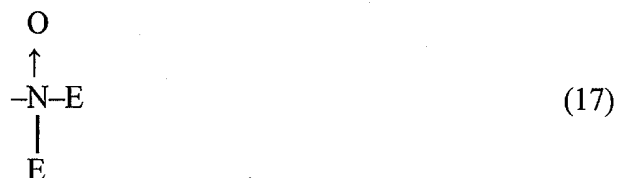


- b) kvarternizované skupiny, mající obecný vzorec 16:



kde X je vhodný partnerský iont, zajišťující rovnováhu náboje; a

- c) oxidované skupiny, mající obecný vzorec 17:



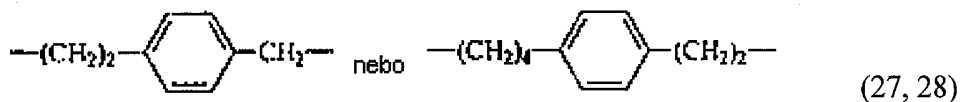
Jestliže jakákoliv poloha na dusíku je nesubstituovaná na nemodifikované, tak se rozumí, že vodík bude substituovat za E. Například, primární aminová jednotka obsahující jednu jednotku E ve formě hydroxyethylové skupiny je koncová jednotka V, mající vzorec 26



Pro účely podle tohoto vynálezu existují dva typy řetězcových koncových jednotek, jednotky V a Z. „Koncová“ jednotka Z se odvozuje od koncové primární aminové skupiny

struktury $-\text{NH}_2$. Necyklické polyaminové páteře podle tohoto vynálezu obsahují jen jednu jednotku Z, zatímco cyklické polyaminy nemusí obsahovat žádné jednotky Z. „Koncová“ jednotka Z může být substituovaná jakoukoliv z jednotek E zde dále popsanych, s výjimkou, jestliže jednotka Z je modifikována tak, aby tvořila N-oxid. V případě, kde dusík jednotky Z je oxidovaný na N-oxid, tak dusík musí být modifikován a proto E nemůže být vodík.

Polyaminy podle tohoto vynálezu obsahují „spojovací“ jednotky R hlavního řetězce, které slouží pro spojování dusíkových atomů hlavního řetězce. Jednotky R obsahují jednotky, které pro účel podle tohoto vynálezu se nazývají „hydroxykarbyl R“ jednotky a „oxy R“ jednotky. „Hydroxykarbyl R“ jednotky jsou C_2 – C_{12} alkylenové skupiny, C_4 – C_{12} alkenylenové skupiny, C_3 – C_{12} hydroxyalkylenové skupiny, kde hydroxylová skupina může zaujmout jakoukoliv polohu na řetězci jednotky R s výjimkou uhlíkových atomů přímo spojených s polyaminovými dusíky hlavního řetězce; C_4 – C_{12} dihydroxyalkylenové skupiny, kde hydroxylové skupiny mohou zaujmout místo kteréhokoliv ze dvou uhlíkových atomů řetězce jednotky R s výjimkou těch uhlíků, které jsou přímo spojené polyaminovými dusíky hlavního řetězce; C_8 – C_{12} dialkylarylenové skupiny, které pro účel tohoto vynálezu jsou arylenové skupiny mající dvě alkylové substituční skupiny jako část spojovacích o řetězce. Například, diallylarylenová jednotka má obecný vzorec 27 nebo 28



ačkoliv jednotka nemusí být 1,4-substituovaná, ale může rovněž být 1,2 nebo 1,3 substituovaný C_2 – C_{12} alkylen, výhodně ethylenem, 1,2-propylen a směs z nich, výhodněji ethylen. Jednotka „oxy“ R obsahuje $-(\text{R}^1\text{O})_x\text{R}^5(\text{OR}^1)_x\text{---}$, $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^2)\text{CH}_2\text{O})_z(\text{R}^1\text{O})_y\text{R}^1(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OR}^2)\text{CH}_2)_w\text{---}$, $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^2)\text{CH}_2\text{---})$, $-(\text{R}^1\text{O})_x\text{R}^1\text{---}$ a směsi z nich. Výhodné jednotky R jsou C_2 – C_{12} alkylen, C_3 – C_{12} hydroxyalkylen, C_4 – C_{12} dihydroxyalkylen, C_8 – C_{12} dialkylarylen, $-(\text{R}^1\text{O})_x\text{R}^1\text{---}$, $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^2)\text{CH}_2\text{---})$, $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O})_z(\text{R}^1\text{O})_y\text{R}^1(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2)_w\text{---}$, $-(\text{R}^1\text{O})_x\text{R}^5(\text{OR}^1)_x\text{---}$, ještě výhodněji jednotky R jsou C_2 – C_{12} alkylen, C_3 – C_{12} hydroxyalkylen, C_4 – C_{12} dihydroxyalkylen, $-(\text{R}^1\text{O})_x\text{R}^1\text{---}$, $-(\text{R}^1\text{O})_x\text{R}^5(\text{OR}^1)_x\text{---}$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O})_z(\text{R}^1\text{O})_y\text{R}^1(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2)_w\text{---}$ a směsi z nich a ještě výhodnější skupiny R jsou C_2 – C_{12} alkylen, C_3 hydroxyalkylen a směsi z nich a nejvýhodnější jsou C_2 – C_6 alkylen. Nejvýhodnější páteře podle tohoto vynálezu obsahují nejméně 50 % jednotek R, které jsou ethylen.

Jednotky R^1 jsou C_2 – C_6 alkylen a směsi z nich, výhodně ethylen.

R^2 je vodík a $-(\text{R}^1\text{O})_xB$, výhodně vodík.

R^3 je C_1-C_{18} alkyl, C_7-C_{12} arylalkylen, C_7-C_{12} alkylem substituovaný arylalkyl, C_6-C_{12} aryl a směsi z nich; výhodně C_1-C_{12} alkyl, C_7-C_{12} arylalkylen, ještě výhodněji C_1-C_{12} alkyl, nejvýhodněji skupina methyl. Jednotky R^3 slouží jako části jednotek E, zde dále popsanych.

R^4 je C_1-C_{12} alkylen, C_4-C_{12} alkenylen, C_8-C_{12} arylalkylen, C_6-C_{10} arylen, výhodně C_1-C_{10} alkylen skupina, C_8-C_{12} arylalkylen, ještě výhodněji C_2-C_8 alkylen, nejvýhodněji ethylen nebo butylen.

R^5 je C_1-C_{12} alkylen, C_3-C_{12} hydroxyalkylen, C_4-C_{12} dihydroxyalkylen, C_8-C_{12} dialkylarylen, $-C(O)-$, $-C(O)NHR^6NHC(O)-$, $-C(O)(R^4)_rC(O)-$, $-R^1(OR^1)-$, $-CH_2CH(OH)CH_2O(R^1O)_yR^1OCH_2CH(OH)CH_2-$, $-CH_2CH(OH)CH_2-$, R^5 je výhodně ethylen, $-C(O)-$, $-C(O)NHR^6NHC(O)-$, $-R^1(OR^1)-$, $-CH_2CH(OH)CH_2-$, $-CH_2CH(OH)CH_2O(R^1O)_yR^1OCH_2CH(OH)CH_2-$, ještě výhodněji $-CH_2CH(OH)CH_2-$.

R^6 je C_2-C_{12} alkylen C_6-C_{12} arylen.

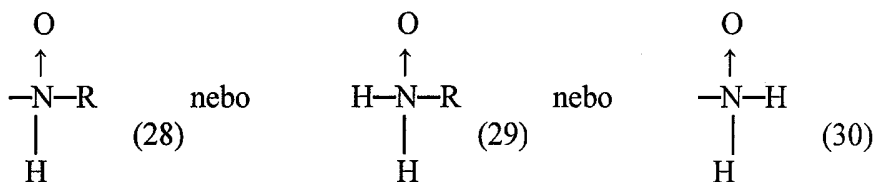
Výhodné „oxy“ jednotky R jsou dále definované z hlediska jednotek R^1 , R^2 a R^5 . Výhodné „oxy“ jednotky R zahrnují výhodné jednotky R^1 , R^2 a R^5 . Výhodná činidla pro uvolňování špíny z bavlny podle tohoto vynálezu obsahují nejméně 50 % jednotek R1, které jsou ethylen.

Výhodné jednotky R^1 , R^2 a R^5 se kombinují s „oxy“ jednotkami R, aby daly výhodné „oxy“ jednotky R následujícím způsobem:

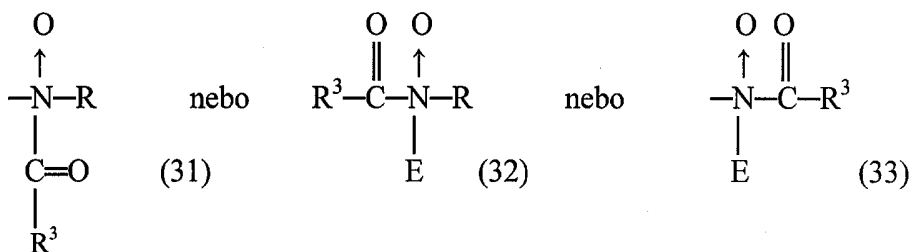
- i) Substituováním výhodnějšího R^5 do $-(CH_2CH_2O)_xR^5(OCH_2CH_2)_x-$ dává $-(CH_2CH_2O)_xCH_2CHOHCH_2(OCH_2CH_2)_x-$.
- ii) Substituováním výhodného R^1 a R^2 do $-(CH_2CH(OR^2)(CH_2O)_z(R^1O)_yR^1O(CH_2CH(OR^2)CH_2)_w-$ dává $-(CH_2CH(OH)(CH_2O)_z(CH_2CH_2O)_yCH_2CH_2O(CH_2CH(OH)CH_2)_w-$.
- iii) Substituováním výhodného R^2 do $-CH_2CH(OR^2)CH_2-$ dává $-CH_2CH(OH)CH_2-$.

Jednotky E jsou vybrané ze skupiny skládající se z vodíku, C_1-C_{22} alkylu, C_3-C_{22} alkenylu, C_7-C_{22} arylalkylu, C_2-C_{22} hydroxyalkylu, $-(CH_2)_pCO_2M$, $-(CH_2)_qSO_3M$, $-CH(CH_2CO_2M)CO_2M$, $-(CH_2)_pPO_3M$, $-(R^1O)_mB$, $-C(O)R^3$, výhodně z vodíku, C_2-C_{22} hydroxyalkylenu, benzylu, C_1-C_{22} alkylenu, $-(R^1O)_mB$, $-C(O)R^3$, $-(CH_2)_pCO_2M$, $-(CH_2)_qSO_3M$, $-CH(CH_2CO_2M)-CO_2M$, ještě výhodněji z C_1-C_{22} alkylenu, $-(R^1O)_xB$, $-C(O)R^3$, $-(CH_2)_pCO_2M$, $-(CH_2)_qSO_3M$, $-CH(CH_2CO_2M)-CO_2M$, nejvýhodněji z C_1-C_{22} alkylenu, $-(R^1O)_xB$ a $-C(O)R^3$. Není-li provedena žádná modifikace nebo substituce na dusíku, tak vodíkový atom zůstane jako skupina reprezentující E.

Jednotky E neobsahují vodíkový atom, když jednotky V, W nebo Z jsou oxidované, tj. dusíky jsou N-oxidy. Například páteře nebo rozvětřující řetězce neobsahují jednotky následujících obecných vzorců 28, 29, 30:



Kromě toho jednotky E neobsahují karbonylové skupiny přímo vázané na dusíkový atom, jestliže jednotky V, W nebo Z jsou oxidované, tj. dusíky jsou N-oxidy. Podle tohoto vynálezu skupina $-\text{C}(\text{O})\text{R}^3$ jednotky E není vázaná na N-oxidem modifikovaný dusík, tj. neexistují N-oxidové amidy, mající obecné vzorce 31, 32, 33:



nebo jejich kombinaci.

B je vodík, C_1 - C_6 alkyl, $-(\text{CH}_2)_q\text{SO}_3\text{M}$, $-(\text{CH}_2)_p\text{CO}_2\text{M}$, $-(\text{CH}_2)_q(\text{CHSO}_3\text{M})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}$, $-(\text{CH}_2)_q(\text{CHSO}_2\text{M})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}$, $-(\text{CH}_2)_p\text{PO}_3\text{M}$, $-\text{PO}_3\text{M}$, výhodně vodík, $-(\text{CH}_2)_q\text{SO}_3\text{M}$, $-(\text{CH}_2)_q(\text{CHSO}_3\text{M})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}$, $-(\text{CH}_2)_q(\text{CHSO}_2\text{M})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}$, ještě výhodněji vodík nebo $-(\text{CH}_2)_q\text{SO}_3\text{M}$.

M je vodík nebo ve vodě rozpustný kationt v množství dostačujícím pro dosažení rovnováhy náboje. Například, sodíkový kation stejnou měrou vyhovuje pro $-(\text{CH}_2)_p\text{CO}_2\text{M}$ i pro $-(\text{CH}_2)_q\text{SO}_3\text{M}$ a tak dává skupiny $-(\text{CH}_2)_p\text{CO}_2\text{Na}$ a $-(\text{CH}_2)_q\text{SO}_3\text{Na}$. Pro dosažení chemické rovnováhy náboje možno kombinovat více než jeden jednomocný kation (sodík, draslík atd.). Avšak více než jednu aniontovou skupinu lze co do náboje vyvážit dvojmocným kationtem nebo může být třeba více než jeden jednomocný kation pro dosažení rovnováhy náboje polyaniontové skupiny. Například $-(\text{CH}_2)_p\text{PO}_3\text{M}$ skupina substituovaná sodíkovými atomy má vzorec, $-(\text{CH}_2)_p\text{PO}_3\text{Na}_3$. Dvojmocné kationty jako je vápník (Ca^{2+}) nebo hořčík (Mg^{2+}) mohou být substituovány nebo kombinovány s vhodnými jednomocnými ve vodě rozpustnými kationty. Výhodné kationty jsou sodík a draslík, ještě výhodnější je sodík.

X je ve vodě rozpustný anion jako je chlor (Cl^-), brom (Br^-) a jod (I^-) nebo X může být jakákoliv záporně nabitá skupina jako je sulfat (SO_4^{2-}) a CH_3SO_3^- .

Indexy ve vzorcích mají následující hodnoty: m má hodnotu od 4 do 400; p má hodnotu od 1 do 6; q má hodnotu od 0 do 6; r má hodnotu 0 nebo 1; w má hodnotu 0 nebo 1; x má hodnotu od 1 do 100; y má hodnotu od 0 do 100; z má hodnotu 0 nebo 1; k je menší nebo rovno hodnotě n; m má hodnotu od 4 do 400; n má hodnotu od 0 do 200; m + n má hodnotu nejméně 5.

Výhodná činidla pro uvolňování špíny z bavlny podle tohoto vynálezu obsahují polyaminové páteře kde méně než 50 % skupin R obsahuje jednotky „oxy“ R, výhodně méně než 20 %, ještě výhodněji méně než 5 %, nejvýhodněji jednotky R neobsahují žádné „oxy“ R jednotky.

Nejvýhodnější činidla pro uvolňování špíny z bavlny, která neobsahují žádné jednotky „oxy“ R, obsahují páteře, kde méně než 50 % skupin R obsahuje více než 3 uhlíkové atomy. Například ethylen, 1,2-propylen a 1,3-propylen obsahují 3 nebo méně uhlíkových atomů a jsou to výhodné „hydrokarbylové“ jednotky R. Tzn. když páteřové jednotky R jsou C_2-C_{12} alkylen, výhodně C_2-C_3 alkylen, nejvýhodněji ethylen.

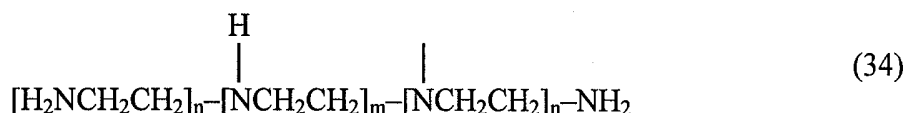
Činidla pro uvolňování špíny z bavlny podle tohoto vynálezu obsahují modifikované homogenní a nehomogenní polyaminové páteře, kde 100 % nebo méně jednotek $-NH$ je modifikováno. Pro účely tohoto vynálezu je výraz „homogenní polyaminová páteř“ definovaný jako polyaminová páteř, mající jednotky R, které jsou stejné (např. všechny jsou ethylen). Nicméně definice stejnosti nevyklučuje polyaminy, které obsahují další vedlejší jednotky obsahující polymerovou páteř, které jsou přítomné následkem artefaku zvolené metody chemické syntézy. Například odborníkům je známo, že ethanolamin může být použit jako „iniciátor“ při syntéze polyethyleniminů, proto vzorek polyethyleniminu, který obsahuje jednu hydroxyethylovou skupinu vzniklou z polymerizace „iniciátoru“ by byl pro účely tohoto vynálezu považován za obsahující homogenní polyaminovou páteř. Polyaminová páteř, obsahující všechny ethylenové jednotky R, kde nejsou přítomné žádné rozvětřující jednotky Y je homogenní páteř. Polyaminová páteř, obsahující všechny ethylenové jednotky R, je homogenní páteř, bez ohledu na stupeň větvení nebo počet přítomných cyklických rozvětření.

Pro účely tohoto vynálezu se výraz „nehomogenní polymerová páteř“ týká polyaminových páteří, které jsou složeny z různých R jednotkových délek a R jednotkových typů. Například, nehomogenní páteř obsahuje jednotky R, které jsou směsí ethylenových a 1,2-propylenových jednotek. Pro účely tohoto vynálezu směs „hydroxykarbyl“ a „oxy“ jednotek R není nutná pro zajištění nehomogenní páteře. Správná manipulace s těmito „R jednotkovými řetězcovými délkami“ zajistí chemikovi schopnost modifikovat rozpustnost a tkaninovou substantivitu činidel pro uvolňování špíny z bavlny podle tohoto vynálezu.

Výhodné špínu z bavlny uvolňující polymery podle tohoto vynálezu obsahují homogenní polyaminové páteře, které jsou zcela nebo částečně substituované polyethylenovými skupinami, zcela nebo částečně kvarternizované aminy, dusíky zcela nebo částečně oxidované na N-oxidy a směsi z nich. Avšak ne všechny aminové dusíky hlavního řetězce musí být modifikovány stejným způsobem, volba modifikace je ponechána specifickým potřebám chemika. Stupeň ethoxylace je rovněž dán specifickými požadavky chemika.

Výhodné polyaminy, které obsahují páteř sloučenin podle tohoto vynálezu, jsou obecně polyalkylenaminy (PAA), polyalkyleniminy (PAI), výhodně polyethylenamin (PEA), polyethyleniminy (PEI) nebo PEA nebo PEI spojené se skupinami, které mají delší jednotky R, než výchozí PAA, PAI, PEA nebo PEI. Běžný polyalkylenamin (PAA) je tetrabutylpentaamin. PEA se získávají reakcí amoniaku a ethylendichloridu a následnou frakční destilací. Běžně získávané PEA jsou triethyltetramin (TETA) a teraethylenpentaamin (TEPA). Nad pentaaminy, tzn. hexaaminy, heptaaminy oktaaminy a případně nonaaminy, ko-genericky odvozené směsi se nejví oddělitelné destilací a mohou zahrnovat další materiály jako cyklické aminy a zejména piperaziny. Rovněž mohou být přítomné cyklické aminy s postranními řetězci, ve kterých se objevuje dusík. Viz U.S. patent 2,792,372, Dickinson, z 14.05.1957, který popisuje přípravu PEA.

Výhodné aminové polymerové páteře obsahují jednotky R, které jsou C₂ alkylenové (ethylenové) jednotky, rovněž známé jako polyethyleniminy (PEI). Výhodné PEI mají alespoň mírné rozvětvení, tj. poměr m ku n je nejméně 4:1, avšak PEI mající poměr m ku n 2:1 jsou nejvýhodnější. Výhodné páteře mají před modifikací obecný vzorec 34:



kde m a n jsou tytéž jako byly definovány shora. Výhodné PEI, před modifikací, budou mít relativní molekulovou hmotnost větší než 200 daltonů.

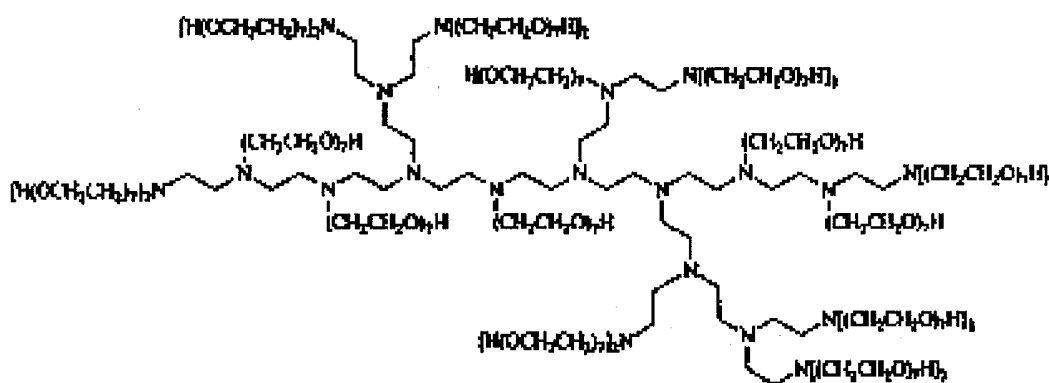
Poměrné podíly primárních, sekundárních a terciárních aminových jednotek v polyaminovém hlavním řetězci, zejména v případě PEI, se bude měnit, v závislosti na přípravě. Každý vodíkový atom připojený ke každému dusíku polyaminového hlavního řetězce představuje potenciální místo pro následnou substituci, kvarternizaci nebo oxidaci.

Tyto polyaminy mohou být připraveny například polymerizací ethyleniminu v přítomnosti katalyzátoru jako je oxid uhličitý, hydrogensířičitan sodný, kyselina sírová, peroxid vodíku, kyselina chlorovodíková, kyselina octová atd. Specifické způsoby přípravy těchto polyaminových páteří jsou uvedeny v U.S. patentu 2,182,306, Ulrich a kol., z 05.12.1939;

U.S. patentu 3,033,746, Mayle a kol., z 08.05.1962; U.S. patentu 2,208,095, Esselmann a kol., z 16.07.1940; U.S. patentu 2,806,839, Crowther z 17.09.1957; a U.S. patentu 2,553,696, Wilson, z 21.05.1951; všechny zahrnuté do odkazů tohoto vynálezu.

Příklady modifikovaných polymerů uvolňujících špínu z bavlny podle tohoto vynálezu, obsahující PEI, jsou znázorněny v vzorcích I – IV:

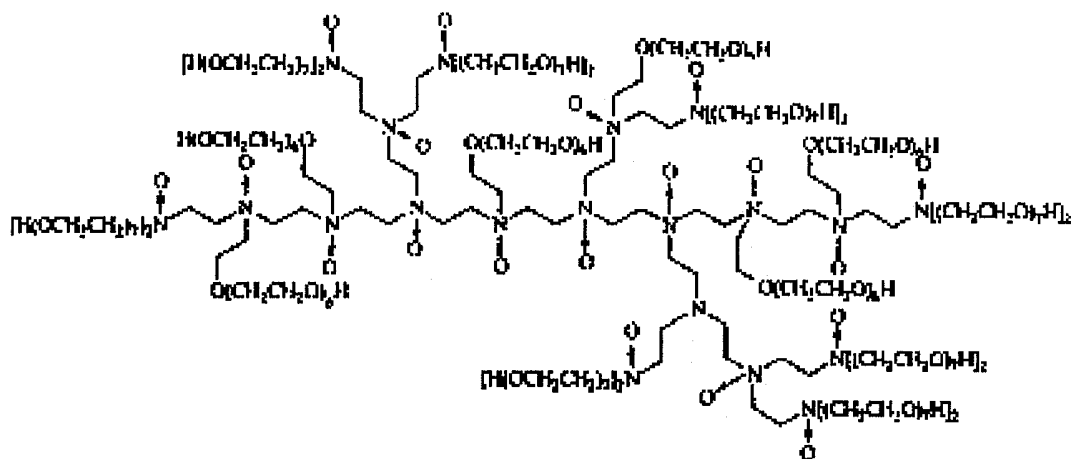
Vzorec I zobrazuje polymer uvolňující špínu z bavlny, obsahující páteř PEI, kde všechny substituovatelné dusíky jsou modifikovány nahražením vodíku polyoxyalkylenoxy jednotkou $-(CH_2CH_2O)_7H$



Vzorec I

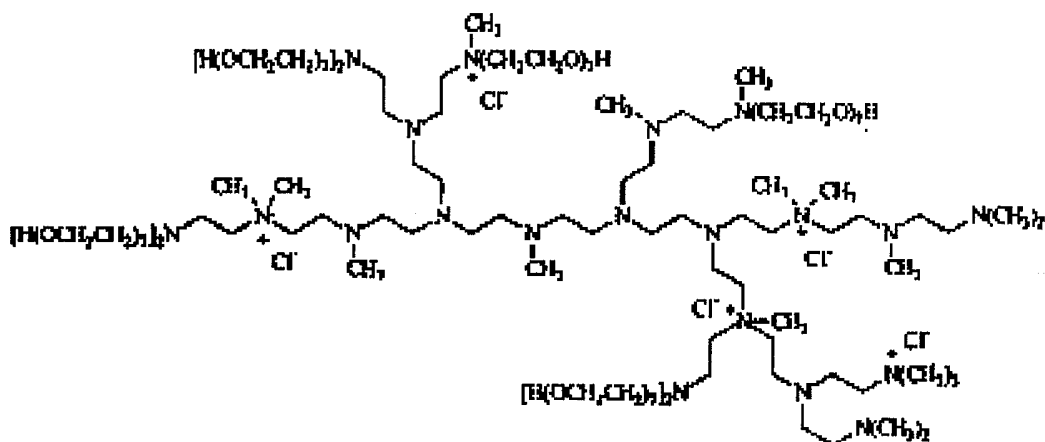
Toto je příklad polymeru uvolňujícího špínu z bavlny, který je plně modifikovaný skupinou jednoho typu.

Vzorec II zobrazuje polymer uvolňující špínu z bavlny, obsahující páteř PEI, kde všechny substituovatelné primární aminové dusíky jsou modifikovány nahražením vodíku polyoxyalkylenoxy jednotkou $-(CH_2CH_2O)_7H$, molekula je potom modifikována následnou oxidací všech oxidovatelných primárních a sekundárních dusíků na N-oxidy a toto činidlo uvolňující špínu z bavlny má vzorec



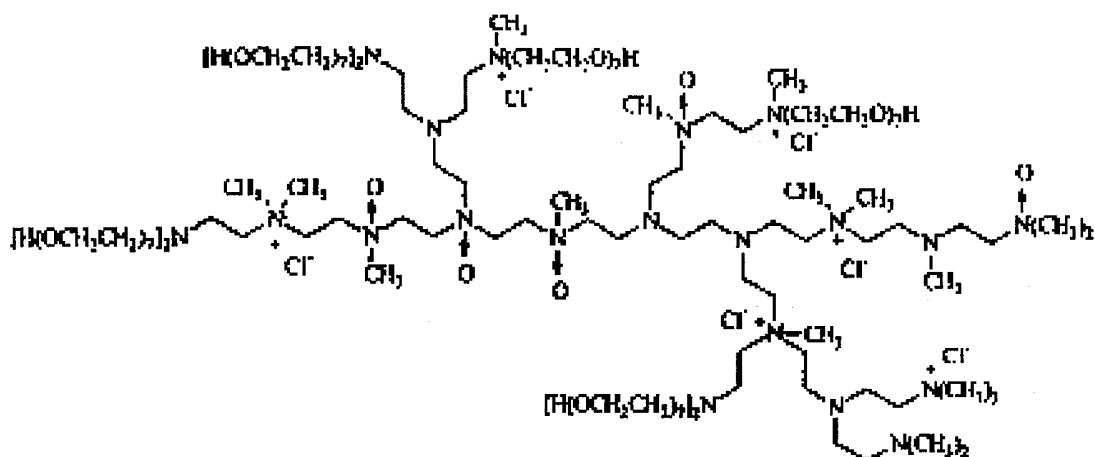
Vzorec II

Vzorec III zobrazuje polymer uvolňující špínu z bavlny, obsahující páteř PEI, kde všechny substituovatelné páteřové vodíkové atomy jsou substituovány a některé páteřové aminové jednotky jsou kvarternizované. Substituenty jsou polyoxyalkylenoxy jednotky $-(CH_2CH_2O)_7H$, nebo methylové skupiny. Modifikovaný PEI polymer uvolňující špínu z bavlny má vzorec



Vzorec III

Vzorec IV zobrazuje polymer uvolňující špínu z bavlny, obsahující páteř PEI, kde páteřové dusíky jsou modifikovány substitucí (tzn. $-(CH_2CH_2O)_7H$ ne methylovou skupinou), kvarternizované, oxidované na N-oxidy nebo kombinované. Výsledný polymer uvolňující špínu z bavlny má vzorec



Vzorec IV

Ve shora uvedených příkladech ne všechny dusíky jednotkové třídy obsahují stejnou modifikaci. Tento vynález umožňuje chemikovi, aby měl část sekundárních aminových dusíků ethoxylovaných zatímco další sekundární aminové dusíky jsou oxidované na N-oxidy. Toto platí také pro primární aminové dusíky, takže chemik může zvolit modifikování všech nebo části primárních aminových dusíků jedním nebo více substituenty před oxidací nebo kvarternizací. Jakákoliv možná kombinace skupin E může být substituována na primárních a sekundárních aminových dusících, s výjimkou omezení, která jsou dále popsána.

Výhodné činidlo pro uvolňování špíny

Kromě polyaminového dispergátoru jsou vhodná špínu uvolňující činidla kombinována s kationtovým povrchově aktivního činidlem. Pro účely tohoto vynálezu je výhodný špínu uvolňující polymer popsán zde dále.

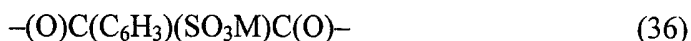
Výhodné špínu uvolňující činidlo z nebavlněných tkanin podle tohoto vynálezu obsahuje:

- A) nejméně 10 % hmotnostních v podstatě lineárního sulfonovaného poly-ethoxy/propoxy koncově uzavřeného esteru, majícího relativní molekulovou hmotnost od 500 do 8 000; na molární bázi se tento ester v podstatě skládá:
- i) z 1 až 2 molů sulfonovaných poly-ethoxy/propoxy koncových jednotek obecného vzorce 35:



kde M je sůl vytvářející kation např. natrium tetraalkylamonium, m je 0 nebo 1, R je ethylen, propylen a směs z nich; a n je od 0 do 2; a směsí z nich;

- ii) od 0,5 do 66 molů jednotek vybraných ze skupiny skládající se z:
 - a) oxyethylenoxy jednotek;
 - b) směsi oxyethylenoxy a oxy-1,2-propylenoxy jednotek, kde tyto oxyethylenoxy jednotky jsou přítomné v molárním poměru oxyethylenoxy jednotek k oxy-1,2-propylenoxy jednotkám pohybujícím se od 0,5:1 do 10:1; a
 - c) směsi ad a) nebo ad b) s poly(oxyethylen)oxy jednotkami se stupněm polymerace od 2 do 4; za předpokladu, že když tyto poly(oxyethylen)oxy jednotky mají stupeň polymerace 2, tak molární poměr poly(oxyethylen)oxy jednotek k celkové skupině ad ii) jednotek je od 0:1 do 0,33:1; a když tyto poly(oxyethylen)oxy jednotky mají stupeň polymerace 3, tak molární poměr poly(oxyethylen)oxy jednotek k celkové skupině ad ii) jednotek je od 0:1 do 0,22:1; a když tyto poly(oxyethylen)oxy jednotky mají stupeň polymerace rovný 4; tak molární poměr poly(oxyethylen)oxy jednotek k celkové skupině ad ii) jednotek je od 0:1 do 0,14:1;
- iii) od 1,5 do 40 molů tereftaloylových jednotek; a
- iv) od 0 do a26 molů 5-sulfoftalatoylových jednotek obecného vzorce 36:



kde M je kation tvořící sůl; a

- B) od 0,5 % do 20 % hmotnostních esteru jednoho nebo více krystalizaci snižujících stabilizátorů.

V tomto vynálezu použitelné stabilizátory by měly být ve vodě rozpustné nebo ve vodě dispergovatelné. Stabilizační činidla, která jsou zde použitelná, zahrnují hydrotrophy sulfonátového typu, lineární nebo rozvětvené alkylbenzensulfonaty, parafin-sulfonaty a jiné tepelně stálé alkylsulfonátové variace se 4 až 20 uhlíkovými atomy. Výhodná činidla zahrnují dodecylbenzensulfonat sodný, kumensulfonat sodný, toluensulfonat sodný, xylensulfonat sodný a směsi z nich. Jsou-li použity vyšší hladiny stabilizátorů, tak jsou směsi hydrotropů a /nebo dalších stabilizátorů výhodnější než čisté složky, aby se zajistila plná integrace do oligomeru a snížila možnost krystalizace stabilizátoru.

Obecně by hladina těchto činidel měla být udržována tak nízká jak je možno při zajišťování primárního přínosu, tj. při snižování rozsahu krystalizace, která ve špínu uvolňujícím činidlu probíhá během výroby, skladování a při vnášení do pracovního roztoku. Prostředek může

obsahovat od 0,5 % do 20 % stabilizátoru. Nejvýhodněji tyto esterové prostředky obsahují množství dostačující pro snížení krystalizace oligomeru během výroby a při vnášení do pracího roztoku, tj. nejméně 3 % hmotnostní.

Shora popsané špínu uvolňující činidlo je popsáno v dokumentu U.S. 5,415,807, Gosselink a kol., z 16.05.1995.

Prostředky podle tohoto dokumentu mohou popřípadě zahrnovat jeden nebo více dalších prací doplňkových materiálů nebo dalších materiálů pro podporu nebo zvýšení čisticí schopnosti, ošetření substrátu, který má být čištěn nebo pro modifikování estetiky pracího prostředku (např. parfémů, zabarvujících látek, barviv atd.). V následujícím jsou ilustrativní příklady takovýchto doplňkových materiálů.

Čisticí povrchově aktivní činidla

Neomezující příklady zde použitelných povrchově aktivních činidel obecně v hladinách 1 % až 55 % hmotnostních zahrnují konvenční C_{11} – C_{18} alkylbenzensulfonaty („LAS“) a primární s rozvětveným řetězcem a náhodné C_{10} – C_{20} alkylsulfaty („AS“), C_{10} – C_{18} sekundární (2,3)-alkylsulfaty obecného vzorce $CH_3(CH_2)_x(CHSO_3^-M^+)CH_3$ a $CH_3(CH_2)_y(CHOSO_3^-M^+)CH_2CH_3$, kde x a $(y+1)$ jsou celá čísla nejméně 7, výhodně nejméně 9 a M je ve vodě rozpustný kation, zejména sodík, nenasycené sulfaty jako je oleylsulfat, C_{10} – C_{18} alkyalkoxysulfaty („AES“; zejména EO 1-7 ethoxysulfaty), C_{10} – C_{18} alkylalkoxykarboxylaty (zejména EO 1-5 ethoxykarboxylaty), C_{10} – C_{18} glycerolethery, C_{10} – C_{18} alkylpolyglykosidy a jejich odpovídající sulfatované polyglykosidy a C_{12} – C_{18} alfa-sulfonované estery mastných kyselin. Pokud je to požadováno, mohou být začleněny do výsledných prostředků také konvenční neiontová a amfoterní povrchově aktivní činidla, např. C_{12} – C_{18} alkylethoxylaty („AE“) včetně tzv. úzkopíkových alkylethoxylatů a C_6 – C_{12} alkylfenolalkoxylatů (zejména ethoxylatů a smíšených ethoxy/propoxy), C_{12} – C_{18} betainy a sulfobetainy („sultainy“), C_{10} – C_{18} aminoxidy apod. Rovněž mohou být použity C_{10} – C_{18} N-alkylpolyhydroxyamidy mastných kyselin. Typické příklady zahrnují C_{12} – C_{18} methylglukamidy. Viz WO 9,206,154. Další z cukrů odvozená povrchově aktivní činidla zahrnují N-alkoxypolyhydroxyamidy mastných kyselin, jako je C_{10} – C_{18} N-(3-methoxypropyl)glukamid. N-propyl až N-hexyl C_{12} – C_{18} glukamidy mohou být použity pro nízkou tvorbu mýdlové pěny. Mohou být rovněž použita konvenční mýdla C_{10} – C_{20} . Je-li požadována vysoká tvorba mýdlové pěny, tak mohou být použita mýdla s rozvětvenými řetězci C_{10} – C_{16} . Zejména použitelné jsou směsi aniontových a neiontových povrchově aktivních činidel. Další konvenčně použitelná povrchově aktivní činidla jsou vyjmenována ve standardních testech.

Další přísady

Do prostředků podle tohoto dokumentu může být začleněna široká paleta dalších přísad, použitelných pro prací prostředky, včetně dalších aktivních přísad, nosičů, hydrotropů, zpracovatelských pomocných prostředků, barviv nebo pigmentů, rozpouštědel pro kapalně prostředky, tuhých podpůrných činidel pro prostředky v kusovém tvaru atd. Je-li žádoucí vysoká tvorba mýdlové pěny, tak mohou být do prostředků začleněny látky zvyšující tvorbu mýdlové pěny, např. C_{10} – C_{16} alkanolamidy, typicky v úrovních 1 % až 10 %. Typickou třídou takovýchto zesilovačů tvorby mýdlové pěny ilustrují C_{10} – C_{14} monoethanol- a diaethanolamidy. Výhodné je rovněž použití těchto zesilovačů tvorby mýdlové pěny s vysoce pěnivými doplňkovými povrchově aktivní činidla, např. shora zmíněné aminoxidy, betainy a sultainy. Je-li to žádoucí, mohou být přidány rozpustné hořečnaté soli jako je $MgCl_2$, $MgSO_4$ apod., typicky v hladinách 0,1 % – 2 %, aby byla zajištěna dodatečná tvorba mýdlové pěny a zvýšena účinnosti odstraňování mastnot.

Různé čisticí přísady, používané v těchto prostředcích mohou být popřípadě dále stabilizovány absorpcí zmíněných přísad na pórovitý hydrofobní substrát, potom povlečením zmíněného substrátu hydrofobním povlakem.. Výhodně se čisticí přísada před adsorpcí na pórovitý substrát předmísí s povrchově aktivním činidlem. Při použití se čisticí přísada uvolní ze substrátu do vodního pracího roztoku, kde plní zamýšlenou čisticí funkci.

Pro podrobnější ilustrování této techniky se pórovitý hydrofobní oxid křemičitý (obchodní značka SIPERNAT D10, DeGussa) předmísí s proteolytickým enzymovým roztokem, obsahujícím 3 % - 5 % C_{13} – C_{15} ethoxylovaného alkoholového (EO 7) neiontového povrchově aktivního činidla. Typicky je enzymo/tenzidový roztok 2,5 násobkem hmotnosti oxidu křemičitého. Výsledný prášek se disperguje za míchání do silikonového oleje (použity mohou být různé viskozity silikonového oleje od 500 – 12500). Výsledná disperze silikonového oleje se emulguje nebo jiným způsobem přidá do finální tenzidové matrice. Přísady, např. shora uvedené enzymy, bělicí činidla, bělicí aktivátory, bělicí katalyzátory, fotoaktivátory, barviva, fluorescenční činidla, tkaninové kondicionery a hydrolyzovatelná povrchově aktivní činidla mohou být tímto způsobem pro použití „chráněny“ v pracích prostředcích, včetně kapalných prostředků na praní prádla.

Kapalně prací prostředky mohou obsahovat vodu a další rozpouštědla jako nosiče. Vhodné jsou primární a sekundární alkoholy s nízkou relativní molekulovou hmotností, zastoupené methanolem, ethanolem, propanolem a isopropanolem. Monohydroxyalkoholy jsou výhodné pro solubilizační povrchově aktivní činidla, ale použity mohou být rovněž polyoly, např. polyoly obsahující od 2 do 6 uhlíkových atomů a od 2 do 6 skupin hydroxy (např. 1,3-propandiol,

ethylenglykol, glycerin a 1,2-propandiol). Prostředky mohou obsahovat od 5 % do 90 %, typicky 10 % až 50 % takovýchto nosičů.

Prací prostředky podle vynálezu budou výhodně sestavovány tak, že během použití ve vodných čisticích operacích bude mít prací roztok pH mezi 6,5 a 11, výhodně mezi 7,5 a 10,5. Prací produkty mají typicky pH 9-11. Technika řízení pH na hladinách doporučených pro používání zahrnuje použití pufrů, alkálií, kyselin atd. a odborníkům je známa.

Enzymy

V prací prostředcích podle vynálezu mohou být začleněny enzymy z řady důvodů, včetně pro odstraňování skvrn na bázi bílkovin, sacharidů nebo triglyceridů z povrchů, např. textile, pro zabránění migračního přenosu barviv, například při praní a pro renovaci tkanin. Vhodné enzymy zahrnují proteasy, amylasy, lipasy, celulasy, peroxidasy a směsi z nich jakéhokoliv vhodného původu, např. původ rostlinného, živočišného, bakteriálního, houbového a kvasinkového. Výhodný výběr je ovlivněn faktory jako je. optimum aktivity a/nebo stabilita pH, tepelná stálost a stálost vůči aktivním detergentům, podpůrným činidlům apod. Z tohoto hlediska jsou výhodné bakteriální a houbové enzymy jako bakteriální amylasy a proteasy a houbové celulasy.

Výraz „čisticí enzymy“, jak je používán podle tohoto vynálezu, znamená jakékoli enzymy, které mají čisticí, skvrny odstraňující nebo jinak přínosný efekt v prací prostředcích při praní, čištění tvrdých povrchů nebo osobních aut. Výhodné čisticí enzymy jsou hydrolasy, např. proteasy, amylasy a lipasy. Výhodné enzymy pro prací účely zahrnují, ale nejsou na tyto omezeny, proteasy, celulasy, lipasy a peroxidasy.

Enzymy jsou normálně včleněny do prací prostředků nebo do prací aditivních prostředků pro prací prostředky v hladinách dostačujících pro zajištění „pro čištění efektivního množství“. Výraz „pro čištění efektivní množství“ se týká jakéhokoliv množství, které je schopno vyvolat čisticí, skvrny odstraňující, špínu odstraňující, bělicí, deodorační nebo svěžest zlepšující efekt na substrátech, např. tkaninách. V praktických podmínkách pro současné komerční přípravky je typické množství do 5 mg hmotnosti, typičtěji 0,01 mg až 3 mg, aktivního enzymu na gram pracího prostředku.. Jinak řečeno, prostředky podle tohoto vynálezu budou typicky obsahovat od 0,001 % do 5 %, výhodně 0,01 % do 1 % hmotnostní komerčních enzymových přípravků. Proteasové enzymy jsou obvykle přítomné v těchto komerčních přípravcích v hladinách dostačujících zajistit 0,005 až 0,1 Anson (AU) jednotek aktivity na gram prostředku. Pro určité prací prostředky může být žádoucí zvýšit obsah aktivního enzymu v komerčních přípravcích, aby se minimalizovalo celkové množství nekatalyticky aktivních materiálů a tím zlepšila tvorba

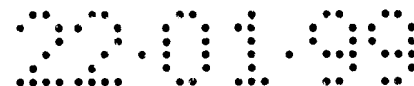
skvrn/tvorba filmu nebo jiné finální výsledky. Vyšší aktivní hladiny mohou být rovněž žádoucí u vysoce koncentrovaných prostředků.

Vhodné příklady proteas jsou subtilisiny, které se získávají ze speciálních kmenů *B. subtilis* a *B. licheniformis*. Jedna vhodná proteasa, získávaná z kmene *Bacillus*, mající maximum aktivity v mezích pH 8 – 12, byla vyvinuta a je prodávána jako ESPERASE® firmou Novo Industries A/S, Dánsko, zde dále uváděnou jako „Novo“. Příprava tohoto a podobných enzymů je popsána v dokumentu GB 1,243,784 od Novo. Další vhodné proteasy zahrnují ALCALASE® a SAVINASE® od Novo a MAXATASE® od International Bio-Synthetics, Inc., Holandsko; jakož i Proteasu A, jak je uvedena v dokumentu EP 130,756 A, z 09.01.1985 a Proteasu B jak je uvedena v dokumentu EP 303,761 A z 28.04.1987 a dokumentu EP 130,756 A z 09.01.1985. Viz rovněž proteasu pro vysoké pH z *Bacillus* sp. NCIMB 40338, popsanou v dokumentu WO 9318140 A od Novo. Enzymatické prací prostředky obsahující proteasu, jeden nebo více dalších enzymů a reverzibilní proteasový inhibitor, jsou popsány v dokumentu WO 9203529 od Novo. Další výhodné proteasy zahrnují proteasy podle WO 9510591 od Procter & Gamble. Pokud je žádoucí proteasa se sníženou absorpcí a zvýšenou hydrolyzou, tak je k dispozici popis ve WO 9507791 od Procter & Gamble. Rekombinant trypsinové proteasy pro prací prostředky, vhodné podle tohoto vynálezu, je popsán v dokumentu WO 9425583 od Novo.

Zejména výhodná proteasa, podrobněji rozvedeno, nazývaná „Proteasa D“ je karbonylhydrolasová varianta, mající v přírodě se nevyskytující aminokyselinovou posloupnost, která je odvozena od prekurzoru karbonylhydrolasy substitucí odlišné aminokyseliny za řadu aminokyselinových zbytků na pozici v uvedené karbonylhydrolase, ekvivalentních pozici +76, výhodně rovněž v kombinaci s jednou nebo více aminokyselinovými zbytkovými pozicemi, ekvivalentními pozicím, které jsou vybrány ze skupiny skládající se z +99, +101, +103, +104, +107, +123, +27, +105, +109, +126, +128, +135, +156, +166, +195, +197, +204, +206, +210, +216, +217, +218, +222, +260, +265 a/nebo +274 podle číslování subtilisin *Bacillus amyloliquefaciens*, jak je popsáno v dokumentu WO 95/10615 z 20.04.1995 od Genencor International.

Použitelné proteasy jsou rovněž popsány v publikacích PCT: WO 95/30010, The Procter & Gamble Company z 09.11.1995; WO 95/30011, The Procter & Gamble Company z 09.11.1995; WO 95/29979, The Procter & Gamble Company z 09.11.1995.

Amylasy, vhodné podle tohoto dokumentu, zahrnují například α -amylasy popsány v GB 1,296,839, Novo; RAPIDASE®, International Bio-Synthetics, Inc. a TERMAMYL®, Novo. Zejména použitelný je FUNGAMYL® od Novo. Technologie pro zlepšování stálosti enzymů, např. oxidační stálosti, jsou známy. Viz. např. J. Biological Chem., sv. 260, č. 11, červen 1985,



strany 6518-6521. Určitá výhodná provedení těchto prostředků mohou využívat amylasy, které mají v práci prostředcích zlepšenou stálost, zejména zlepšenou oxidační stálost, měřeno ve srovnání s referenčním bodem TERMAMYL[®] komerčně používaném od roku 1993. Výhodné amylasy podle tohoto vynálezu sdílejí charakteristiku amylas „se zvýšenou stálostí“, při nejmenším charakterizovanou měřitelným zlepšením jedné nebo více z následujících vlastností: oxidační stálosti, např. k peroxidu vodíku / tetraacetylethylendiaminu v pufrovaném roztoku při pH 9-10; tepelnou stálostí, např. při obvyklých pracích teplotách např. 60 °C; nebo alkalickou stálostí, např. při pH od 8 do 11, měřeno ve srovnání se shora definovanou referenční amylasou. Stálost může být měřena použitím jakékoliv techniky, popsané v technických testech. Viz např. odkazy uvedené v dokumentu WO 9402597. Amylasy se zvýšenou stálostí mohou být získány od Novo nebo od Genencor International. Jedna třída vysoce výhodných amylas podle tohoto vynálezu má obecný rys být odvozena s použitím polohově řízených mutagenéz z jedné nebo více Baccillus-ových amylas, zejména z Bacillus- α amylas, bez ohledu na to, zda bezprostředními prekurzory jsou jeden, dva nebo násobek amylasových kmenů. Pro práci prostředky podle tohoto dokumentu jsou ve srovnání se shora uvedenou referenční amylasou pro použití výhodné amylasy se zvýšenou stálostí, zejména při bělení, výhodněji při kyslíkovém bělení na rozdíl od chlorového bělení. Takovéto výhodné amylasy zahrnují (a) amylasu podle zde shora začleněného dokumentu WO 9402597, Novo, z 03.02.1994, jak je dále ilustrováno na mutantu, ve kterém je provedena substituce s použitím alaninu nebo threoninu, výhodně threoninu, z metioninového zbytku umístěného na pozici 197 B.licheniformis alfa-amylasy, známé jako TERMAMYL[®] nebo do homologické poziční varianty podobné mateřské amylasy, například B.amyloliquefaciens, B.subtilis nebo B.stearothermophilus; (b) amylasy se zvýšenou stálostí jak popisuje Genecor International v referátu nazvaném „Oxidační odolnost alfa-amylas“, předneseném na zasedání 207th American Chemical Society Meeting, 13.-17.03.1994 C. Mitchinsonem. Tam bylo poznamenáno, že bělicí činidla v práci prostředcích pro automatické myčky nádobí inaktivují alfa-amylasy, ale že firmou Genencor byly z B.licheniformis NCIB8061 připraveny amylasy se zlepšenou oxidační stálostí. Jako nejpravděpodobnější zbytek, který má být modifikován, byl identifikován methionin (Met). Met byl substituován po jednom v pozicích 8, 15, 197, 256, 304, 366 a 438, což vedlo ke specifickým mutantům, z nichž zejména důležité byly M197L a M197T s variantou M197T jako nejstáleji vyjádřenou variantou. Stálost byla měřena v CASCADE[®] a SUNLIGHT[®]; (c) zejména výhodné amylasy podle tohoto vynálezu zahrnují amylasové varianty s dodatečnými modifikacemi v přímém mateřském materiálu, jak je popsáno v dokumentu WO 9510603A a které jsou dostupné u Novo jako DURAMYL[®]. Další zejména výhodné amylasy se zvýšenou oxidační stálostí zahrnují amylasy

popsané v dokumentu WO 9418314, Genencor International v dokumentu WO 9402597, Novo. Použity mohou být jakékoliv další amylasy se zvýšenou oxidační stálostí, například odvozené polohově řízenou mutagenézí ze známých chimérických, hybridních nebo jednoduše mutantních mateřských forem dostupných amylas. Dostupné jsou další výhodné enzymové modifikace. Viz WO 9509909 A, Novo.

Zde použitelné celulasy zahrnují jak bakteriální, tak i houbové typy, výhodně mající optimální pH mezi 5 a 9,5. Dokument U.S. 4,435,307, Barbesgoard a kol., 06.03.1984 uvádí vhodné houbové celulasy z *Humicola insolens* nebo z kmene *Humicola* DSM1800 nebo z houby produkující celulasu 212, patřící do rodu *Aeromonas* a celulasu extrahovanou z hepatopankreasu mořského měkkýše *Dolabella Auricula* Solander. Vhodné celulasy jsou rovněž uvedeny v dokumentech GB-A-2.075.028; GB-A-2.095.275 a DE-OS-2.247.832. Zejména použitelná je CAREZYME® (Novo). Viz rovněž WO 9117243, Novo.

Vhodné lipasové enzymy pro práci použití zahrnují lipasy produkované mikroorganismy skupiny *Pseudomonas*, jako je *Pseudomonas stutzeri* ATCC 19.154, jak je uvedeno v dokumentu GB 1,372,034. Viz rovněž lipasy v japonské patentové přihlášce 53,20487 z 24.02.1978. Tato lipasa je k dispozici od firmy Amano Pharmaceutical Co. Ltd., Nagoya, Japonsko, pod obchodním názvem Lipase P „Amano“, nebo „Amano-P“. Další vhodné komerční lipasy zahrnují Amano-CES, lipasy z *Chromobacter ciscosum*, např. *Chromobacter viscosum var. lipolyticum* NRRLB 3673 od firmy Toyo Jozo Co., Tagata, Japonsko; lipasy *Chromobacter viscosum* od firmy U.S. Biochemical Corp., USA a firmy Disoynth Co., Holandsko a lipas z *Pseudomonas gladioli*. Enzym LIPOLASE®, odvozený z *Humicola lanuginosa* a komerčně dostupný od firmy Novo, viz rovněž dokument EP 341,947, je výhodná lipasa pro použití podle tohoto dokumentu. Lipasové a amylasové varianty, stabilizované proti peroxidasovým enzymům, jsou popsány v dokumentu WO 9414951 A, Novo. Viz rovněž dokument WO 9205249 a RD 94359044.

Kutinasové enzymy, vhodné pro použití podle tohoto dokumentu, jsou popsány v dokumentu WO 8809367 A, Genencor.

Peroxidasové enzymy mohou být použity v kombinaci s kyslíkovými zdroji, např. peroxouhličitany, peroxoboritany, peroxidem vodíku atd. pro „rozpouštěcí bělení“ nebo pro zabránění přenosu barviv nebo pigmentů odstraněných ze substrátů během praní na jiné substráty, přítomné v pracím roztoku. Známé peroxidasy zahrnují křenovou peroxidasu, ligninasu a haloperoxidasu jako je chlor- nebo bromperoxidasa. Prací prostředky, obsahující peroxidasy, jsou uvedeny v dokumentu WO 89099813 A, Novo, z 19.10.1989 a v dokumentu WO 8909813 A, Novo.

Rozmezí enzymových materiálů a prostředků pro jejich začlenění do syntetických prací prostředků je rovněž uvedeno v dokumentech WO 9307263 A a WO 9307260 A, Genencor International, dokumentu WO 8908694 A, Novo a v dokumentu U.S. 3,553,139, McCarty a kol., z 05.01.1971, Enzymy jsou dále uvedeny v dokumentu U.S. 4,101,457, Place a kol., 18.07.1978 a v dokumentu U.S. 4,507,219, Hughes, 26.03.1985. Enzymové materiály použitelné pro použití v kapalných pracích prostředcích a jejich začlenění do takovýchto prostředků jsou uvedeny v dokumentu U.S. 4,261,868, Hora a kol., 14.04.1981. Enzymy pro použití v pracích prostředcích mohou být stabilizovány různými technikami. Systémy pro stabilizaci enzymů jsou uvedeny a doloženy příklady v dokumentech U.S. 3,600,319, 17.08.1971, Gedge a kol., EP 199,405 a EP 200,586, 29.10.1986, Venegas. Systémy pro stabilizaci enzymů jsou rovněž popsány například v dokumentu U.S. 3,519,570. Použitelný *Bacillus* sp. AC13, který dává proteasy, xylenasy a celulasy je popsán v dokumentu WO 9401532 A, Novo.

Enzymové stabilizační systémy

Enzymy obsahující, včetně, ale nikoliv na ně omezeně, kapalné prostředky podle tohoto vynálezu mohou obsahovat od 0,001 % do 10 %, výhodně od 0,005 % do 8 %, nejvýhodněji od 0,01 % do 6 % hmotnostních enzymového stabilizačního systému. Enzymový stabilizační systém může být jakýkoliv stabilizační systém, který je kompatibilní s čisticím enzymem. Takový systém může být inherentně poskytnut jinými účinnými složkami prostředku nebo může být přidán samostatně, např. chemikem nebo výrobcem enzymů pro prací prostředky. Takovéto stabilizační systémy mohou například obsahovat vápníkový ion, kyselinu orthoboritou, propylenglykol, karboxylové kyseliny s krátkým řetězcem, kyseliny borité a směsi z nich a jsou určeny pro řešení různých stabilizačních problémů v závislosti na typu a fyzikální formě pracího prostředku.

Jedním z přístupů pro řešení stabilizačních problémů je použití ve vodě rozpustných zdrojů vápníkových a/nebo hořčíkových iontů ve finálních prostředcích, které tyto ionty poskytují enzymům. Vápníkové ionty jsou obecně účinnější než hořčíkové ionty a jsou v tomto patentu výhodné, je-li použit jen jeden kationtový typ. Typické prací prostředky, zejména kapalné, budou obsahovat od 1 do 30, výhodně od 2 do 20, ještě výhodněji od 8 do 12 milimolů vápníkových iontů na litr hotového pracího prostředku, ačkoliv jsou možné varianty v závislosti na faktorech zahrnujících rozmanitost, typ a hladiny začleněných enzymů. Výhodně se používají ve vodě rozpustné vápenaté nebo hořečnaté soli, včetně například chloridu vápenatého, hydroxidu vápenatého, mravenčanu vápenatého, malatu vápenatého, hydroxidu vápenatého a octanu vápenatého; obecněji mohou být použity síran vápenatý nebo hořečnaté soli, odpovídající

v příkladech uvedeným vápenatým solím. Dále zvýšené hladiny vápníku nebo hořčíku mohou přirozeně být použitelné, například pro podporu mastnotami-pronikající působení určitých typů povrchově aktivních činidel.

Jiným z přístupů pro řešení stabilizačních problémů je použití sloučenin boru. Viz dokument Severson, U.S. 4,537,706. Borové stabilizátory, jsou-li použity, mohou být v hladinách do 10 nebo více % prostředku, ačkoliv typičtěji jsou pro použití kapalného pracího prostředku vhodné hladiny do 3 % hmotnostních kyseliny borité nebo jiných sloučenin boru jako je borax nebo orthoboritan. Místo kyseliny borité mohou být použity substituované kyseliny borité jako je kyselina fenylboritá, butanboritá kyselina, p-bromfenylboritá kyselina apod. a v pracích prostředcích jsou možné snížené hladiny boru i když jsou použity takovéto substituované deriváty boru.

Stabilizační systémy určitých čisticích prostředků mohou dále obsahovat od 0 do 10 %, výhodně od 0,01 % do 6 % hmotnostních chlorových bělicích zachycovačů, přidávaných proto, aby zabránily chlorovým bělicím sloučeninám, přítomným v mnoha vodních zdrojích, napadat a inaktivovat enzymy, zejména v alkalických podmínkách. Ačkoliv hladiny chloru ve vodě mohou být malé, typicky v mezích od 0,5 ppm do 1,75 ppm, může být dostupný chlor v celkovém objemu vody, která přichází do styku s enzymem, například během praní tkanin, relativně velký; proto je někdy stálost enzymu vůči chloru při použití problematická. Jelikož peroxoboritan nebo peroxouhličitan, které mají schopnost reagovat s chlorovým bělicím činidlem, se mohou nacházet v jistých pro okamžité upotřebení připravených prostředcích v množstvích dodávaných samostatně od stabilizačního systému, použití přídatných stabilizátorů proti působení chloru nemusí, nejobecněji, být podstatné, ačkoliv z jejich použití mohou plynout zlepšené výsledky. Vhodné chlorové zachycovačové anionty jsou široce známy a jsou snadno k dispozici a, v případě že jsou použity, mohou to být soli obsahující amoniové kationty se siřičitanem, hydrogensiřičitanem, thiosiřičitanem, thiosíranem, jodidem atd. Podobně mohou být použity antioxidanty, např. karbamaty, askorbaty atd., organické aminy jako je kyselina ethylendiamintetraoctová (EDTA) nebo jejich soli alkalických kovů, monoethanolamin (MEA) a směsi z nich. Podobně mohou být začleněny speciální enzymové inhibiční systémy, aby různé enzymy měly maximální kompatibilitu. Je-li to žádoucí mohou být použity další konvenční zachycovače, např. hydrogenuhličitan, dusičnan, chlorid, zdroje peroxidu vodíku jako je tetrahydrát peroxoboritanu sodného, monohydrát peroxoboritanu sodného a peroxouhličitan sodný a rovněž fosforečnan, kondenzovaný fosforečnan, octan, benzoat, citran, mravenčan, laktat, malat, vínan, salicylan atd. a směsi z nich. Obecně, jelikož chlorová zachycovací funkce může být vykonávána přísadami samostatně vyjmenovanými pod lépe známými funkcemi (např.

zdroji peroxidu vodíku), neexistuje absolutní požadavek přidávat samostatné chlorové zachycovače ledaže sloučenina, vykonávající onu funkci v požadovaném rozsahu, chybí v enzym obsahujícím provedení tohoto vynálezu; i tehdy je zachycovač přidán jenom pro dosažení optimálních výsledků. Kromě toho chemik bude uplatňovat normální chemické znalosti, aby se vyvaroval použití jakéhokoliv enzymového zachycovače nebo stabilizátoru, který je významně nekompatibilní, v tomto prostředku, s ostatními reaktivními přísadami, pokud by byl použit. Ve vztahu k použití amonných solí, tyto soli mohou být jednoduše smíšeny s pracím prostředkem, ale mají sklon absorbovat vodu a/nebo uvolňovat čpavek během skladování. Proto takovéto materiály, pokud jsou přítomny, je žádoucí chránit v částicích tak, jak bylo popsáno v dokumentu U.S. 4,652,392, Baginski a kol.

Bělicí sloučeniny – bělicí činidla a bělicí aktivátory

Prací prostředky podle tohoto dokumentu mohou popřípadě obsahovat bělicí činidla nebo bělicí sloučeniny obsahující bělicí činidlo a jeden nebo více bělicích aktivátorů. Jestliže jsou přítomny, tak bělicí činidla budou typicky v hladinách od 1 % do 30 %, typičtěji od 5 % do 20 %, vztaženo na prací prostředek, zejména pro tkaní tkanin. Jsou-li přítomny, tak množství bělicích aktivátorů bude typicky od 0,1 % do 60 %, typičtěji od 0,5 % do 40 % bělicího prostředku obsahujícího bělicí činidlo plus bělicí aktivátor.

Bělicí činidla v tomto dokumentu použita mohou být jakákoliv z bělicích činidel, použitelných pro prací prostředky pro čištění textilií, která jsou známá nebo budou známa. Zhrnují kyslíková bělidla a rovněž jiná bělicí činidla. Mohou zde být použita peroxoboritanová bělidla, např. peroxoboritan sodný (např. mono- nebo tetrahydrát).

Další kategorie bělicího činidla, která může být použita bez omezení, zahrnuje poroxokarboxylová kyselinová bělicí činidla a jejich soli. Vhodné příklady této třídy činidel zahrnují hexahydrát monoperoxyftalatu hořečnatého, hořečnatou sůl kyseliny metachlorperoxybenzoové, kyselinu 4-nonylamino-4-oxoperyxomáselnou a kyselinu diperoxydodekandiovou. Takováto bělicí činidla jsou uvedena v U.S. patentu 4,483,781, Hartman, z 20.11.1984, v U.S. patentové přihlášce 740,446, Burns a spolupr z 03.06.1985, evropské patentové přihlášce 0,133,354, Banks a kol., z 20.02.1985a z U.S. patentu 4,412,934, Chung a kol., z 01.11.1983. Vysoce výhodná bělicí činidla rovněž zahrnují kyselinu 6-nonylamino-6-oxoperoxykapronovou, jak je popsána v U.S. patentu 4,634,551, Burns a kol., z 06.01.1987.

Rovněž mohou být použita perkyslíková bělicí činidla. Vhodné perkyslíkové sloučeniny zahrnují peroxyhydrat uhličitanu sodného a ekvivalentní „peroxouhličitanová“ bělidla,

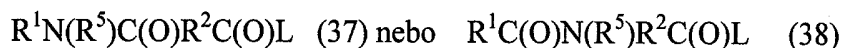
peroxyhydrat difosforečnanu sodného, peroxohydrat močoviny a peroxid sodný. Rovněž může být použito persíranové bělidlo (např. OXONE, komerčně vyráběné firmou DuPont).

Výhodné peroxouhličitanové činidlo obsahuje suché částice, mající průměrnou velikost částic v rozmezí od 500 μm do 1 000 μm , nikoliv více než 10 % hmotnosti těchto částic je menších než 200 μm a nikoliv více než 10 % hmotnosti těchto částic je větších než 1250 μm . Popřípadě může být peroxouhličitan povlečen křemičitanem, boritanem nebo ve vodě rozpustnými povrchově aktivní činidla. Peroxouhličitan je k dispozici z různých komerčních zdrojů, např. FMC, Solvay a Tokai Denka.

Je rovněž možno použít směsi bělicích činidel.

Perkyslíková bělicí činidla, peroxoboritany, peroxouhličitanu atd. jsou výhodně kombinována s bělicími aktivátory, což vede k in situ vzniku ve vodném roztoku (tj. během pracovního procesu) peroxokyseliny, odpovídající bělicímu aktivátoru. Různé neomezuující příklady aktivátorů jsou uvedeny v U.S. patentu 4,915,854 z 10.04.1990 od Mao a kol. a v U.S. patentu 4,412,934. Typické jsou aktivátory nonanoylbenzensulfonát (NOBS) a tetraacetylthylendiamin (TAED) a je možno použít rovněž směsi z nich. Pro další zde použitelná typická bělidla a aktivátory viz rovněž dokument U.S. 4,634,551.

Vysoce výhodné, z amidů odvozené bělicí aktivátory, jsou aktivátory obecného vzorce :37 nebo 38

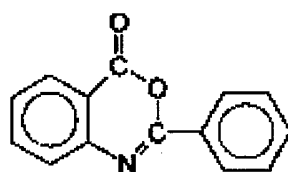


kde R^1 je alkylová skupina obsahující od 6 do 12 uhlíkových atomů, R^2 je alkylenová skupina obsahující od 1 do 6 uhlíkových atomů, R^5 je H nebo alkylová, arylová nebo alkarylová skupina obsahující od 1 do 10 uhlíkových atomů a L je jakákoliv vhodná odstupující skupina.

Odstupující skupina je jakákoliv skupina, která je nahrazována z bělicího aktivátoru následkem nukleofilního napadení bělicího aktivátoru perhydrolyzním aniontem. Výhodná odstupující skupina je fenylsulfonátová skupina.

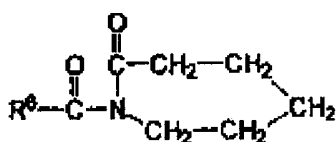
Výhodné příklady bělicích aktivátorů shora uvedeného vzorce zahrnují (6-oktaamidokaproyl)oxybenzensulfonát, (6-nonaamidokaproyl)oxybenzensulfonát, (6-dekaamidokaproyl)oxybenzensulfonát a směsi z nich, jak je popsáno v U.S. patentu 4,634,551, začleněným zde do odkazů.

Další třída bělicích aktivátorů zahrnuje benzooxazinové typy aktivátorů, uvedené v U.S. patentu 4,966,723, Hodge a kol., z 30.10.1990, začleněného zde do odkazů. Vysoce výhodný aktivátor benzooxazinového typu má vzorec 39

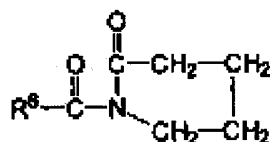


(39)

Ještě další třída výhodných bělicích aktivátorů zahrnuje acylkaptamové aktivátory, zejména acylkaptrolaktamy a acylvalerolaktamy obecného vzorce 40, 41:



(40)



(41)

kde R^6 je H nebo alkylová, arylová, alkoxyarylová nebo alkarylová skupina, obsahující od 1 do 12 uhlíkových atomů. Vysoce výhodné laktamové aktivátory zahrnují benzoylkaptrolaktam, oktanoylkaptrolaktam, 3,5,5-trimethylhexanoylkaptrolaktam, nonanoylkaptrolaktam, dekanoylkaptrolaktam, undekaoylkaptrolaktam, benzoylvalerolaktam, oktanoylvalerolaktam, dakanoylvalerolaktam, undekanoylvalerolaktam, nonanoylvalerolaktam, 3,5,5-trimethylhexanoylvalerolaktam a směsi z nich. Viz rovněž U.S. patent 4,545,784, Sanderson, z 08.10.1985, začleněný zde do odkazů, který uvádí acylkaptrolaktamy, včetně benzoylkaptrolaktamu, absorbované do peroxoboritanu sodného.

Bělicí činidla jiná než kyslíková bělicí činidla jsou v technice rovněž známa a mohou být zde použita. Jeden typ ne-kyslíkového bělicího činidla zvláštního významu zahrnuje fotoaktivní bělicí činidla, např. sulfonované zinečnaté a/nebo hlinité ftalokyaniny. Viz U.S. patent 4,033,718, Holcombe a kol., z 05.07.1977. Jsou-li použity, tak prací prostředky budou typicky obsahovat od 0,025 % do 1,25 % hmotnostních těchto bělicích činidel, zejména sulfonat-zinka-ftalokyanin.

Je-li to žádoucí, tak bělicí sloučeniny mohou být katalyzovány pomocí manganové sloučeniny. Takové sloučeniny jsou v technice známé a zahrnují například katalyzátory na bázi manganu, uvedené v U.S. patentu 5,246,621; U.S. patentu 5,244,594; U.S. patentu 5,194,416; U.S. patentu 5,114,606; a v evropských patentových přihláškách č. 549,271A1; 549,272A1; 544,440A2 a 544,490A1. Výhodné příklady těchto katalyzátorů zahrnují $Mn^{IV}_2(u-O)_3(1,4,7\text{-trimethyl-1,4,7-triazacyklononan})_2(PF_6)_2$, $Mn^{III}_2(u-O)_1(u-OAc)_2(1,4,7\text{-trimethyl-1,4,7-triazacyklononan})_2(ClO_4)_2$, $Mn^{IV}_4(u-O)_6(1,4,7\text{-triazacyklononan})_4-(ClO_4)_4$, $Mn^{III}Mn^{IV}(u-O)_1(u-OAc)_2(1,4,7\text{-trimethyl-1,4,7-triazacyklononan})_2-(ClO_4)_3$, $Mn^{IV}(1,4,7\text{-trimethyl-1,4,7-triazacyklononan})(OCH_3)_3(PF_6)$, a směsi z nich. Další katalyzátory

na bázi kovů zahrnují katalyzátory, který jsou uvedeny v U.S. patentu 4,430,243 a U.S. patentu 5,004,611. O použití manganu s různými komplexními ligandy pro zvýšení bělení referují rovněž následující U.S. patenty: 4,728,455; 5,284,944; 5,246,612; 5,256,779; 5,280,117; 5,274,147; 5,153,161 a 5,227,084.

Z praktických důvodů a nikoliv za účelem omezení mohou být sloučeniny a způsoby podle tohoto dokumentu přizpůsobeny poskytnout na objednávku nejméně jeden díl na deset milionů aktivních bělicích katalyzátorových entit ve vodném pracím roztoku a budou výhodně poskytovat od 0,1 ppm do 700 ppm, výhodněji od 1 ppm do 500 ppm katalyzátorových entit v pracím roztoku.

Podpůrná činidla

Podpůrná činidla (builders) pro prací prostředky mohou popřípadě být začleněna do prostředků podle tohoto dokumentu na podporu řízení minerální tvrdosti. Mohou být použita anorganická i organická podpůrná činidla. Podpůrná činidla se v prostředcích pro praní tkanin typicky používají na podporu odstraňování částicového zašpinění.

Hladina podpůrného činidla se může měnit v širokých mezích v závislosti na konečném použití prostředku a na jeho fyzikální formě. Je-li přítomno, tak prostředky budou typicky obsahovat nejméně 1 % podpůrného činidla. Kapalně prostředky typicky obsahují od 5 % do 50 %, typičtěji 5 % až 30 % hmotnostních pracího podpůrného činidla. Granulované prostředky typicky obsahují od 10 % do 80 %, typičtěji od 15 % do 50 % hmotnostních pracího podpůrného činidla. Nižší nebo vyšší hladiny podpůrného činidla však nejsou tímto považovány za vyloučené.

Anorganické nebo fosfor obsahující prací podpůrná činidla zahrnují, ale nejsou je na tyto omezeny. alkalicko-kovové, amonné a alkanolaminové soli polyfosforečnanů (jako příklad jsou uvedené tripolyfosforečnany, difosforečnany a skelné polymerní metafosforečnany), fosfonaty, kyselina fytoová, křemičitany, uhličitany (včetně hydrogenuhličitánů a seskviuhličitánů), sírany a hlinitokřemičitany. Avšak v některých lokalitách jsou vyžadována nefosforečnanová podpůrná činidla. Důležité je, že prostředky podle tohoto dokumentu pracují překvapivě dobře dokonce i v přítomnosti tzv. „slabých“ podpůrných činidel (ve srovnání s fosforečnany), např. citrany, nebo v tzv. „co do podpůrných činidel poddimenzovaných“ situacích, které mohou nastat se zeolitovými nebo vrstevnatými křemičitanovými podpůrnými činidly.

Příklady křemičitanových podpůrných činidel jsou alkalicko-kovové křemičitany, zejména křemičitany, kde poměr $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ je v mezích 1,6: až 3,2:1 vrstevnaté křemičitany, např. vrstevnaté sodné křemičitany, popsané v U.S. patentu 4,664,839, H.P. Rieck, z 12.05.1987.

NaSKS-6 je obchodní název pro krystalický vrstevnatý křemičitan, na trhu od firmy Hoechst (obvykle zde zkracovaný jako „SKS-6“). Na rozdíl od zeolitových podpůrných činidel neobsahuje Na-SKS-6 křemičitanové podpůrné činidlo hliník. NaSKS-6 má delta- Na_2SiO_5 morfologickou formu vrstevnatého křemičitanu. Může být připraven způsobem, jaké jsou popsány v německém DE-A-3,417,649 a DE-A-3,742,043. SKS-6 je vysoce výhodný vrstevnatý křemičitan pro použití podle tohoto dokumentu, ale podle tohoto dokumentu mohou být použity další vrstevnaté křemičitany, jako křemičitany, které mají obecný vzorec $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, kde M je sodík nebo vodík, x je číslo od 1,9 do, výhodně 2 a y je číslo od 0 do 20, výhodně 0. Různí další vrstevnaté křemičitany od firmy Hoechst zahrnují NaSKS-5, NaSKS-7 a NaSKS-11 jako alfa, beta a gama formy. Jak je poznamenáno shora, delta- Na_2SiO_5 (forma NaSKS-6) je nejvýhodnější pro použití podle tohoto dokumentu. Další křemičitany mohou být rovněž použitelné, jako například hořečnaté křemičitany, které mohou sloužit jako činidla vytvářející křehkost v granulovaných prostředcích, jako stabilizační činidlo pro kyslíková bělidla a jako složky systémů řízení mýdlové pěny.

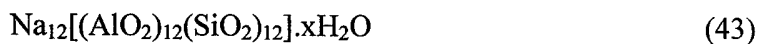
Příklady uhličitanových podpůrných činidel a uhličitanů alkalických zemin a alkalických kovů, jak je uvádí německá patentová přihláška č. 2,321,001, z 15.11.1973.

V tomto vynálezu jsou použitelná hlinitokřemičitanová podpůrná činidla. Hlinitokřemičitanová podpůrná činidla mají velikou důležitost ve většině současně prodávaných vysoce výkonných granulovaných prací prostředcích a mohou být rovněž významnými podpůrně-plnidlovými složkami v kapalných prací prostředcích. Hlinitokřemičitanová podpůrná činidla zahrnují podpůrná činidla mající empirický vzorec 42:



kde z a y jsou celá čísla velká nejméně 6, molární poměr z ku y je v mezích od 1,0 do 0,5 a x je celé číslo od 15 do 264.

Použitelné iontoměničové hlinitokřemičitanové materiály jsou komerčně k dispozici. Tyto hlinitokřemičitany mohou mít krystalickou nebo amorfni strukturu a mohou to být přírodně se vyskytující hlinitokřemičitany nebo synteticky připravené. Způsob přípravy iontoměničových hlinitokřemičitanových materiálů je uveden v U.S. patentu 3,985,669, Krummel a kol., z 12.10.1976. Výhodné syntetické iontoměničové hlinitokřemičitanové materiály pro použití v tomto dokumentu jsou k dispozici pod označením Zeolite A, Zeolite P(B), Zeolite MAP a Zeolite X. V zejména výhodných provedeních mají krystalické hlinitokřemičitanové iontoměničové materiály vzorec 43:



kde x je od 20 do 30, zejména 27. Tento materiál je známý jako Zeolite A. Podle tohoto dokumentu mohou být použity také dehydratované zeolity ($x = 0 - 10$). Hliníkokřemičitany mají výhodně velikost průměru částic 0,1-10 μm .

Organická prací podpůrná činidla, vhodná pro účely podle tohoto vynálezu, zahrnují, ale nejsou na tyto omezena, širokou paletu polykarboxylatových sloučen. Výraz „polykarboxylatový“ jak je zde použit, se týká sloučenin, které mají více karboxylatových skupin, výhodně alespoň 3 karboxylatové skupiny. Polykarboxylatová podpůrná činidla mohou obecně být přidávána do prostředku v kyselé formě, ale mohou být rovněž přidávány ve formě neutrální soli. Použije-li se forma soli, tak jsou výhodné soli alkalických kovů jako sodíku, draslíku a lithia nebo alkanoamonné soli.

Mezi polykarboxylatovými podpůrnými činidly jsou různé kategorie použitelných materiálů. Jedna důležitá kategorie polykarboxylatových podpůrných činidel zahrnuje etherpolykarboxylaty, včetně oxydisukcinatu, jak uvádí U.S. patent, 3,128,287, Berg, z 07.04.1964 a U.S. patent 3,635,830, Lamnerti a kol., z 18.01.1972. Viz rovněž „TMS/TDS“ podpůrná činidla z U.S. patentu 4,663,071, Bush a kol., z 05.05.1987. Vhodné etherpolykarboxylaty rovněž zahrnují cyklické sloučeniny, zejména alicyklické sloučeniny, např. sloučeniny popsané v U.S. patentech 3,923,679; 3,835,163; 4,158,635; 4,120,874 a 4,102,903.

Další použitelná prací podpůrná činidla zahrnují etherhydroxypolykarboxylaty, kopolymery maleinanhydridu s ethylenem nebo vinylmethyletherem, 1,3,5-trihydroxybenzen-2,4,6-trisulfonovou kyselinu a karboxymethyloxysukcinovou kyselinu, různé soli alkalických kovů amonné a substituované amonné soli polyoctových kyselin, jako ethylendiamintetraoctovou kyselinu a nitrilotrioctovou kyselinu, jakož i polykarboxylaty jako mellitovou kyselinu, sukcinovou kyselinu, oxydisukcinovou kyselinu, polymaleinovou kyselinu, benzen-1,3,5-trikarboxylatovou kyselinu, karboxymethyloxysukcinovou kyselinu a jejich rozpustné soli.

Citranová podpůrná činidla, např. citronová kyselina a její rozpustné soli (zejména sodná sůl), jsou polykarboxylatová podpůrná činidla zvláště důležitá pro vysoce výkonné kapalné prací prostředky pro jejich dostupnost z obnovitelných zdrojů a pro jejich biologickou degradovatelnost. Citrany mohou být rovněž použity v granulovaných prostředcích, zejména v kombinaci se zeolitovými a/nebo vrstevnato-křemičitanovými podpůrnými činidly. Oxydisukcinaty jsou rovněž zvláště použitelné v těchto prostředcích a kombinacích.

V prací prostředcích podle tohoto vynálezu jsou rovněž vhodné 3,3-dikarboxy-4-oxa-1,6-hexandioaty a jejich příbuzné sloučeniny, uvedené v U.S. patentu

4,566,984, Bush, z 28.01.1986. Použitelná sukcinatová podpůrná činidla zahrnují C_5 - C_{20} alkyl- a alkenylsukcinové kyseliny a jejich soli. Zejména výhodná sloučenina tohoto typu je dodecenylsukcinová kyselina. Specifické příklady sukcinatových podpůrných činidel zahrnují: laurylsukcinat, myristylsukcinat, palmitylsukcinat, dodecenylsukcinat (výhodný), 2-pentadecenylsukcinat apod. Laurylsukcinaty jsou výhodná podpůrná činidla této skupiny a jsou popsána v evropské patentové přihlášce 86200690.5/0,200,263, z 05.11.1986.

Další vhodné polykarboxylaty jsou uvedeny v U.S. patentu 4,144,226, Crutchfield a kol., z 13.03.1979 a v U.S. patentu 3,308,067, Diehl, z 07.03.1967. Viz rovněž Diehl, U.S. patent 3,723,322.

Pro zajištění přídavné aktivity podpůrného činidla mohou být do prostředku rovněž začleněny mastné kyseliny, např. C_{12} - C_{18} monokarboxylové kyseliny, samotné nebo v kombinaci s dříve uvedenými podpůrnými činidly, zejména citranovými a/nebo sukcinatovými podpůrnými činidly. Takové použití mastných kyselin bude mít obecně za následek snížení tvorby mýdlové pěny, s čímž musí chemik počítat.

V situacích, kdy mohou být použita podpůrná činidla na fosforečné bázi a zejména u prostředků v kusovém tvaru, používaných pro ruční práci operace, mohou být použity různé alkalicko-kovové fosforečnany, např. známé natriumtripolyfosforečnany, natriumdifosforečnany a natriumorthofosforečnany. Rovněž mohou být použita fosfonatová podpůrná činidla jako je ethan-1-hydroxy-1,1-difosfonat a další známé fosfonaty (viz např. U.S. patenty 3,159,581; 3,213,030; 3,422,021; 3,400,148 a 3,422,137).

Polymerní špínu uvolňující činidla

Kromě shora uvedených výhodných špínu uvolňujících činidel, mohou být v těchto prací prostředcích popřípadě využity známé polymerní špínu uvolňující činidla, zde dále uváděná jako „SRA“. Jsou-li použity, budou SRA obecně obsahovat od 0,01 % do 10,0 %, typicky od 0,1 % do 5 %, výhodně od 0,2 % do 3,0 % hmotnostních prostředku.

Výhodné SRA typicky mají hydrofilní segmenty pro hydrofilizaci povrchu hydrofobních vláken, např. polyester a nylon a hydrofobní segmenty pro ukládání na hydrofobních vláknech a pro setrvání v přilnutí na nich po dobu dokončení prací a máchacích cyklů a tím sloužit jako ukotvení pro hydrofilní segmenty. To umožňuje, aby skvrny, které se objeví následně po ošetření materiálem SRA, byly snadněji vyčištěny v pozdějších pracích procedurách.

SRA mohou obsahovat rozmanité nabitě, např. aniontové nebo dokonce kationtové entity, viz dokument U.S. 4,956,447, Gosselink a kol., z 11.09.1990 i rovněž monomerní jednotky bez náboje a jejich struktury mohou být lineární, rozvětvené nebo dokonce hvězdčité. Mohou

obsahovat krycí (uzavírací) skupiny, které jsou zejména účinné při řízení relativní molekulové hmotnosti a měnění fyzikálních nebo tenzidových vlastností. Struktury a distribuce nábojů mohou být uzpůsobeny pro aplikace na různých typech vláken nebo tkanin a pro rozmanité prací prostředky nebo prací aditivní produkty.

Výhodné SRA zahrnují oligomerní tereftalatové estery, typicky připravované postupy uplatňujícími alespoň jednu transesterifikaci/oligomerizaci, často s kovovým katalyzátorem jako je titan(IV)alkoxid. Takové estery mohou být připraveny pomocí přídavných monomerů, schopných být začleněny do esterové struktury prostřednictvím jedné, dvou, třech, čtyřech nebo více poloh, bez, přirozeně, vytváření hustě zesíťované celkové struktury.

Vhodné SRA zahrnují sulfonované produkty v podstatě lineárních esterových oligomerů složených z oligomerní esterové páteře tereftaloylových a oxyalkylenoxy opakujících se jednotek a od allylu odvozených sulfonovaných koncových skupin kovalentně připojených na páteř, například jak je to popsáno v dokumentu U.S. 4,968,451, J.J. Scheibel a E.P. Gosselink, z 06.11.1990. Takové esterové oligomery mohou být připraveny : (a) ethoxylací allylalkoholu; (b) reakcí produktu ad (a) s dimethyltereftalatem („DMT“) a 1,2-propylenglykolem („PG“) ve dvoustupňovém transesterifikačním/oligomerizačním postupu; a (c) reakcí productu ad (b) s natriumdisiřičitanem ve vodě. Další SRA zahrnují neiontové koncově uzavřené 1,2-propylen/polyoxyethyltereftalatové polyester z dokumentu U.S. 4,711,730, Gosselink a kol., z 08.12.1987, například připravené transesterifikací/oligomerací poly(ethylenglykol)methyletheru, DMT, PG a poly(ethylenglykolu) („PEG“). Další příklady SRA zahrnují: částečně nebo zcela aniontově-koncově uzavřené oligomerní estery z dokumentu U.S. 4,721,580, Gosselink, z 26.01.1988, např. oligomery z ethylenglykolu („EG“), PG, DMT a Na-3,6-dioxa-8-hydroxyoktansulfonatu; neiontově-koncově uzavřené blokové polyesterové oligomerní sloučeniny z dokumentu U.S. 4,702,857, Gosselink, z 27.10.1987, například připravené z DMT, methyl (Me)-koncově uzavřeného PEG a EG a/nebo PG nebo kombinace DMT, EG a/nebo PG, Me-koncově uzavřeného PEG a Na-dimethyl-5-sulfoisofthalatu; a aniontově, zejména sufloaroyl, koncově uzavřených tereftalatesterů z dokumentu U.S. 4,877,896, Maldonado, Gosselink a kol., z 31.10.1989, z nichž pozdější je typický pro SRA použitelnost v jak pracích, tak i v tkaninových kondicionerových produktech, jejichž příkladem je esterový prostředek, připravený z monosodné soli m-sulfobenzoové kyseliny, PG a DMT, popřípadě, ale výhodně dále obsahující přidaný PEG, např. PEG 3400.

SRA rovněž zahrnují: jednoduché kopolymerové bloky ethyltereftalatu nebo propyltereftalatu s polyethylenoxidem nebo polypropylenoxidtereftalatem, viz dokumenty U.S. 3,959,230, Hays, z 25.05.1976 a U.S. 3,893,929, Basadur, z 08.07.1975; celulosové

deriváty, např. hydroxyethercelulosoové polymery, k dostání jako METHOCEL od firmy Dow; C₁–C₄ alkylcelulosy a C₄ hydroxyalkylcelulosy, viz dokument U.S. 4,000,093, Nicol a kol., 28.12.1976; a methylcelulosoové ethery, mající průměrný stupeň substituce (methyl) na anhydroglukosovou jednotku od 1,6 do 2,3 a viskozitu roztoku od 0,08 N s m⁻² do 0,12 N s m⁻² (od 80 do 120 cP) [1 cP = 0,001 N s m⁻²] měřeno při 20 °C ve 2% vodném roztoku. takovéto materiály jsou k dostání jako KETOLOSE SM100 a METOLOSE SM200, což jsou obchodní názvy methylcelulosoových etherů, vyráběných firmou Shin-etsu Kagaku Kogyo KK.

Vhodné SRA, charakterizované poly(vinylester)hydrofobními segmenty zahrnují roubované kopolymery poly(vinylesteru), např. C₁–C₆ vinylestery, výhodně poly(vinylacetat), roubované na polyalkylenoxidovou páteř. Viz evropskou patentovou přihlášku 0 219 048, Kud a kol., z 22.04.1987. Komerčně dostupné příklady zahrnují SOKALAN SRA, jako je SOKALAN HP-22 prodáváný firmou BASF, Německo. Další SRA jsou polyestery s opakovanými jednotkami, obsahujícími 10-15 % hmotnostních ethylentereftalatu společně s 80-90 % hmotnostními polyoxyethylentereftalatu odvozeného od polyoxyethylenglykolu průměrné relativní molekulové hmotnosti 300-5 000. Komerční příklady zahrnují ZELCON 5126 od firmy Dupont a MILEASE T od firmy ICI.

Další výhodný SRA je oligomer, který má empirický vzorec (CAP)₂(EG/PG)₅(T)₅(SIP)₁, které obsahují tereftalatové (T), sulfoisofthaloylové (SIP), oxyethylenoxy a oxy-1,2-propylenové (EG/PG) jednotky, které jsou výhodně zakončeny koncovými uzávěry (CAP), výhodně modifikovanými 2-hydroxyethansulfonaty, jako v oligomeru obsahujícím jednu sulfoisofthaloylovou jednotkou, 5 tereftaloylovými jednotkami, oxyethylenoxy a oxy-1,2-propylenoxy jednotkami v definovaném poměru, výhodně 0,5:1 až 10:1 a dvěma koncově uzavíracími jednotkami, odvozenými od natrium-2-(2-hydroxyethoxy)-ethansulfonatu. Uvedené SRA výhodně dále obsahují od 0,5 % do 20 % hmotnostních oligomeru, stabilizátoru snižujícího krystalinitu, např. aniontový povrchově aktivního činidlo jako je lineární dodecylbenzensulfonat sodný nebo člen vybraný z xylen-, kumen- a toluensulfonátů nebo jejich směsí, tyto stabilizátory nebo modifikátory se dávají do syntézní nádoby, vše jak je uvedeno v dokumentu U.S: 5,415,807, Gosselink, Pan, Kellett a Hall, z 16.05.1995. Vhodné monomery pro shora uvedené SRA zahrnují Na-2-(2-hydroxyethoxy)ethansulfonat, DMT, Na-dimethyl-5-sulfoisofthalat, EG a PG.

Ještě další skupina výhodných SRA jsou oligomerní estery, obsahující: (1) páteř, obsahující (a) nejméně jednu jednotku vybranou ze skupiny skládající se z dihydroxysulfonátů, polyhydroxysulfonátů a jednotku, která je alespoň trifunkční, přičemž esterové vazby jsou vytvářeny následkem rozvětvené oligomerní páteře a jejich kombinacemi; (b) alespoň jednu

jednotku, která je tereftaloylovou skupinou a (c) alespoň jednu nesulfonovanou jednotku, která je 1,2-oxyalkylenoxy jednotkou; a (2) jednu nebo více koncově-uzávěrových jednotek vybraných z neiontových koncově uzavěrových jednotek, aniontových koncově uzavěrových jednotek, jako alkoxylované, výhodně ethoxylované, 2-hydroxyethansulfonaty, alkoxylované propansulfonaty, alkoxylované propandisulfonaty, alkoxylované fenolsulfonaty, sulfoaroylové deriváty a směsi z nich. Výhodné jsou estery empirického vzorce 44:

$$\{(CAP)_x(EG/PG)_y'(DEG)_y''(PEG)_y'''(T)_z(SIP)_z'(SEEG)_q(B)_m\} \quad (44)$$

kde CAP, EG/PG, PEG, T a SIP jsou takové, jaké byl definovány shora, (DEG) představuje di(oxyethylen)oxy jednotky, (SEG) představuje jednotky odvozené od sulfoethyletheru glycerinu a jednotky příbuzných skupin, (B) představuje rozvětřující jednotky, které jsou alespoň trifunkční, přičemž esterové vazby jsou vytvářeny následkem větvení oligomerní páteře, x je od 1 do 12, y' je od 0,5 do 2,5, y'' je od 0 do 12, y''' je 0 do 10, y' + y'' + y''' má součet od 0,5 do 25, z je od 1,5 do 25, z' je od 0 do 12, součet z + z' je od 1,5 do 25, q je od 0,05 do 12; m je od 0,01 do 10 a x, y', y'', y''', z, z', q a m představují průměrný počet molů odpovídající jednotky na mol dotyčného esteru a dotyčný ester má relativní molekulovou hmotnost v mezích od 500 do 5 000.

Výhodné SEG a CAP monomery pro shora uvedené estery zahrnují

Na-2-(2-,3-dihydroxypropoxy)ethansulfonaty („SEG“) a jejich homology a směsi z nich a produkty ethoxylace a sulfonace allylalkoholu. Výhodné SRA estery v této třídě zahrnují produkt transesterifikace a oligomerizace

natrium-2-{2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy}ethansulfonatu a/nebo

natrium-[2-{2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy}ethansulfonatu, DMT,

natrium-2-(2,3-dihydroxypropoxy)ethansulfonatu, EG a PG s použitím příslušného Ti(IV)

katalyzátoru a mohou být označeny jako (CAP)₂(T)₅(EG/PG)_{1,4}(SEG)_{2,5}(B)_{0,13}, kde CAP je (Na⁺O₃S[CH₂CH₂O]_{3,5})- a B je jednotka z glycerinu a molární poměr EG/PG je 1,7:1, měřeno konvenční plynovou chromatografií po úplné hydrolýze.

Doplňková třída SRA zahrnuje: (I) neiontové tereftalaty používající diisokyanatová vazební činidla pro spojování polymerních esterových struktur, viz dokumenty U.S. 4,201,824, Violland a kol. a U.S. 4,240,918, Lagasse a kol.; a (II) SRA s karboxylatovými koncovými skupinami, připravenými přidáním anhydridu kyseliny trimellitové ke známým SRA, aby se konvertovaly koncové hydroxylové skupiny na trimellitátové estery. Správnou volbou katalyzátoru vytváří anhydrid kyseliny trimellitové spíše vazby s koncovými skupinami polymeru prostřednictvím esteru izolované karboxylové kyseliny anhydridu kyseliny trimellitové než otevíráním anhydridových vazeb. Jako výchozí materiál mohou být použity buď neiontové nebo aniontové SRA, pokud mají hydroxylové koncové skupiny, které mohou být

esterifikovány. Viz dokument U.S. 4,525,524, Tung a kol. Další třída zahrnuje: (III) SRA na bázi aniontových tereftalatů s močovinovými vazbami, viz dokument U.S. 4,201,824, Violland a kol.; (IV) poly(vinylkaprolaktam) a příbuzné kopolymery s monomery jako je vinylpyrrolidon a/nebo dimethylaminoethylmethakrylat, včetně jak neiontových, tak i kationtových polymerů, viz dokument U.S. 4,579,681, Ruppert a kol.; (V) roubované kopolymery, přídavkem k typům SKOLAN od BASF, připravené roubováním akrylatových monomerů na sulfonované polyestery. Tyto SRA mají mít špinu uvolňující a anti-redepoziční (proti opětovnému ukládání působící) účinnost podobnou známým celulosovým etherům: viz dokument EP 279,134 A, Rhone-Poulenc Chemie, 1988. Ještě další třída zahrnuje: (VI) roubované vinylové monomery jako je akrylová kyselina a vinylacetat na proteinech, např. kaseiny, viz dokument EP 457,205A, BASF (1991) a (VII) SRA polyesterpolyamidy, připravené kondenzací adipové kyseliny, kaprolaktamu a polyethylenglykolu, zejména pro ošetřování polyamidových tkanin, viz dokument Bevan a kol., DE 2,335,044, Unilever N.V., 1974. Další použitelné SRA jsou popsány v U.S. patentech 4,240,918; 4,787,989 a 4,525,524.

Chelatotvorná činidla

Prací prostředky tohoto dokumentu mohou rovněž popřípadě obsahovat jedno nebo více železných a/nebo manganových chelatotvorných činidel. Takováto chelatotvorná činidla mohou být vybrána ze skupiny skládající se z aminokarboxylátů, aminofosfonátů, polyfunkčně substituovaných aromatických chelatotvorných činidel a směsí z nich, všechny jak zde budou dále definovány. Nehledě na teorii se předpokládá, že přínos těchto materiálů je částečně působen jejich výjimečnou schopností odstraňovat ionty železa a manganu z pracích roztoků tvorbou rozpustných chelátů.

Aminokarboxylaty, použitelné jako volitelná chelatotvorná činidla, zahrnují ethyldiamintetraacetaty, N-hydroxyethylethyldiamintriacetaty, nitrilotriacetaty, ethyldiamintetrapropionaty, triethyltetraaminhexaacetaty, diethylentriaminpentaacetaty a ethanoldiglyciny, a jejich alkalicko-kovové, amonné a substituované amonné soli a směsi z nich.

V prostředcích podle vynálezu jsou rovněž pro použití jako chelatotvorná činidla vhodné aminofosfonaty, jestliže v pracích prostředcích jsou přípustné alespoň nízké hladiny celkového fosforu a zahrnují ethyldiamintetrakis(methylenfosfonaty), jako je DEQUEST. Výhodně tyto aminofosfonaty neobsahují alkylové nebo alkenylové skupiny s více než 6 uhlíkovými atomy.

Polyfunkčně substituovaná aromatická chelatotvorná činidla jsou použitelná v těchto prostředcích. Viz U.S. patent 3,812,044, Connor a kol., z 21.05.1974. Výhodné sloučeniny

tohoto typu v kyselé formě jsou dihydroxydisulfobenzeny jako je 1,2-dihydroxy-3,5-disulfobenzen.

Výhodný biologicky odbouratelný chelator pro toto použití je ethylendiamindisukcinat („EDDS“), zejména [S,S] isomer, jak je popsáno v U.S. patentu 4,704,233, Hartman a Perkins, z 03.11.1987.

Jsou-li použity, tak tyto chelatotvorná činidla budou obecně činit od 0,1 % do 10 % hmotnostních pracího prostředku podle tohoto dokumentu.

Prostředky pro odstraňování hlinité špíny/proti opětovnému ukládání působící (anti-redepoziční) činidla

Prostředky podle tohoto vynálezu mohou rovněž popřípadě obsahovat ve vodě rozpustné ethoxylované aminy, mající hlinitou špínu odstraňující a anti-redepoziční vlastnosti. Granulované prací prostředky, které obsahují tyto sloučeniny, typicky obsahují od 0,01 % do 10,0 % hmotnostních ve vodě rozpustných ethoxylovaných aminů; kapalné prací prostředky typicky obsahují 0,01 % do 5 %.

Nejvýhodnější hlinitou špínu odstraňující a proti opětovnému ukládání působící činidlo je ethoxylovaný tetraethylpentaamin. Za příklad sloužící ethoxylované aminy jsou dále popsány v U.S. patentu 4,597,898, VanderMeer, z 01.07.1986. Další skupina výhodných hlinitou špínu uvolňujících, proti opětovnému ukládání působících činidel jsou kationtové sloučeniny, uvedené v evropské patentové přihlášce 111,965, Oh a Gosselink, z 27.06.1984. Další hlinitou špínu odstraňující/ proti opětovnému ukládání působící činidla, která mohou být použita, zahrnují ethoxylované aminové polymery, uvedené v evropské patentové přihlášce 11,984, Gosselink, z 27.06. 1984; zwitteriontové polymery, uvedené v evropské patentové přihlášce 112,592, Gosselink, z 04.06.1984; a aminoxidy, uvedené v U.S. patentu 4,548,744, Connor, z 22.10.1985. V prostředcích podle tohoto dokumentu mohou být použita i další hlinitou špínu odstraňující a/nebo proti opětovnému ukládání působící činidla známá. v technice. Dalším typem výhodného proti opětovnému ukládání působícího činidla zahrnuje karboxymethylcelulosové /CMC) materiály. Tyto materiály jsou v technice známe.

Polymerní dispergační činidla

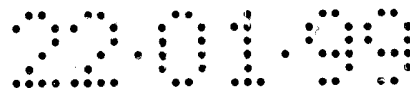
Polymerní dispergační činidla mohou být v prostředcích podle tohoto dokumentu výhodně použita v hladinách od 0,1 % do 7 % hmotnostních, zejména v přítomnosti zeolitových a /nebo vrstvených křemičitanových podpůrných činidel. Vhodná polymerní dispergační činidla zahrnují polymerní polykarboxylaty a polyethylenglykoly, ačkoliv mohou být rovněž použity další,

v technice známé druhy. Předpokládá se, ačkoliv není úmyslem být omezen teorií, že polymerní dispergační činidla zvyšují celkovou výkonnost prací podpůrných činidel, jsou-li použity v kombinaci s dalšími podpůrnými činidly (včetně polykarboxylátů s nízkou relativní molekulovou hmotností) inhibicí růstu krystalů, částicovou špínu uvolňující peptizací a anti-redepozicí.

Polymerní polykarboxylátové materiály mohou být připraveny polymerací nebo kopolymerací vhodných nenasyčených monomerů, výhodně v jejich kyselé formě. Nenasycené monomerní kyseliny, které mohou být polymerizovány, aby vytvářely vhodné polymerní polykarboxylaty, zahrnují akrylovou kyselinu, maleinovou kyselinu (nebo maleinanhydrid), fumarovou kyselinu, itakonovou kyselinu, akonitovou kyselinu, mesakonovou kyselinu, citrakonovou kyselinu a methylenmalonovou kyselinu. Přítomnost polymerních polykarboxylátů podle tohoto dokumentu nebo monomerních segmentů, obsahujících ne-karboxylátové radiály jako je vinylmethyletherový, styrenový, ethylenový atd. je vhodná za předpokladu, že takovéto segmenty tvoří více než 40 % hmotnostních.

Zejména vhodné polymerní polykarboxylaty mohou být odvozeny od akrylové kyseliny. Takové polymery na bázi kyseliny akrylové, které jsou zde použitelné, jsou ve vodě rozpustné soli polymerizované akrylové kyseliny. Průměrná relativní molekulová hmotnost těchto polymerů v kyselé formě se výhodně pohybuje od 2 000 do 10 000, výhodněji od 4 000 do 7 000 a nejvýhodněji od 4 000 do 5 000. Ve vodě rozpustné soli těchto polymerů akrylové kyseliny mohou zahrnovat, například, alkalicko-kovové, amonné a substituované amonné soli. Rozpustné polymery tohoto typu jsou známé materiály. Použití polyakrylaty tohoto typu v prací prostředcích jsou uvedeny např. v U.S. patentu 3,308,067, Diehl, z 07.03.19967.

Kopolymeru na akrylátové/maleinové bázi mohou být rovněž použity jako výhodné složky dispergačního/proti opětovnému ukládání působících činidla. Takové materiály zahrnují ve vodě rozpustné soli kopolymerů akrylové kyseliny a maleinové kyseliny. Průměrná relativní molekulová hmotnost takovýchto kopolymerů v kyselé formě se výhodně pohybuje od 2 000 do 100 000, výhodněji od 5 000 do 75 000, nejvýhodněji od 7 000 do 65 000. Poměr akrylátových k maleátovým segmentům v takových kopolymerech bude obecně v mezích od 30:1 do 1:1, výhodněji od 10:1 do 2:1. Ve vodě rozpustné soli těchto kopolymerů akrylové /maleinové kyseliny může zahrnovat například alkalicko-kovové, amonné a substituované amonné soli. Rozpustní akrylátové/maleátové kopolymeru tohoto typu jsou známé materiály, které jsou popsány v evropské patentové přihlášce č. 66915 z 15.12.1982 a rovněž v EP 193,360 z 03.09.1986, které popisují takovéto polymery, obsahující hydroxypropylakrylat. Ještě další použitelná činidla zahrnují malein/akryl/vinylalkoholterpolymery. Takové materiály jsou rovněž



uvedeny v dokumentu EP 193,360, včetně například terpolymeru 45/45/10 akryl/malein/vinylalkoholu.

Jiný polymerní materiál, který může být začleněn je polyethylenglykol (PEG). PEG může působit jako dispergační činidlo a rovněž působit jako hlinitou špínu odstraňující a proti opětovnému ukládání působící - činidlo. Typická relativní molekulová hmotnost se pohybuje pro tyto účely od 500 do 100 000, výhodně od 1 000 do 50 000 ještě výhodně ji od 1 500 do 10 000.

Polyaspartatová a polyglutamatová dispergační činidla mohou být rovněž použita, zejména ve spojení se zeolitovými podpůrnými činidly. Dispergační činidla jako je polyaspartat mají výhodně relativní molekulovou hmotnost 10 000.

Optická zjasňující činidla

Do prací prostředků podle tohoto dokumentu mohou být začleněny jakékoliv optická zjasňující činidla nebo bělicí nebo odbarvovací činidla v hladinách typicky od 0,05 % do 1,2 % na hmotnost. Komerční optická zjasňující činidla, která mohou být použitelná v tomto vynálezu mohou být klasifikována do podskupin, které zahrnují, ale nejsou nutně na ně omezeny, deriváty stilbenů, pyrazolinu, kumarinu, karboxylové kyseliny, methinkyaninů, dibenzothiofen-5,5-dioxidu, azolů, 5- a 6-členných kruhových heterocyklů a dalších různých činidel. Příklady těchto optických zjasňujících činidel jsou uvedeny v publikaci „Výroba a použití fluorescenčních zjasňujících činidel – The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents“, M. Zahradnik, vyd. John Wiley & Sons, New York (1982).

Specifické příklady optických zjasňujících činidel, která jsou použitelná v těchto prostředcích, jsou činidla ukázaná v U.S. patentu 4,790,856, Wixon, z 13.12.1988. tato optická zjasňující činidla zahrnují sérii optických zjasňujících činidel PHORWHITE od firmy Verona. Další optická zjasňující činidla, uvedená v odkazech, zahrnují: Tinopal UNPA, Tinopal CBS a Tinopal 5BM, dodávané firmou Ciba-Geigy; Artic White CC a Artic White CWD prodávané firmou Hilton-Davis z Itálie; 2-(4-stryl-fenyl)-2H-naftol[1,2-d]triazoly; 4,4'-bis(1,2,3-triazol-2-yl)-stilbene; 4,4'-bis(stryl)bisfenyly; a aminokumariny. Specifické příklady těchto optických zjasňujících činidel zahrnují 4-methyl-7-diethyl-aminokumarin; 1,2-bis(-benzimidazol-2-yl)ethylen; 1,3-difenyl-pyrazoliny; 2,5-bis(benzoxazol-2-yl)thiofen; 2-stryl-naft-[1,2-d]oxazol; a 2-(stilben-4-yl)-2H-nafto-[1,2-d]triazol. Viz rovněž U.S. patent 3,646,015, Hamilton, z 29.02.1972. Výhodná jsou zde aniontová optická zjasňující činidla.



Činidla pro potlačení tvorby mýdlové pěny

Do prostředků podle tohoto vynálezu mohou být začleněny sloučeniny pro snížení nebo potlačení tvorby mýdlové pěny. Činidla pro potlačení tvorby mýdlové pěny mohou mít zvláštní důležitost v tzv. „čisticích postupech s vysokou koncentrací“, jak je popsáno v dokumentech US 4,489,455 a 4,489,574 a v čelně plněných pračkách evropského stylu. Jako činidel pro potlačení tvorby mýdlové pěny může být použita široká paleta materiálů a činidla pro potlačení tvorby mýdlové pěny jsou odborníkům v technice známa. Viz např. publikaci Encyklopedie chemické technologie – Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3. vyd., sv. 7, strany 430-447 (John Wiley & Sons, Inc., 1979). Jedna kategorie činidel pro potlačení tvorby mýdlové pěny zvláštního významu zahrnuje monokarboxylové mastné kyseliny a jejich soli. Viz U.S. patent 2,954,347, Wayne St. John, z 27.09.1960. Monokarboxylové mastné kyseliny a jejich soli, použité jako činidla pro potlačení tvorby mýdlové pěny typicky mají hydroxykarbylové řetězce s 10 až 24 uhlíkovými atomy, výhodně 12 až 18 uhlíkových atomů. Vhodné soli zahrnují soli alkalických kovů jako sodné, draselné a lithné soli a amonné a alkanoamonné soli.

Prací prostředky podle tohoto vynálezu mohou rovněž obsahovat netenzidová činidla pro potlačení tvorby mýdlové pěny. Tyto zahrnují například: uhlovodíky s vysokou relativní molekulovou hmotností jako je parafin, estery mastných kyselin (např. triglyceridy mastných kyselin), estery mastných kyselin jednomocných alkoholů, alifatické C₁₈–C₄₀ ketony (např. stearon) atd. Další činidla pro potlačení tvorby mýdlové pěny zahrnují N-alkylované aminotriaziny, např. tri- až hexa-alkylmelaminy nebo di- až tetra-alkyldiaminchlortriaziny vznikající jako produkty kyanurchloridu se dvěma nebo třemi moly primárního nebo sekundárního aminu, obsahujícího 1 až 24 uhlíkových atomů, propylenoxid a monostearylfosfaty jako je monostearylalkoholfosfat-ester a monostearyl-di-alkalicko-kovové (např. K, Na a Li) fosfaty a fosfatestery. Uhlovodíky jako je parafin halogenparafin mohou být použity v kapalně formě. Kapalně uhlovodíky budou kapalně při teplotě místnosti a atmosférickém tlaku a budou mít teplotu tečení v mezích –40 °C a 50 °C a minimální teplotu varu nikoliv menší než 110 °C (atmosférický tlak). Rovněž je známo použití voskových uhlovodíků, výhodně s teplotou tavení pod 100 °C. Uhlovodíky představují výhodnou kategorii činidel pro potlačení tvorby mýdlové pěny pro prací prostředky. Uhlovodíková činidla pro potlačení tvorby mýdlové pěny jsou popsána např. v U.S. patentu 4,265,779, Gandolfo a kol., z 05.05.1981. Uhlovodíky takto zahrnují alifatické, alicyklické, aromatické a heterocyklické nasycené nebo nenasycené uhlovodíky, mající do 12 do 70 uhlíkových atomů. Výraz „parafin“, tak jak je použitý v této

diskusi o činidlech pro potlačení tvorby mýdlové pěny, je myšlený tak, aby zahrnoval směsi pravých parafinů a cyklických uhlovodíků.

Další výhodná kategorie netenzidových činidel pro potlačení tvorby mýdlové pěny obsahuje silikonová činidla pro potlačení tvorby mýdlové pěny. Tato kategorie zahrnuje použití polyorganosiloxanových olejů jako je polydimethylsiloxan, disperse nebo emulze polyorganosiloxanových olejů nebo pryskyřic a kombinace polyorganosiloxanu s částicemi oxidu křemičitého, kde polyorganosiloxan je chemisorbovaný nebo natavený na oxid křemičitý. Silikonová činidla pro potlačení tvorby mýdlové pěny jsou v technice známa, například jsou uvedena v U.S. patentu 4,265,779, Gandolfo a kol. z 05.05.1984 a z evropské patentové přihlášky č. 89307851.9, Starch, M.S., z 07.02.1990.

Další činidla pro potlačení tvorby mýdlové pěny jsou uvedeny v U.S. patentu 3,455,839, který se týká prostředků a postupů pro odpěňování vodných roztoků začleněním malých množství polydimethylsiloxanových kapalin.

Směsi silikonu a silanizovaného oxidu křemičitého jsou popsány například v německé patentové přihlášce DOS 2,124,526. Silikonové odpěňovače a činidla pro řízení tvorby mýdlové pěny v granulovaných prací prostředcích jsou uvedena v U.S. patentu 3,933,672, Bartolotta a kol. a v U.S. patentu 4,652,392, Baginski a kol., z 24.03.1987.

Jako příklad sloužící činidla pro potlačení tvorby mýdlové pěny na bázi silikonu pro použití v tomto dokumentu je množství činidla pro potlačení tvorby mýdlové pěny v činidlu pro řízení tvorby mýdlové pěny, skládající se v postate z:

- (i) polydimethylsiloxanové kapaliny, která má viskozitu od $2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ do $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (od 20 cs do 1 500 cs) [$1 \text{ cSt} = 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$] při 25 °C;
- (ii) od 5 do 50 dílů na 100 dílů hmotnostních ad (i) siloxanové pryskyřice, složené z $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ jednotek a SiO_2 jednotek v poměru $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ jednotek k SiO_2 jednotkám od 0,6:1 do 1,2:1; a
- (iii) od 1 di 2 dílů na 100 dílů hmotnostních ad (i) tuhého silikagelu.

Ve výhodném, zde použitém činidlu pro potlačení tvorby mýdlové pěny, je rozpouštědlo pro kontinuální fázi připraveno z určitých polyethylenglykolů nebo polyethylen-polypropylenglykopolymerů nebo směsí z nich (výhodně) nebo z polypropylenglykolu. Primární silikonové činidlo pro potlačení tvorby mýdlové pěny je rozvětvené/zesíťované a výhodně nelineární.

Pro další ilustrování tohoto bodu budou typické kapalně prostředky na praní prádla s řízenou tvorbou mýdlové pěny popřípadě obsahovat od 0,001 do 1, výhodně od 0,01 do 0,7

nejvýhodněji od 0,05 do 0,5 % hmotnostního uvedeného silikonového činidla pro potlačení tvorby mýdlové pěny, které obsahuje (1) nevodnou emulsi primárního protipěnového činidla, které je směsí (a) polyorganosiloxanu, (b) pryskyřičného siloxanu nebo silikonovou pryskyřici dávající silikonové sloučeniny, (c) jemně rozptýleného plnidlového materiálu a (d) katalyzátoru podporujícího reakci vzniku silanolatů ze směsi složek ad (a), (b) a (c); (2) alespoň jedno neiontový silikonový povrchově aktivního činidlo; a (3) polyethylenglykol nebo kopolymer polyethylen-polypropylenglykolu, mající rozpustnost ve vodě při teplotě místnosti vyšší než 2 % hmotnostní; a bez polypropylenglykolu. Podobná množství mohou být použita v granulovaných prostředcích, gelech atd. Viz rovněž U.S. patenty 4,978,471, Starch, z 18.12.1990 a 4,983,316, Starch, z 08.01.1997; 2,288,431, Huber a kol., z 22.02.1994 a U.S. patenty 4,639,489 a 4,749,740, Aizawa sl. 1, ř. 46 až sl4, ř. 35.

Silikonová činidla pro potlačení tvorby mýdlové pěny v tomto dokumentu výhodně obsahují polyethylenglykol a kopolymer polyethylenglykolu/polypropylenglykolu, všechny mající průměrnou relativní molekulovou hmotnost menší než 1 000, výhodně mezi 100 a 800. Polyethylenglykol a polyethylenglykolové/polypropylenglykolové kopolymery v tomto dokumentu mají rozpustnost ve vodě při teplotě místnosti více než 2 % hmotnostní, výhodně více než 5 % hmotnostních.

Výhodné rozpouštědlo v tomto dokumentu je polyethylenglykol, mající průměrnou relativní molekulovou hmotnost menší než 1 000 výhodněji mezi 100 a 800 nejvýhodněji mezi 200 a 400 a kopolymer polyethylenglykolu/polypropylenglykolu, výhodně PPG 200/PEG 300. Výhodně je hmotnostní poměr polyethylenglykolu : kopolymeru polyethylen-polypropylenglykolu mezi 1:1 s 1:10, nejvýhodněji mezi 1:3 a 1:6.

Výhodná silikonová činidla pro potlačení tvorby mýdlové pěny používaná v tomto dokumentu neobsahují polypropylenglykol, zejména o relativní molekulové hmotnosti 4 000. Rovněž neobsahují blokové kopolymery ethylenoxidu a propylenoxidu, jako PLURONIC L101.

Další činidla pro potlačení tvorby mýdlové pěny použitelná v tomto dokumentu obsahují sekundární alkoholy (např. 2-alkylalkanol) a směsi takovýchto alkoholů se silikonovými oleji, např. silikony uvedené v dokumentech U.S. 4,798,679; 4,075,118 a EP 150,872. Sekundární alkoholy zahrnují C_6-C_{16} alkylalkoholy, řetězec C_6-C_{16} . Výhodný alkohol je 2-butyloktanol, který prodává firma Condea pod obchodním názvem ISOFOL 12. Směs sekundárních alkoholů prodává pod obchodním názvem ISALCHEM 123 firma Enichem. Smíšená činidla pro potlačení tvorby mýdlové pěny typicky obsahují směsi alkoholů + silikon o hmotnostním poměru 1:5 až 5:1.

Pro jakékoliv prací prostředky, které mají být použity v automatických pračkách na prádlo by se mýdlová pěna neměla vytvářet do té míry, aby pračka přetékala. Činidla pro potlačení tvorby mýdlové pěny, jsou-li použita, jsou výhodně přítomna v „mýdlovou pěnu potlačujícím množství“. Výrazem „mýdlovou pěnu potlačující množství“ se rozumí to že chemik sestavující prostředek může vybrat množství tohoto tvorbu mýdlové pěny řídícího činidla, tak aby byla dostatečně řízena výsledná mýdlová pěna v nízkopěnivých pracích prací prostředcích pro použití v automatických pračkách na prádlo.

Prostředky v tomto dokumentu budou obecně obsahovat od 0 % do 5 % činidla pro potlačení tvorby mýdlové pěny. Monokarboxylové mastné kyseliny a jejich soli, jsou-li použity jako činidla pro potlačení tvorby mýdlové pěny, budou přítomny typicky v množstvích do 5 % hmotnostních pracího prostředku. Výhodně se používá od 0,5 % do 3 % monokarboxylátového činidla pro potlačení tvorby mýdlové pěny. Silikonová činidla pro potlačení tvorby mýdlové pěny se typicky používají v množstvích do 2,0 % hmotnostních pracího prostředku, ačkoliv mohou být použita vyšší množství. Tento vyšší limit má praktickou povahu, následkem primárního zájmu u udržení nízkých nákladů a efektivity nižších množství pro účinné řízení tvorby mýdlové pěny. Výhodně se používá od 0,01 % do 1 % silikonového činidla pro potlačení tvorby mýdlové pěny, výhodněji od 0,25 % do 0,5 %. Jak je použito v tomto dokumentu, tyto hmotnostní procentové hodnoty zahrnují jakýkoliv oxid křemičitý, který by mohl být použit v kombinaci s polyorganosiloxanem, jakož i jakékoliv doplňkové materiály, které mohou být použity. Monostearylfosfatová činidla pro potlačení tvorby mýdlové pěny se obecně používají v množstvích pohybujících se od 0,1 % do 2 % hmotnostních prostředku. Uhlovodíková činidla pro potlačení tvorby mýdlové pěny se typicky používají v množstvích pohybujících se od 0,01 % do 5,0 %, nicméně mohou být použity vyšší hladiny. Alkoholová činidla pro potlačení tvorby mýdlové pěny se typicky používají v množstvích od 0,2 % do 3 % hmotnostních hotových prostředků.

Činidla pro změkčování tkanin

Podle volby mohou být do těchto prostředků použita různá, do pracího cyklu přidávaná činidla pro změkčování (zvláčňování) tkanin, zejména vláčné bentonity (smektity, valchářské hlíny) podle U.S. patentu 4,062,647, Storm a Nirschl, z 13.12.1977 a rovněž další v technice známé změkčovací (zvláčňovací) hlinky, typicky v hladinách od 0,5 % do 10 % hmotnostních, pro zajištění přínosu měkkosti tkanin současně s čištěním tkanin. Hlinková změkčovací činidla mohou být použita v kombinaci s aminovými a kationtovými změkčovacími činidly, jak uvádí

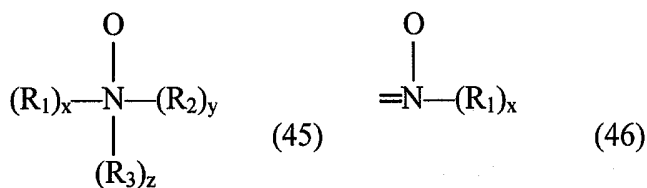
například U.S. patent 4,375,416, Crisp a kol., z 01.03.1983 a U.S. patent 4,291,071, Harris a kol., z 22.09.1981.

Činidla inhibující přenos barviv

Prostředky podle tohoto vynálezu mohou rovněž zahrnovat jeden nebo více materiálů účinných pro inhibici přenosu barviv z jedné tkaniny na druhou během čistícího procesu. Obecně takováto činidla, inhibující přenos barviv, zahrnují polyvinylpyrrolidonové polymery, polyamin-N-oxidové polymery, kopolymery N-vinylpyrrolidonu a N-vinylimidazolu, manganaftalokyanin, peroxydasy a směsi z nich. Jsou-li použity, tak tato činidla typicky činí od 0,01 % do 10 % hmotnostních prostředku, výhodně od 0,01 % do 5 % a ještě výhodněji od 0,05 % do 2 %.

Polyaminové N-oxidové polymery, výhodně pro použití v tomto dokumentu, specifitěji obsahují jednotky, mající následující strukturní vzorec: $R-A_x-P$; kde P je polymerizovatelná jednotka, na kterou může být připojena N-O skupina nebo N-O skupina může tvořit část polymerizovatelné jednotky nebo N-O skupina může být připojena k oběma jednotkám; A je jedna z následujících struktur: $-NC(O)-$, $-C(O)O-$, $-S-$, $-O-$, $-N=$; x je 0 nebo 1; a R je alifatická, ethoxylovaná alifatická, aromatická, heterocyklická nebo alicyklická skupina nebo jakákoliv jejich kombinace, na kterou může být připojen dusík nebo N-O skupina nebo N-O skupina je částí těchto skupin. Výhodné polyaminové N-oxidy jsou takové, kde R je heterocyklická skupina jako pyridinová, pyrrolová, imidazolová, pyrrolidinová, piperidinová a jejich deriváty.

Skupina N-O může být vyjádřena následujícími obecnými vzorci 45, 46:



kde R_1 , R_2 , R_3 jsou alifatické, aromatické, heterocyklické nebo alicyklické skupiny nebo jejich kombinace; x, y a z jsou 0 nebo 1; a dusík ze skupiny N-O může být připojen nebo tvořit část jakékoliv zprvu jmenované skupiny. Aminoxidová jednotka z polyaminového N-oxidu má $pK_a < 10$, výhodně $pK_a < 7$, ještě výhodněji $pK_a < 6$.

Použita může být jakákoliv polymerní páska, pokud vytvořený aminoxidový polymer je rozpustný ve vodě a má vlastnosti inhibující přenos barviv. Příklady vhodných polymerních pásce jsou polyvinyl, polyalkyleny, polyester, polyethery, polyamidy, polyimidy, polyakrylaty a směsi z nich. Tyto polymery zahrnují statistické (náhodné) nebo blokové kopolymery, kde jeden monomerový typ je aminový N-oxid a druhý monomerový typ je N-oxid. Aminové N-

oxidové polymery typicky mají poměr aminu k aminovému N-oxidu 10:1 až 1:1 000 000. Avšak počet aminosoxidových skupin, přítomných v polyaminoxidovém polymeru se může měnit podle příslušné kopolymerace nebo podle příslušného stupně N-oxidace. Polyaminové oxidy lze získat v téměř každém stupni polymerace. Typicky je průměrná relativní molekulová hmotnost v mezích 500 až 1 000 000; výhodněji 1 000 až 500 000; nejvýhodněji 5 000 až 100 000. Tato výhodná třída materiálů může být nazývána „PVNO“.

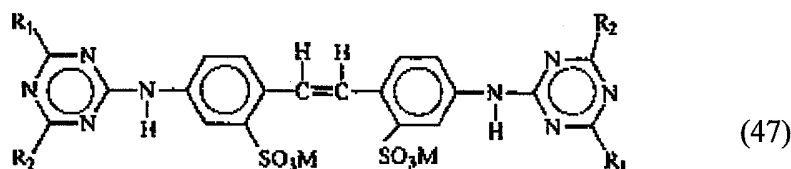
Nejvýhodnější polyaminový N-oxid, použitelný v prací prostředcích v tomto dokumentu je poly(4-vinylpyridin-N-oxid), který má průměrnou relativní molekulovou hmotnost 50 000 a poměr aminu k aminovému N-oxidu 1:4.

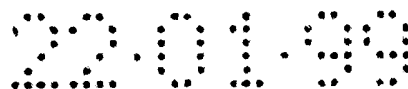
Kopolymery N-vinylpyrrolidonových a N-vinylimidazolových polymerů (nazývané třída „PVPVI“) jsou rovněž výhodně pro použití podle tohoto vynálezu. Výhodně má PVPVPI průměrnou relativní molekulovou hmotnost od 5 000 do 1 000 000, výhodněji od 5 000 do 200 000 a nejvýhodněji od 10 000 do 20 000. (Rozmezí průměrné molekulové hmotnosti je stanovováno rozptylem světla jak popisuje Barth a kol. v Chemical Analysis sv. 113, „Moderní metody polymerové charakterizace“, kterýžto popis je v tomto dokumentu začleněn do odkazů.) Kopolymery PVPVPI typicky mají molární poměr N-vinylimidazolu k N-vinylpyrrolidonu do 1:1 do 0,2:1, výhodněji od 0,8:1 do 0,3:1, nejvýhodněji od 0,6:1 do 0,4:1. Tyto kopolymery mohou být buď lineární nebo rozvětvené.

Prostředky podle tohoto vynálezu rovněž mohou využívat polyvinylpyrrolidon („PVP“) mající průměrnou relativní molekulovou hmotnost od 5 000 do 400 000, výhodně od 5 000 do 200 000, a ještě výhodněji od 5 000 do 50 000. PVP jsou odborníkům v oboru pracích prostředků známé; viz například dokumenty EP-A-262,897 a EP-A-256,696, začleněné tímto do odkazů. Prostředky obsahující PVP mohou rovněž obsahovat polyethylenglykol („PEG“) mající průměrnou relativní molekulovou hmotnost od 500 do 100 000, výhodně od 1 000 do 10 000. Výhodně je PEG ku PVP poměr na bázi ppm v pracích roztocích od 2:1 do 50:1 a výhodněji od 3:1 do 10:1.

Prací prostředky v tomto dokumentu mohou rovněž popřípadě obsahovat od 0,005 % do 5 % hmotnostních určitých typů hydrofilních optických zjasňujících činidel, které rovněž poskytují efekt inhibující přenos barviv. Jsou-li použity v prostředcích v tomto dokumentu, tak budou výhodně obsahovat od 0,01 % do 1 % hmotnostního těchto optických zjasňujících činidel.

Hydrofilní optická zjasňující činidla, použitelná podle tohoto vynálezu, mají obecný vzorec 47:





Kde R_1 je vybráno ze skupiny anilino, N-2-bis-hydroxyethyl a NH-2-hydroxyethyl; R_2 je vybráno ze skupiny N-2-bis-hydroxyethyl, N-2-hydroxyethyl-N-methylamino, morfilino, chlor a amino; a M je sůl vytvářející kation např. sodíkový nebo draslíkový.

Jestliže ve shora uvedeném vzorci je R_1 skupina anilino, R_2 je skupina N-2-bis-hydroxyethyl a M je sodíkový kation, tak optické zjasňující činidlo je disodná sůl 4,4',-bis[(4-anilino-6-(N-2-bis-hydroxyethyl)-s-triazin-2-yl)amino]-2,2'-stilbendisulfonové kyseliny. Tento speciální druh je prodáván pod obchodním názvem Tinopal-UNPA-GX firmou Ciba-Geigy Corporation. Tinopal-UNPA-GX je výhodně optické zjasňující činidlo, použitelné v prací prostředcích podle tohoto vynálezu.

Jestliže ve shora uvedeném vzorci je R_1 skupina anilino, R_2 je skupina N-2-hydroxyethyl-N-methylamino a M je sodíkový kation, tak optické zjasňující činidlo je disodná sůl 4,4',-bis[(4-anilino-6-(N-2-hydroxyethyl-N-methylamino)-s-triazin-2-yl)amino]-2,2'-stilbendisulfo-nové kyseliny. Tento speciální druh je prodáván pod obchodním názvem Tinopal-5BM-GX firmou Ciba-Geigy Corporation.

Jestliže ve shora uvedeném vzorci je R_1 skupina anilino, R_2 je skupina morfilino a M je sodíkový kation, tak optické zjasňující činidlo je disodná sůl 4,4',-bis[(4-anilino-6-morfilino)-s-triazin-2-yl)amino]-2,2'-stilbendisulfonové kyseliny. Tento speciální druh je prodáván pod obchodním názvem Tinopal-AMS-GX firmou Ciba-Geigy Corporation.

Specifické druhy optických zjasňujících činidel, vybrané pro použití podle tohoto vynálezu, poskytují zejména přínos účinné inhibice přenosu barviv, jestliže jsou použity v kombinaci s vybranými polymerními činidla inhibujícími přenos barviv podle shora uvedené popisu. Kombinace takovýchto vybraných polymerních materiálů (např. Tinopal UNPA-GX, Tinopal 5BM-GX a/nebo Tinopal AMS-GX) poskytuje významně lepší inhibici přenosu barviv ve vodných pracích roztocích než je dosahováno jednou nebo druhou z těchto dvou složek pracího prostředku, je-li použita samotná. Bez vázání se na teorii se předpokládá, že takováto optická zjasňující činidla pracují takovýmto způsobem proto, protože mají vysokou afinitu k tkaninám v pracím roztoku a proto se relativně rychle ukládají na těchto tkaninách. Rozsah, v jakém se optická zjasňující činidla ukládají na tkaninách v pracím roztoku, může být definován parametrem nazývaným „koeficient vyčerpání“. Koeficient vyčerpání je obecně poměr a) materiálu optického zjasňujícího činidla uloženého na tkanině k b) výchozí koncentraci optického zjasňujícího činidla v pracím roztoku. Optická zjasňující činidla s relativně vysokými

koeficienty vyčerpání jsou nejvhodnější pro inhibici přenosu barviva v souvislosti s tímto vynálezem.

Přirozeně bude oceňováno, že mohou být popřípadě použity další konvenční typy sloučenin optických zjasňujících činidel pro poskytnutí konvenčního přínosu „optického zjasnění“ tkanin spíše než skutečného efektu inhibice přenosu barviv. Takové použití je konvenční a je známo v technice prací prostředků.

Příklady provedení vynálezu

PŘÍKLAD 1 – Příprava PEI 1800 E7

Ethoxylace se provádí v míchaném nerezovém autoklávu o obsahu 7,6 l (2 galony) [1 gal (US) = 3,78543 l], vybaveném zařízením pro měření a řízení teploty, měření tlaku vakuování a proplachování inertním plynem, vzorkování a pro zavádění ethylenoxidu jako kapaliny. Tlaková láhev s cca 9 kg (~20 lb) netto ethylenoxidu (ARC) je určena pro dodávání ethylenoxidu jako kapaliny čerpadlem do autoklávu z tlakové láhve umístěné na váze, aby bylo možno zaznamenávat změny hmotnosti láhve.

Do autoklávu se vloží dávka 750 g polyethyleniminu PEI) (Nippon Shokubai, Epomin SP-018 s uváděnou průměrnou relativní molekulovou hmotností 1 800, rovnající se 0,417 molům polymeru a 17,4 molům dusíkových funkcí). Autokláv se potom utěsní a propláchne se vzduchem (vakuováním na minus 711,2 torr (28" Hg) [1 "Hg = 25,4 torr] a následným zvýšením tlaku dusíkem na 1 723,7 kPa (250 psia) [1 psia = 6,8947 kPa], potom se tlak uvolní na atmosférický). Obsah autoklávu se pod vakuem zahřeje na 130 °C. Po hodině se v autoklávu zvýší dusíkem na 1 723,7 kPa (250 psia) při chlazení autoklávu na 105 °C. Potom se do autoklávu postupně po částech přidává ethylenoxid za přísného sledování tlaku v autoklávu, teploty a rychlosti proudění ethylenoxidu. Ethylenoxidové čerpadlo se vypne a provádí se chlazení, aby se omezilo jakékoliv zvýšení teploty následkem jakékoliv exotermní reakce. Teplota se udržuje mezi 100 a 110 °C, přičemž se celkový tlak postupně v průběhu reakce narůstá. Po přidání celkového množství 750 g ethylenoxidu do autoklávu (zhruba ekvivalent jednoho molu ethylenoxidu na PEI dusíkovou funkci) se teplota zvýší na 110 °C a autokláv se nechá míchat další hodinu. V tomto bodě se provede vakuace, aby se odstranily jakékoliv zbytky nezreagovaného ethylenoxidu.

Dále se nepřetržitě pracuje pod vakuem, přičemž se autokláv ochlazuje na 50 °C při zavádění 376 g 25% natriummethoxidu v methanolovém roztoku (1,74 molů pro dosažení 10%

katalyzátorového zatížení na bázi PEI dusíkových funkcí). Methoxidový roztok se nasává do autoklávu pod vakuem a potom se nastavená hodnota teploty autoklávu zvýší na 130 °C. Používá se zařízení pro sledování energie spotřebované míchacím zařízením. Energie míchání se sleduje společně s teplotou a tlakem. Odstraňováním methanolu z autoklávu a zvyšováním viskozity směsi se hodnoty energie míchání a teploty postupně zvyšují se a stabilizují se během 1 hodiny, což naznačuje, že většina methanolu byla odstraněna. Směs se dále zahřívá a míchá pod vakuem dalších 30 minut.

Vakuum se zruší a autokláv se ochladí na 105 °C, přičemž se zvýší tlak dusíkem na 1 723,7 kPa (250 psia) a potom se tlak uvolní na hodnotu tlaku okolí. V autoklávu se zvýší tlak dusíkem na 1 378,9 kPa (200 psia). Do autoklávu se opět postupně po částech přidává ethylenoxid jako poprvé za přísného sledování tlaku v autoklávu, teploty a rychlosti proudění ethylenoxidu při udržování teploty mezi 100 a 110 °C a omezování jakékoliv zvýšení teploty následkem jakékoliv exotermní reakce. Po přidání celkového množství 4 500 g ethylenoxidu (což celkově dává 7 molů ethylenoxidu na PEI dusíkovou funkci), dosaženém v průběhu několika hodin se teplota zvýší na 110 °C a směs se míchá další hodinu.

Reakční směs se potom shromáždí do dusíkem propláchnutých nádob a případně se přenesení do 22 litrové tříhrdlé baňky s kulatým dnem, vybavené zahříváním a mícháním. Silně alkalický katalyzátor se neutralizuje přidáním 167 g methansulfonové kyseliny (1,74 molů). Reakční směs se potom deodorizuje průchodem 2 832 l (100 cu. ft) [$1 \text{ ft}^3 = 28,32 \text{ l}$] inertního plynu /argonu nebo dusíku) plynovou disperzní fritou a reakční směsí za míchání a zahřívání směsi na 130 °C.

Finální reakční produkt se poněkud ochladí a shromáždí se do skleněných nádob, propláchnutých dusíkem.

V dalších přípravách se neutralizace a deodorizace provádí v reaktoru před vypouštěním produktu.

PŘÍKLAD 2 – Kvarternizace PEI 1800 E7

Do Erlenmeyerovy baňky o objemu 500 ml, vybavené magnetickým míchací tyčinkou se přidá polyethylenimin s relativní molekulovou hmotností 1 800, který je dále modifikován ethoxylací do stupně přibližně 7 ethylenoxy zbytků na dusík (PEI 1800, E₇) (207,3 g, 0,590 mol dusíku, připraveno jako v Příkladu I) a acetonitril (120 g). Dimethylsulfat (28,3 g, 0,224 mol) se přidá v jedné dávce do rychle promíchávaného roztoku, který se potom zazátkuje a míchá se při teplotě místnosti přes noc. Acetonitril se odstraní rotačním odpařováním při 60 °C,

následovaným dalším stripováním rozpouštědla s použitím Kugelrohrrova zařízení při přibližně 80 °C se získáním 220 g požadovaného částečně kvarternizovaného materiálu jako tmavohnědé viskózní kapaliny. Spektrum ^{13}C -NMR(D_2O), získané ze vzorku reakčního produktu ukazuje na absenci uhlíkové rezonance na ~58ppm, odpovídající dimethylsulfatu. Spektrum ^1H -NMR(D_2O) ukazuje částečný posun rezonance na 2,5 ppm, neboť methyleny sousedící s nekvarternizovaným dusíkem byla posunuta na přibližně 3,0 ppm. To je konsistentní s požadovanou kvarternizací 38 % dusíků.

PŘÍKLAD 3 – Příprava aminoxidu PEO 1800 E7

Do Erlenmeyerovy baňky o objemu 500 ml, vybavené magnetickým míchací tyčinkou se přidá polyethylenimin s relativní molekulovou hmotnost 1 800, který je dále modifikován ethoxylací do stupně přibližně 7 ethylenoxy zbytků na dusík (PEI 1800, E₇)(209 g, 0,595 mol dusíku, připraveno jako v Příkladu I) a peroxid vodíku (120 g 30%hmotnostního roztoku ve vodě, 1,6 mol). Baňka se zazátkuje a po počáteční exotermní reakci se míchá při teplotě místnosti přes noc. Spektrum ^1H -NMR(D_2O), získané ze vzorku reakční směsi ukazuje na kompletní konverzi. Rezonance přičítaná methylenovým protonům sousedícím s neoxidovanými dusíky se posunula z původní polohy na ~2,5 ppm k ~3,5 ppm. K reakčnímu roztoku se přidá přibližně 5 g 0,5% Pd na aluminových peletkách a roztok se nechá stát při teplotě místnosti přibližně 3 dny. Roztok Test roztoku indikačním papírkem je negativní na peroxid. Získaný materiál je vhodně skladován jako 51,1% roztok účinné látky ve vodě.

PŘÍKLAD 4 – Oxidace kvarternizovaného PEI 1800 E7

Do Erlenmeyerovy baňky o objemu 500 ml, vybavené magnetickým míchací tyčinkou se přidá polyethylenimin s relativní molekulovou hmotnost 1 800, který je dále modifikován ethoxylací do stupně přibližně 7 ethylenoxy zbytků na dusík (PEI 1800, E₇), následně kvartenizován dimethylsulfatem na přibližně 4,7% (121,7 g, ~0,32 mol oxidovatelného dusíku), peroxid vodíku (40 g 50%hmotnostní roztok ve vodě, 0,588 mol) a voda (109,4 g). Baňka se zazátkuje a po počáteční exotermní reakci se míchá při teplotě místnosti přes noc. Spektrum ^1H -NMR(D_2O), získané ze vzorku reakční směsi ukazuje, že methylenové píky při 2,5-3,0 ppm se posunuly k ~3,5 ppm. K reakčnímu roztoku se přidá ~5 g 0,5% Pd na aluminových peletkách a roztok se nechá stát při teplotě místnosti ~3 dny. Test roztoku indikačním papírkem je

negativní na peroxid. Získán je požadovaný materiál s ~4,7 % kvarternizovaných dusíků a ~95,3 % dusíků oxidovaných na aminoxid je vhodně uschován jako 46,5% roztok ve vodě.

Granulované prostředky, například, se obecně připravují kombinací základních granulových přísad (např. povrchově aktivních činidel, podpůrných činidel, vody atd.) jako kaše a rozprašovací sušením výsledné kaše na nízkou hladinu zbytkové vlhkosti (5-A2 %). Zbývající suché přísady mohou být přimíšeny v granulové práškové formě s rozprašované usušenými granulemi i otáčivém mísicím bubnu a kapalné přísady (např. enzymy, podpůrná činidla a parfémy) mohou být rozstříkovány na výsledné granule, aby se vytvořil hotový prací prostředek. Granulované prostředky podle tohoto vynálezu mohou být rovněž v „kompaktní formě“, tzn. že mohou mít relativně vyšší hustotu než konvenční granulované prací prostředky, tzn. od 550 do 950 g/l. V těchto případech budou granulované prací prostředky podle tohoto vynálezu obsahovat nižší množství „anorganické plnidlové soli“ ve srovnání s konvenčními granulovanými prací prostředky; typické plnidlové soli jsou soli kovů alkalických zemin síranů nebo chloridů, síranu sodného; „kompaktní“ prací prostředky typicky obsahují ne více než 10 % plnidlové soli.

PŘÍKLAD 5 – Příprava PEI 1200 E7

Ethoxylace se provádí v míchaném nerezovém autoklávu o obsahu 7,6 l (2 galony) [1 gal (US) = 3,78543 l], vybaveném zařízením pro měření a řízení teploty, měření tlaku vakuování a proplachování inertním plynem, vzorkování a pro zavádění ethylenoxidu jako kapaliny. Tlaková láhev s cca 9 kg (~20 lb) netto ethylenoxidu (ARC) je určena pro dodávání ethylenoxidu jako kapaliny čerpadlem do autoklávu z tlakové láhve umístěné na váze, aby bylo možno zaznamenávat změny hmotnosti láhve.

Do autoklávu se vloží dávka 750 g polyethyleniminu PEI) (s uváděnou průměrnou relativní molekulovou hmotností 1 200, rovnající se 0,625 molům polymeru a 17,4 molům dusíkových funkcí). Autokláv se potom utěsní a propláchne se vzduchem (vakuováním na minus 711,2 torr (28" Hg) [1 "Hg = 25,4 torr] a následným zvýšením tlaku dusíkem na 1 723,7 kPa (250 psia) [1 psia = 6,8947 kPa], potom se tlak uvolní na atmosférický). Obsah autoklávu se pod vakuem zahřeje na 130 °C. Po hodině se v autoklávu zvýší tlak dusíkem na 1 723,7 kPa (250 psia) při chlazení autoklávu na 105 °C. Potom se do autoklávu postupně po částech přidává ethylenoxid za přísného sledování tlaku v autoklávu, teploty a rychlosti proudění ethylenoxidu.

Ethylenoxidové čerpadlo se vypne a provádí se chlazení, aby se omezilo jakékoliv zvýšení teploty následkem jakékoliv exotermní reakce. Teplota se udržuje mezi 100 a 110 °C, přičemž se

celkový tlak postupně v průběhu reakce narůstá. Po přidání celkového množství 750 g ethylenoxidu do autoklávu (zhruba ekvivalent jednoho molu ethylenoxidu na PEI dusíkovou funkci) se teplota zvýší na 110 °C a autokláv se nechá míchat další hodinu. V tomto bodě se provede vakuace, aby se odstranily jakékoliv zbytky nezreagovaného ethylenoxidu.

Dále se nepřetržitě pracuje pod vakuem, přičemž se autokláv ochlazuje na 50 °C při zavádění 376 g 25% natriummethoxidu v methanolovém roztoku (1,74 molů pro dosažení 10% katalyzátorového zatížení na bázi PEI dusíkových funkcí). Methoxidový roztok se nasává do autoklávu pod vakuem a potom nastavená hodnota teploty autoklávu zvýší na 130 °C. Používá se zařízení pro sledování energie spotřebované míchacím zařízením. Energie míchání se sleduje společně s teplotou a tlakem. Odstraňováním methanolu z autoklávu a zvyšováním viskozity směsi se hodnoty energie míchání a teploty postupně zvyšují se a stabilizují se během 1 hodiny, což naznačuje, že většina methanolu byla odstraněna. Směs se dále zahřívá a míchá pod vakuem dalších 30 minut.

Vakuum se zruší a autokláv se ochladí na 105 °C, přičemž se zvýší tlak dusíkem na 1 723,7 kPa (250 psia) a potom se tlak uvolní na hodnotu tlaku okolí. V autoklávu se zvýší tlak dusíkem na 1 378,9 kPa (200 psia). Do autoklávu se opět postupně po částech přidává ethylenoxid jako poprvé za přísného sledování tlaku v autoklávu, teploty a rychlosti proudění ethylenoxidu při udržování teploty mezi 100 a 110 °C a omezování jakékoliv zvýšení teploty následkem jakékoliv exotermní reakce. Po přidání celkového množství 4 500 g ethylenoxidu (což celkově dává 7 molů ethylenoxidu na PEI dusíkovou funkci), dosaženém v průběhu několika hodin se teplota zvýší na 110 °C a směs se míchá další hodinu.

Reakční směs se potom shromáždí do dusíkem propláchnutých nádob a případně se přenesení do 22 litrové tříhrdlé baňky s kulatým dnem, vybavené zahříváním a mícháním. Silně alkalický katalyzátor se neutralizuje přidáním 167 g methansulfonové kyseliny (1,74 molů). Reakční směs se potom deodorizuje průchodem 2 832 l (100 cu. ft) [1 ft³ = 28,32 l] inertního plynu (argonu nebo dusíku) plynovou disperzní fritou a reakční směsí za míchání a zahřívání směsi na 130 °C.

Finální reakční produkt se poněkud ochladí a shromáždí se do skleněných nádob, propláchnutých dusíkem.

V dalších přípravách se neutralizace a deodorizace provádí v reaktoru před vypouštěním produktu.

Další výhodné příklady, např. PEI 1200 E15 a PEI 1200 E20 mohou být připraveny shora uvedeným způsobem přizpůsobením reakční doby a relativního množství v reakci použitého ethylenoxidu.

PŘÍKLAD 6 – 9,7% kvarternizace PEI 1200 E7

Do Erlenmeyerovy baňky o objemu 500 ml, vybavené magnetickým míchací tyčinkou se přidá poly(ethylenimin), MW ethoxylovaný do stupně přibližně 7 (248,4 g, 0,707 mol dusíku, připraven jako v Příkladu 5) a acetonitril (Baker, 200 ml). Dimethylsulfat (Aldrich, 8,48 g, 0,067 mol) se přidá v jedné dávce do rychle promíchávaného roztoku, který se potom zazátkuje a míchá se při teplotě místnosti přes noc. Acetonitril se odstraní rotačním odpařováním při ~60 °C, následovaným dalším stripováním rozpouštědla s použitím Kugelrohrva zařízení (Aldrich) při ~80 °C se získáním ~220 g požadovaného materiálu jako tmavohnědé viskózní kapaliny. Spektrum ^{13}C -NMR(D_2O) ukazuje na absenci píku na ~58ppm, odpovídající dimethylsulfatu. Spektrum ^1H -NMR(D_2O) ukazuje částečný posun píku na 2,5 ppm (methyleny připojené k nekvarternizovaným dusíkům) k ~3,0 ppm.

TABULKA I
Granulované prací prostředky

Složky	7	8	9	10
	% hmotnostní			
C ₁₂ –C ₁₅ lineární alkylbenzensulfonat	19,30	18,30	18,00	12,25
C ₂₅ ethoxylovaný (3) sulfat	--	--	1,50	--
NEODOL 45-7 ¹	0,90	0,93	0,90	0,91
C ₁₂ –C ₁₄ dimethylhydroxyethylamonium-chlorid	0,63	0,62	0,70	0,65
kokosová mastná kyselina	--	--	--	3,45
lojová mastná kyselina	--	--	--	2,40
tripolyfosforečnan sodný	25,00	23,50	22,50	23,00
kopolymery akrylové /maleinové kyseliny	1,00	0,80	0,90	--
uhličitan sodný	5,00	4,80	5,00	5,00
křemičitan sodný	7,60	7,70	7,60	7,50
Savinase (4T)	0,60	0,57	0,60	0,60
Termamyl (60T)	0,36	0,34	0,36	0,36
Lipolase (100T)	0,15	0,14	0,10	0,15
Carezyme (1T)	0,20	0,19	0,20	0,20
diethylentriaminpentamethylfosfoniová kyselina (DETAPMPA)	0,50	0,70	0,60	0,50
karboxymethylcelulosa	0,30	0,28	0,78	0,50
polyaminový dispergator ²	0,30	0,30	0,25	0,25

špínu uvolňující činidlo ³	0,14	0,13	0,20	0,13
bělicí činidlo ⁴	0,0015	0,0017	0,0015	0,0015
optické zjasňující činidlo	0,20	0,20	0,16	0,17
síran hořečnatý	0,66	0,65	0,80	0,66
voda a doprovodné složky	do vyvážení	do vyvážení	do vyvážení	do vyvážení

- 1) C₄₅ ethoxylovaný (7) alkohol, např. prodáváný firmou Shell Oil Co.
- 2) Jak je popsáno v Příkladu 1 shora.
- 3) Špínu uvolňující činidlo jak je popsáno v dokumentu U.S.5,415,807, Gosselink a kol., z 16.05.1995.
- 4) Zinkaftalokyaninsulfonátové optické zjasňující činidlo podle U.S. patentu 4,033,718, Holcombe a kol. z 05.07.1977.

Prostředky na praní prádla podle tohoto vynálezu rovněž obsahují perkyslíková bělicí činidla a bělicí aktivátory, jak ilustruje dolejší Tabulka 2.

TABULKA II

Granulované prostředky na praní prádla s obsahem kyslíkového bělicího činidla

Složky	11	12	13	14
	% hmotnostní			
C ₁₂ -C ₁₅ lineární alkylbenzensulfonat	19,30	16,40	18,00	13,00
C ₂₅ ethoxylovaný (3) sulfat	--	--	1,50	--
NEODOL 45-7 ¹	0,90	0,84	0,90	0,91
C ₁₂ -C ₁₄ dimethylhydroxyethylamoniumchlorid	0,63	0,54	0,70	0,65
kokosová mastná kyselina	--	--	--	3,45
lojová mastná kyselina	--	--	--	2,40
tripolyfosforečnan sodný	25,00	20,50	22,50	23,00
kopolymer akrylové kyseliny/maleinové kyseliny	1,00	0,60	0,90	--
uhličitan sodný	5,00	4,25	5,00	5,00
křemičitan sodný	7,60	7,00	7,60	7,50
Savinase (4T)	0,60	0,51	0,60	0,60
Termamyl (60T)	0,36	0,30	0,36	0,36
Lipolase (100T)	0,15	0,13	0,10	0,15

Carezyme (1T)	0,20	0,17	0,20	0,20
diethylentriaminpentamethylfosfoniová kyselina (DETAPMPA)	0,50	0,60	0,60	0,50
karboxymethylcelulosa	0,30	0,25	--	--
polyaminový dispergator ²	0,30	0,30	0,25	0,25
špínu uvolňující činidlo ³	0,14	0,11	2,20	2,5
NOBS	1,00	1,00	1,00	1,15
monohydrat natriumperoxoboritanu	3,30	3,30	3,50	3,60
optické zjasňující činidlo	0,20	0,16	0,14	0,13
síran hořečnatý	0,66	0,60	0,80	0,66
voda a doprovodné složky	do vyvážení	do vyvážení	do vyvážení	do vyvážení

- 1) C₄₅ ethoxylovaný (7) alkohol, např. prodáváný firmou Shell Oil Co.
- 2) Jak je popsáno v Příkladu 4 shora.
- 3) Špínu uvolňující činidlo jak je popsáno v dokumentu U.S.5,415,807, Gosselink a kol., z 16.05.1995.

Průmyslová využitelnost

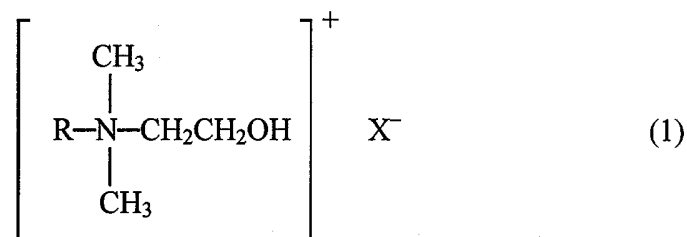
Tento vynález rovněž poskytuje způsob pro praní tkanin, který přináší zlepšení odstraňování špíny. Tento způsob využívá uvedení těchto tkanin do styku s vodným pracím roztokem, vytvořeným v účinném množství se shora popsaných prací prostředků. Uvedení tkanin do styku s pracím roztokem se obvykle děje v podmínkách promíchávání.

Promíchávání výhodně zajišťuje automatická pračka aby dobře čistila. Praní je výhodně následováno sušením mokré tkaniny v konvenční sušičce na prádlo. Účinné množství pracího prostředku (buď v kapalně nebo granulované formě) ve vodném roztoku v automatické pračce je výhodně od 500 do 7 000, výhodněji od 1 000 do 3 000 ppm.

PATENTOVÉ NÁROKY

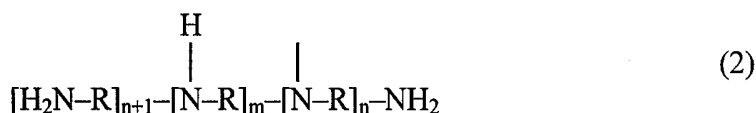
1. Prostředek pro praní prádla, vyznačující se tím, že obsahuje:

- a) nejméně 0,01 % hmotnostního kationtového povrchově aktivního činidla obecného vzorce 1



kde R je C₁₂-C₁₄ alkylová skupina a X je ve vodě rozpustný anion;

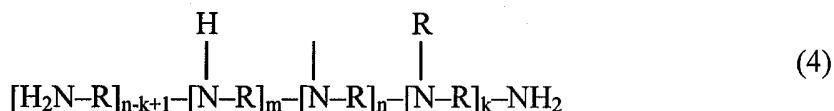
- b) nejméně 0,01 % hmotnostního ve vodě rozpustného nebo dispergovatelného, modifikovaného polyaminového špinu dispergujícího činidla, obsahujícího polyaminovou páteř, odpovídající obecnému vzorci 2:



mající modifikovaný polyaminový obecný vzorec 3



nebo polyaminovou páteř, odpovídající obecnému vzorci 4:

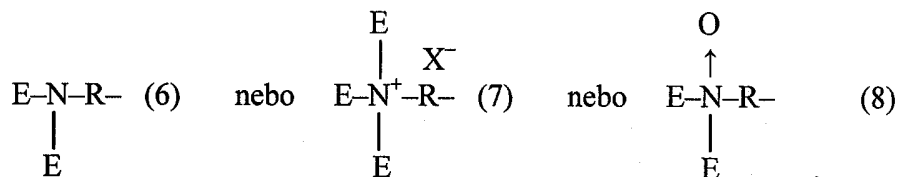


mající modifikovaný polyaminový obecný vzorec 5

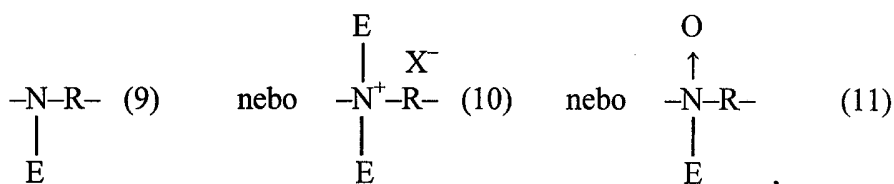


kde k je menší než nebo rovné n, polyaminovou páteř před modifikací má relativní molekulovou hmotnost větší než 200 daltonů, kde

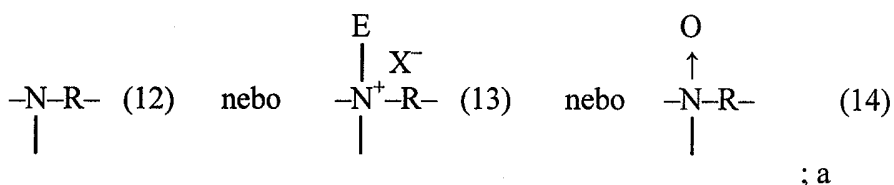
- i) jednotky V jsou koncové jednotky mající obecný vzorec 6, 7, 8:



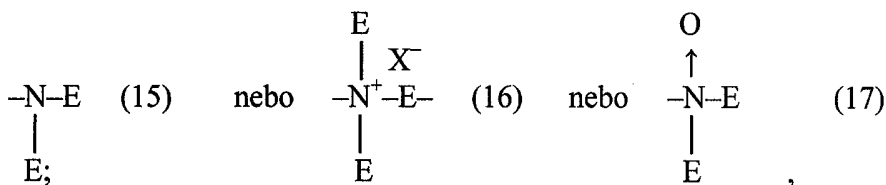
ii) jednotky W jsou páteřové jednotky, mající obecný vzorec 9, 10, 11:



iii) jednotky Y jsou rozvětřující jednotky, mající obecný vzorec 12, 13, 14:



iv) jednotky Z jsou koncové jednotky mající obecný vzorec 15, 16, 17:



kde páteřové vazební jednotky R jsou vybrány ze skupiny skládající se z C₂-C₁₂ alkylenu, C₄-C₁₂ alkenylenu, C₃-C₁₂ hydroxyalkylenu, C₄-C₁₂ dihydroxyalkylenu, C₈-C₁₂ dialkylarylenu, -(R¹O)_xR¹-, -(R¹O)_xR⁵(OR¹)_x-, -(CH₂CH(OR²)CH₂O)_z(R¹O)_yR¹(OCH₂CH(OR²)CH₂)_w-, -C(O)(R⁴)_rC(O)-, -CH₂CH(OR²)CH₂- a směsí z nich, výhodně z C₂-C₁₂ alkylenu, C₃-C₁₂ hydroxyalkylenu, C₄-C₁₂ dihydroxyalkylenu, C₈-C₁₂ dialkylarylenu, -(R¹O)_xR¹-, -(R¹O)_xR⁵(OR¹)_x-, -(CH₂CH(OH)CH₂O)_z(R¹O)_yR¹(OCH₂CH(OH)CH₂)_w-, -(CH₂CH(OR²)CH₂- a směsí z nich, ještě výhodněji z C₂-C₁₂ alkylenu, C₃-C₁₂ hydroxyalkylenu, C₄-C₁₂ dihydroxyalkylenu, -(R¹O)_xR¹-, -(R¹O)_xR⁵(OR¹)_x-, -(CH₂CH(OH)CH₂O)_z(R¹O)_yR¹(OCH₂CH(OH)CH₂)_w- a směsí z nich, nejvýhodněji C₂-C₁₂ alkylenu a směsí z nich; kde R¹ je C₂-C₆ alkylen, výhodně ethylen a směsí z nich; R² je vodík, -(R¹O)_xB a směsí z nich, výhodně vodík; R³ je C₁-C₁₈ alkyl, C₇-C₁₂ arylalkyl, C₇-C₁₂ alkylovou skupinou substituovaný aryl, C₆-C₁₂ aryl a směsí z nich; C₁-C₆ alkyl a směsí z nich, výhodněji methyl; R⁴ je C₁-C₁₂ alkylen, C₄-C₁₂ alkenylen, C₈-C₁₂ arylalkylen, C₆-C₁₀ arylen a směsí z nich, výhodně C₂-C₁₂ alkylen, C₈-C₁₂ arylalkylen a směsí z nich, výhodněji ethylen, butylen a směsí z nich; R⁵ je C₁-C₁₂ alkylen, C₃-C₁₂ hydroxyalkylen, C₄-C₁₂ dihydroxyalkylen, C₈-C₁₂ dialkylarylen,

-C(O)-, -C(O)NHR⁶NHC(O)-, -R¹(OR¹)-, -C(O)(R⁴)_rC(O)-,
 -CH₂CH(OH)CH₂-, -CH₂CH(OH)CH₂O(R¹O)_yR¹OCH₂CH(OH)CH₂- a směsi
 z nich; výhodně ethylen, -C(O)-, -C(O)NHR⁶NHC(O)-, -R¹(OR¹)-,
 -CH₂CH(OH)CH₂O(R¹O)_yR¹OCH₂CH(OH)CH₂)-, -CH₂CH(OH)CH₂- a
 směsi z nich, výhodněji -CH₂CH(OH)CH₂- skupina; R⁶ je C₂-C₁₂ alkylen
 nebo C₆-C₁₂ arylen; jednotky E jsou vybrány ze skupiny skládající se z vodíku,
 C₁-C₂₂ alkyly, C₃-C₂₂ alkenyly, C₇-C₂₂ arylalkyly, C₂-C₂₂ hydroxyalkyly,
 -(CH₂)_pCO₂M, -(CH₂)_qSO₃M, -CH(CH₂CO₂M)CO₂M, -(CH₂)_pPO₃M,
 -(R¹O)_xB, -C(O)R³ a směsí z nich; výhodně vodíku, C₃-C₂₂ hydroxyalkyly,
 benzylu, C₁-C₂₂ alkyly, -(R¹O)_xB, -C(O)R³, -(CH₂)_pCO₂⁻M⁺, -(CH₂)_qSO₃⁻M⁺,
 -CH(CH₂CO₂M)CO₂M a směsí z nich, výhodněji vodíku, C₁-C₂₂ alkyly,
 -(R¹O)_xB, -C(O)R³ a směsí z nich, nevýhodněji -(R¹O)_xB; za předpokladu
 když jakákoliv jednotka E dusíku je vodík, tak tento dusík není rovněž N-oxid;
 B je vodík, C₁-C₆ alkylová, -(CH₂)_q-SO₃M, -(CH₂)_pCO₂M,
 -(CH₂)_q(CHSO₃M)CH₂SO₃M, -(CH₂)_q(CHSO₂M)CH₂SO₃M, -(CH₂)_pPO₃M,
 -PO₃M a směsí z nich; výhodně vodík, C₁-C₆ alkyl, -(CH₂)_q-SO₃M, -
 (CH₂)_q(CHSO₃M)CH₂SO₃M, a směsí z nich, výhodněji vodík, -(CH₂)_q-SO₃M
 a směsí z nich, nejvýhodněji vodík; za předpokladu, že alespoň jeden páteřový
 dusík je kvarternizovaný nebo oxidovaný; M je vodík nebo ve vodě rozpustný
 kation v množství dostačujícím pro dosažení rovnováhy náboje; X je ve vodě
 rozpustný anion; za předpokladu že nejméně jeden páteřový dusík je
 kvarternizovaný nebo oxidovaný; m má hodnotu od 4 do 400; n má hodnotu
 od 0 do 200; p má hodnotu od 1 do 6; q má hodnotu od 0 do 6; r má hodnotu
 0 nebo 1; w má hodnotu 0 nebo 1; x má hodnotu od 1 do 100; y má hodnotu
 od 0 do 100; z má hodnotu 0 nebo 1; a

c) nosič rovnováhy a doplňkové přísady.

2. Prostředek podle nároku 1 v y z n a č u j í c í s e t í m, že doplňkové přísady jsou vybrány ze skupiny skládající se z podpůrných činidel, optických zjasňujících činidel, bělicích činidel, činidel zvyšujících účinnost bělicích činidel, bělicích aktivátorů, špínu uvolňujících polymerů, činidel pro přenos barviv, dispergátorů, enzymů, činidel pro potlačení tvorby mýdlové pěny, barviv, parfémů, zbarvujících látek, plnidlových solí, hydrotropů a jejich směsí.

3. Prostředek podle některého z nároků 1 nebo 2, 1 vyznačující se tím, že dále obsahuje špínu uvolňující činidlo, vybrané z

A) nejméně 10 % hmotnostních v podstatě lineárního sulfonovaného poly-ethoxy/propoxy koncově uzavřeného esteru, majícího relativní molekulovou hmotnost od 500 do 8 000; na molární bázi se tento ester v podstatě skládá:

- i) z 1 až 2 molů sulfonovaných poly-ethoxy/propoxy koncových jednotek obecného vzorce 35:



kde M je sůl vytvářející kation jako natrium tetraalkylamonium, m je 0 nebo 1, R je ethylen, propylen a směsi z nich; a n je od 0 do 2; a směsi z nich;

- ii) od 0,5 do 66 molů jednotek vybraných ze skupiny skládající se z:

- a) oxyethylenoxy jednotek;
- b) směsi oxyethylenoxy a oxy-1,2-propylenoxy jednotek, kde tyto oxyethylenoxy jednotky jsou přítomné v molárním poměru oxyethylenoxy jednotek k oxy-1,2-propylenoxy jednotkám pohybujícím se od 0,5:1 do 10:1; a
- c) směsi ad a) nebo ad b) s poly(oxyethylen)oxy jednotkami se stupněm polymerace od 2 do 4; za předpokladu, že když tyto poly(oxyethylen)oxy jednotky mají stupeň polymerace 2, tak molární poměr poly(oxyethylen)oxy jednotek k celkové skupině ad ii) jednotek je od 0:1 do 0,33:1; a když tyto poly(oxyethylen)oxy jednotky mají stupeň polymerace 3, tak molární poměr poly(oxyethylen)oxy jednotek k celkové skupině ad ii) jednotek je od 0:1 do 0,22:1; a když tyto poly(oxyethylen)oxy jednotky mají stupeň polymerace rovný 4; tak molární poměr poly(oxyethylen)oxy jednotek k celkové skupině ad ii) jednotek je od 0:1 do 0,14:1;

- iii) od 1,5 do 40 molů tereftaloylových jednotek; a

- iv) od 0 do a26 molů 5-sulfoftalatoyllových jednotek obecného vzorce 36:



kde M je kation tvořící sůl; a

- B) od 0,5 % do 20 % hmotnostních esteru jednoho nebo více krystalizaci snižujících stabilizátorů.

4. Způsob čištění tkanin, skládající se z kroku uvedení tkaniny, která vyžaduje čištění, do styku s vodným roztokem, obsahujícím prací prostředek podle kteréhokoliv z nároků 1 – 3.