

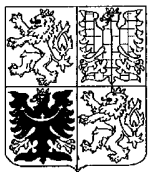
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 4292

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **12.05.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **18.05.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/9810655**

(33) Země priority: **GB**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12.12.2001**

(Věstník č. 12/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/EP99/03366**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/60081**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 11 D 1/62

C 11 D 3/32

C 11 D 3/20

(71) Přihlašovatel:

UNILEVER N. V., Rotterdam, NL;

(72) Původce:

Thornthwaite David William, Wirral, GB;

Whaley Christopher, Wirral, GB;

(74) Zástupce:

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

(54) Název přihlášky vynálezu:

Stabilizovaný prostředek

(57) Anotace:

Řešení se týká stabilizovaných prostředků, obsahujících kvarterní amoniové látky, obsahující nejméně jednu esterovou skupinu, vyznačující se tím, že dále obsahují jedno nebo více stabilizačních činidel, a způsob stabilizace uvedených prostředků přidáním nejméně jednoho stabilizačního činidla ke kvarterní amoniové látce, kde stabilizačním činidlem je silný donor vodíkových vazeb.

Stabilizovaný prostředek

Oblast techniky

Předložený vynález se týká stálosti kvarterních amoniových látek, a zvláště se vztahuje k udržení kvarterních amoniových látek, obsahujících alespoň jednu esterovou skupinu, a to v podobě suroviny nebo jako roztoku ve vhodném rozpouštědle, ve stabilním stavu.

Dosavadní stav techniky

Kvarterní amoniové látky, pevné i kapalné, jsou široce využívány v prostředcích pro změkčení tkanin. V typickém případě obsahují takové prostředky ve vodě nerozpustné kvarterní amoniové změkčovací činidlo, dispergované ve vodě, a to v množství 8 % hmotnostních kvarterního amoniového změkčovacího činidla, v kterémžto případě se směsi považují za zředěné, nebo v množství od 8 do 50%, kdy se směsi považují za koncentráty.

Problémem kvarterních amoniových látek, obsahujících alespoň jednu esterovou skupinu, je jejich nestálost při skladování.

Problém je zvláště patrný při skladování těchto látek v průběhu času při proměnlivých teplotách.

Nestálost pevných i kapalných kvarterních amoniových látek se projevuje jejich odbarvením během skladování při různých teplotách. Obecně naznačuje míra odbarvení rozsah rozkladu, probíhajícího během času. Tento rozklad je

nejvážnější, pokud se kvarterní amoniové látky skladují při teplotách nad jejich bodem tání.

V minulosti se stálost kvarterních amoniových látek zvyšovala uchováváním těchto látek při nízkých teplotách, tj. takových, které jsou bezpečně pod jejich bodem tání. Proti rozkladu se také přidávaly antioxidanty.

EP 299176 (Kao) uvádí jemné apretační činidlo, obsahující kvarterní amoniovou sůl s dvěma dlouhými řetězci, která obsahuje jednu esterovou skupinu a decyldimethylamin.

US 4937008 (Kao) uvádí koncentrované prostředky pro změkčení tkanin, obsahující jednu nebo více kvarterních amoniových solí a dvojmocný nebo třímocný polyol se dvěma nebo třemi atomy uhlíku.

Autoři překvapivě zjistili, že stálost při nízkých i vysokých teplotách lze u pevných nebo kapalných kvarterních amoniových látek s alespoň jednou esterovou skupinou zlepšit přidáním jednoho nebo více stabilizačních činidel z vybrané skupiny, která snižují rozsah rozkladu kvarterních amoniových látek.

Podstata vynálezu

V předloženém vynálezu jsou uvedeny zlepšené a stále směsi, zahrnující kvarterní amoniové látky s nejméně jednou esterovou skupinou, a obsahující dále jedno nebo více stabilizačních činidel, která jsou silnými donory vodíkových vazeb.

Druhým hlediskem předloženého vynálezu je uvedení způsobu stabilizace kvarterních amoniových látek s nejméně jednou esterovou skupinou přidáním nejméně jednoho stabilizačního činidla ke kvarterní amoniové látce, a to takového, které je silným donorem vodíkových vazeb.

Třetím hlediskem předloženého vynálezu je přidávání uvedené směsi do pevného a/nebo kapalného avivážního prostředku.

Uveden je rovněž způsob, jak zmenšit rozsah odbarvení kvarterních amoniových látek s nejméně jednou esterovou skupinou v průběhu času přidáním stabilizačního činidla, jak je zde definováno.

Tak jak je zde uváděn, zahrnuje výraz "esterová skupina" v kvarterní amoniové látce esterovou skupinu, která je v molekule spojující skupinou. Odkazy, které jsou zde uváděny vzhledem ke kvarterním amoniovým látkám, se týkají těch, které mají ve své struktuře alespoň jednu esterovou skupinu.

Autoři vynálezu překvapivě zjistili, že sloučeniny, které v uvedených kvarterních amoniových látkách ochotně vytvářejí vodíkové vazby, přispívají k udržení vysoké hladiny kvarterních amoniových látek a zabráňují vysokým hladinám rozkladných zplodin.

Stabilizační činidlo nebo činidla se s výhodou vybírají z jedné nebo více následujících skupin, obsahujících :

- a) močovinu
- b) derivát močoviny

- c) primární nebo sekundární amidy a/nebo
- c) vícesytné alkoholy.

Takovéto směsi se vyznačují zvýšenou stálostí při různých teplotách.

Kvarterní amoniové sloučeniny s nejméně jednou esterovou skupinou jsou zde uváděné jako kvarterní amoniové sloučeniny, obsahující esterovou vazbu.

Přednost se dává tomu, aby kvarterní amoniové sloučeniny obsahovaly dvě nebo více esterových skupin. U monoesterových i diesterových kvarterních amoniových sloučenin podle předloženého vynálezu se dává přednost těm, u nichž esterová skupina (skupiny) je (jsou) spojující skupinou mezi dusíkovým atomem a alkylovou skupinou. Esterová skupina či skupiny jsou k atomu dusíku s výhodou připojeny přes jinou uhlovodíkovou skupinu.

Vynález je nejvhodnější pro kvarterní amoniové sloučeniny s nejméně jednou, ale lépe dvěma esterovými skupinami, kde alespoň jedna skupina o vyšší molekulové hmotnosti s nejméně jednou esterovou skupinou a dvě nebo tři skupiny o nižší molekulové hmotnosti jsou vázány na společný atom dusíku a vytvářejí tak kationt, ve kterém je aniontem halogenid, octan nebo nižší alkosulfátový iont, jako je chlorid nebo methosulfát. Substituentem s vyšší molekulovou hmotností na dusíku je s výhodou vyšší alkylová skupina, obsahující 12 až 28, lépe 12 až 22, tj. 12 až 20 uhlíkových atomů, jako je alkyl odvozený z kokosového tuku, alkyl odvozený z loje, hydrogenovaný alkyl odvozený z loje nebo substituovaný vyšší alkyl, a substituenty s nižší molekulovou

hmotností jsou s výhodou nižší alkyl s jedním až čtyřmi atomy uhlíku, jako methyl nebo ethyl, nebo substituovaný nižší alkyl. Jeden nebo více uvedených nižších substituentů může zahrnovat arylový zbytek nebo může být nahrazen arylem, jako je benzyl, fenyl nebo jiný vhodný substituent.

Kvarterní amoniová látka, používaná s výhodou podle předloženého vynálezu, je sloučenina se dvěma $C_{12}-C_{22}$ alkylovými nebo alkenylovými skupinami, spojenými s hlavní kvarterní amoniovou skupinou nejméně jednou esterovou vazbou, lépe dvěma esterovými vazbami, nebo sloučenina, obsahující jeden dlouhý řetězec o délce C_{20} nebo delší.

Výhodnější podle vynálezu je kvarterní amoniová látka, zahrnující sloučeninu s dvěma dlouhými alkylovými nebo alkenylovými řetězci s průměrnou délkou řetězce rovnající se nebo převyšující C_{14} . Ještě výhodnější je, má-li každý řetězec průměrnou délku, rovnající se nebo převyšující C_{16} . Nejvýhodnější je, když má nejméně 50% každého dlouhého alkylového nebo alkenylového řetězce délku řetězce C_{18} . U alkylových nebo alkenylových skupin s dlouhým řetězcem mají přednost rovné řetězce.

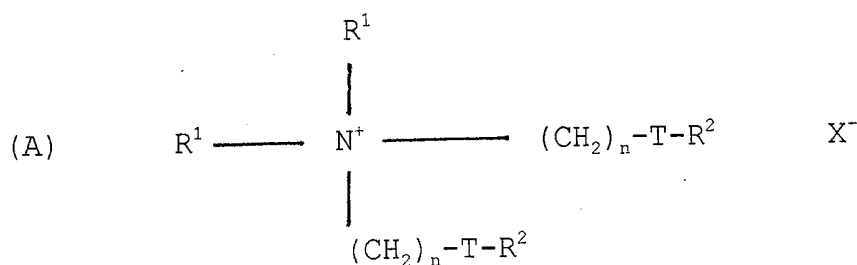
Bylo zjištěno, že svrchu uvedené problémy mají zvláštní spojitost s kvarterními amoniovými sloučeninami, které obsahují esterovou vazbu a kde má sloučenina dvě nebo tři skupiny, odnímající elektrony, vázané na kvarterní atom dusíku jedním nebo dvěma uhlíkovými atomy různých substituentů a methylovou skupinu, rovněž vázanou na uvedený dusíkový atom. Toto uspořádání je uvedeno v následujícím vzorci (A). Bylo zjištěno, že takové sloučeniny, s

chloridovým protiiontem jsou, pokud jde o stálost, z hlediska předloženého vynálezu zvláště výhodné.

Aniž by chtěl být vázán teorií, předpokládá autor předloženého vynálezu, že problémy s odbarvováním a nestálostí jsou velmi běžné u kvarterních amoniových sloučenin obsahujících vazbu esterové skupiny a methylovou skupinu, vázanou na dusík, chloridový protiiont a dvě nebo tři skupiny, odnímající elektrony, vázané oděleně na kvarterní atom dusíku.

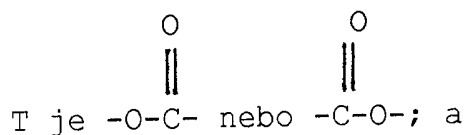
Zatímco se kvarterní amoniové sloučeniny o obecném vzorci (B), uvedeném níže, mohou vyznačovat odbarvováním a nestálostí, bylo zjištěno, že tyto problémy se nejvíce vyskytují u sloučenin typu (A), a to zvláště u sloučenin, uvedených bezprostředně v předchozím odstavci.

Kvarterní amoniové látky s esterovou vazbou, zvláště vhodné k použití podle předloženého vynálezu, mohou tedy být představovány vzorcem:



ve kterém každá skupina R^1 je nezávisle vybrána z C_{1-4} alkylových, hydroxyalkylových nebo C_{2-4} alkenylových skupin; a ve kterém je každá skupina R^2 nezávisle vybrána z C_{8-28} alkylových nebo alkenylových skupin; X^- je jakýkoliv vhodný

protiiont, tj. halogenidový, octanový nebo nižší alkosulfátový iont, jako je chlorid nebo methosulfát.

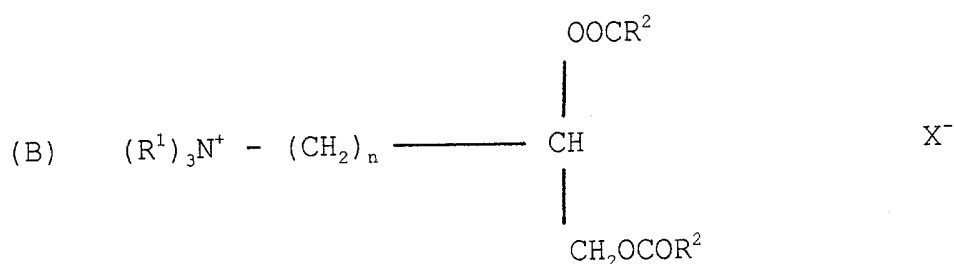


n je celé číslo od 1 do 5 nebo je 0.

Je zvláště žádoucí, aby každou skupinu R^1 tvořil methyl a každé n se rovnalo dvěma, neboť bylo zjištěno, že takové látky jsou zvláště citlivé k problémům stálosti, uvedeným výše.

Velmi výhodný je di(lojovo-oxyethyl)dimethylamoniumchlorid od firmy Hoechst a rovněž di(ztužený lojovo-oxyethyl)dimethylamoniumchlorid od firmy Hoechst.

Dalším výhodným typem kvarterní amoniové látky s esterovou vazbou, kterou je možné použít podle předloženého vynálezu, ukazuje vzorec :



kde R^1 , n, R^2 a X^- mají stejný význam, jaký je uveden výše.

Bylo však zjištěno, že tyto látky nejsou tak náchylné k nestálosti, zvláště za vysokých teplot, tj. 60-70°C, jako látky s předešlým vzorcem.

Z hlediska ochrany životního prostředí je výhodné, pokud jsou kvarterní amoniové látky biologicky odbouratelné (biodegradabilní).

Upřednostňované látky z této skupiny, jako je chlorid 1,2 bis-(ztužený lojovo-oxy)-3-trimethylamoniumpropanu, a způsoby jejich přípravy jsou například popsány v US patentu 4 137 180 (Lever Brothers). Tyto látky s výhodou obsahují malá množství odpovídajícího monoesteru, například chloridu 1-(ztužený lojovo-oxy)-2-hydroxy-3-trimethylamoniumpropanu, jak je popsáno v patentu US 4 137 180.

Je tedy zvláště upřednostňováno, aby kvarterní amoniové látky podle předloženého vynálezu obsahovaly alespoň jednu methylovou skupinu, připojenou na kvarterní atom dusíku, spolu se dvěma nebo třemi substituenty dusíkového atomu, obsahujícími skupiny, odnímající elektrony a chloridový protiiont. Použití těchto látek, odpovídajících obecnému vzorci A, je zvláště výhodné a ještě výhodnější je, pokud mají tyto látky na dusíku dva methylové substituenty a ve zbývajících zbytcích se n rovná 1 nebo 2 a R^2 je $C_{12} - C_{14}$, zvláště $C_{16} - C_{18}$, např. lůj.

Je rovněž výhodné, aby kvarterní amoniové sloučeniny, používané podle přeloženého vynálezu, byly v podstatě bezvodé, tj. aby obsahovaly v rámci předloženého vynálezu méně než 10% vody.

Kvarterní amoniové látky mohou případně obsahovat další složky obvyklé v tomto oboru, zvláště rozpouštědla o nízké molekulové hmotnosti, např. isopropanol a/nebo ethanol a pomocné aktivní látky, jako jsou neiontová změkčovadla, např. mastné kyseliny nebo sorbitové estery.

Použity mohou být kterékoliv typy stabilizačních činidel, které obsahují silné donory vodíkových vazeb.

Stabilizačním činidlem může být močovina nebo její deriváty a primární nebo sekundární amidy nebo vícesytný alkohol nebo jejich směsi. Lze použít dvou nebo více stabilizačních činidel.

Ke směsím podle předloženého vynálezu se s výhodou přidává stabilizační činidlo v množství 0,05 až 10 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost kvarterní amoniové látky. Přednost mají ale menší množství, je výhodnější přidávat 0,1 až 7,5 %, vztaženo na hmotnost kvarterní amoniové látky, zvláště 0,5 až 6,0 % a ještě lépe 0,5 až 4,0 %.

Stabilizační činidlo může být ke kvarterní amoniové látce přidáno kdykoliv během výroby kvarterní amoniové látky nebo po skončení výroby, tj. během skladování. Stabilizační činidlo může být přidáno v jakékoliv formě, buď jako prášek přímo k roztavené kvarterní amoniové látce, nebo v podobě roztoku ve vhodném rozpouštědle, např. v isopropanolu.

K přidání může dojít během syntézy kvarterní amoniové látky, nejlépe po kvarternizačním kroku. Jinou možností je přidání během skladování kvarterní amoniové látky.

Nejvýhodnější je přidání stabilizačního činidla kdykoliv po kvarternizačním kroku syntézy kvarterní amoniové látky.

Příkladem amidu, použitého podle předloženého vynálezu, je acetomid. Jako stabilizačních činidel je možno použít vícesytných alkoholů, jako je glycerol. Jiným výhodným stabilizačním činidlem je močovina. Zvláště výhodná je kombinace glycerolu a kvarterní amoniové látky o obecném vzorci (A), nejlépe, když obě R^1 jsou CH_3 , n se rovná 2 a R^2 je lůj.

Stálá směs může být v kapalně, roztavené nebo polotuhé podobě, obsahující méně než 10 hmotnostních % vody.

Předložený vynález také poskytuje pevný avivážní prostředek, obsahující stabilisovaný prostředek, uvedený výše, a to v granulární nebo práškové podobě. Jiným typem avivážního prostředku podle předloženého vynálezu je kapalný avivážní prostředek, obsahující výše definovaný stabilisovaný prostředek.

Předložený vynález bude nyní vysvětlen následujícím příkladem. Další příklady v rámci vynálezu budou pracovníkům v oboru zřejmé.

Příklady provedení vynálezu

Ke kvarterní amoniové látce byla přidána prášková močovina a směs byla zahřáta na $82^\circ C$. Směs byla uchovávána po dobu tří dnů.

Odrazivost byla měřena po třídním skladování na reflektometru Datacolor international Spectraflash SF600 plus při 82°C.

	R540 po 3 dnech při 82°C
DEQ (kontrola)	19,8
DEQ + 3,6 % močoviny	25,1
DEQ + 7,3 % močoviny	27,4

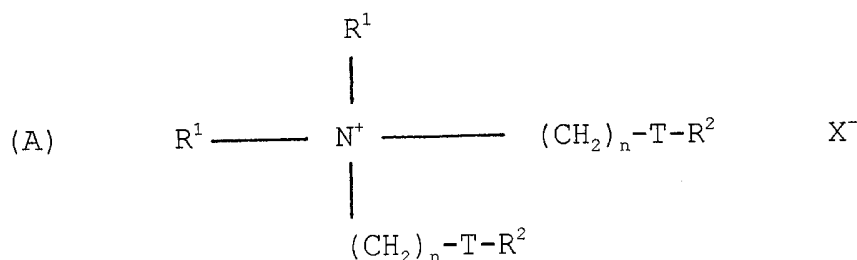
DEQ je di(2-[ztužený lojovo]oxyl-oxyethyl)dimethylamoniumchlorid firmy Hoechst. Obsahuje přibližně 10 % monoesteru a malá množství nekvarternizovaného aminu/aminové soli a dále přibližně 2 % mastné kyseliny a 14 % isopropanolu.

Z výsledku je zřejmé, že přidání močoviny ke směsí, obsahujícím kvarterní amoniovou látku, brání rozkladu při vyšší teplotě. Ukazují to silně zvýšené hodnoty odrazivosti R540 u vzorků kvarterních amoniových látek, uchovávaných ve směsi s močovinou.

Zastupuje :

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Stabilizovné prostředky, obsahující kvarterní amoniové látky, které odpovídají vzorci :



ve kterém každá skupina R^1 je nezávisle vybrána z C_{1-4} alkylových, hydroxyalkylových nebo C_{2-4} alkenylových skupin; a ve kterém je každá skupina R^2 nezávisle vybrána z C_{8-28} alkylových nebo alkenylových skupin; X^- je jakýkoliv vhodný protiiont,

T je $\begin{array}{c} O \\ || \\ -O-C- \end{array}$ nebo $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-O- \end{array}$, a

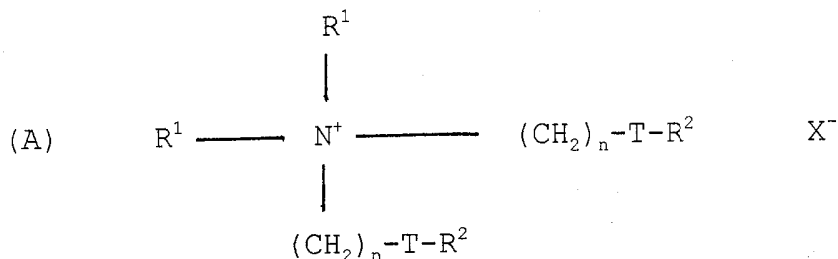
n je celé číslo od 1 do 5 nebo je 0;

v y z n a č u j í c í s e t í m , že mohou dále obsahovat jedno nebo více stabilizačních činidel, kde jedno nebo více stabilizačních činidel jsou silné donory vodíkových vazeb a jsou přítomny v množství 0,05 až 10 % hmotnosti kvarterních amoniových látek, s výhodou 0,5 až 6,0 % a nejlépe 0,5 až 4,0 %, s podmínkou, že směs je v kapalně, roztavené polotuhé nebo pevné formě, obsahující méně než 10 % hmotnostních vody.

2. Stabilizovaný prostředek podle nároku 1, v y -
z n a č u j í c í s e t í m , že stabilizační činidlo je
vybráno z jedné nebo více skupin, zahrnujících :

- a) močovinu,
- b) derivát močoviny,
- c) primární nebo sekundární amidy, a/nebo
- d) vícesytné alkoholy.

3. Způsob stabilizování kvarterních amoniových látek o
vzorci :



ve kterém každá skupina R^1 je nezávisle vybrána z C_{1-4}
alkylových, hydroxyalkylových nebo C_{2-4} alkenylových skupin; a
ve kterém je každá skupina R^2 nezávisle vybrána z C_{8-28}
alkylových nebo alkenylových skupin; X^- je jakýkoliv vhodný
protiiont,

$\begin{array}{c} O \\ || \\ -O-C- \end{array}$ nebo $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-O- \end{array}$; a

n je celé číslo od 1 do 5 nebo je 0;

v y z n a č u j í c í s e t í m , že ke kvarterní amoniové
látce se přidá nejméně jedno stabilizační činidlo, přičemž
tímto stabilizačním činidlem je silný donor vodíkových vazeb
a je obsaženo v množství od 0,5 do 10 % hmotnosti kvarterní

amoniové látky, lépe pak od 0,5 do 6,0 % a nejlépe od 0,5 do 4,0 %, a s podmínkou, že směs je v kapalně, roztavené nebo polotuhé formě, obsahující méně než 10 hmotnostních % vody.

4. Způsob podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že stabilizační činidlo se zvolí z jedné nebo více skupin, zahrnujících :

- a) močovinu,
- b) derivát močoviny,
- c) primární nebo sekundární amidy, a/nebo
- d) vícesytné alkoholy.

5. Způsob podle nároku 3 nebo 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že krok přidání nejméně jednoho stabilizačního činidla se provádí během přípravy kvarterní amoniové látky, nejlépe během kvarternizačního kroku syntézy kvarterní amoniové látky.

6. Způsob podle nároku 3 nebo 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že krok přidání nejméně jednoho stabilizačního činidla se provádí po přípravě kvarterní amoniové látky, s výhodou během skladování kvarterní amoniové látky.

7. Použití stabilizačního činidla, jak je uvedeno v nároku 1 nebo 2, ke snížení úrovně odbarvení kvarterní amoniové látky, obsahující nejméně jednu esterovou skupinu.

Zastupuje :