

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2000-964**
(22) Přihlášeno: **15.09.1998**
(30) Právo přednosti: **15.09.1997 US 60/058931**
(40) Zveřejněno: **15.08.2001**
(Věstník č. 8/2001)
(47) Uděleno: **16.09.2009**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **29.10.2009**
(Věstník č. 43/2009)
(86) PCT číslo: **PCT/US1998/019142**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 1999/014295**

(11) Číslo dokumentu:

301 055

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C11D 3/22 (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:

WO 98/30670 A; GB 2219587 A; WO 99/14245 A; WO 98/29528 A; EP 0615979 A; EP 0100125 A.

(73) Majitel patentu:

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY, Cincinnati,
OH, US

(72) Původce:

Leupin Jennifer Ann, Cincinnati, OH, US
Gosselink Eugene Paul, Cincinnati, OH, US

(74) Zástupce:

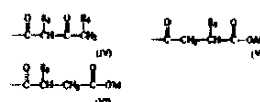
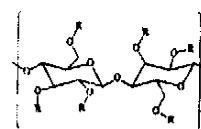
PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1, Praha 4,
14000

(54) Název vynálezu:

Prací detergentní prostředky s polymery na bázi celulosy prospívající vzhledu a celistvosti tkanin, které jsou v nich vyprány

(57) Anotace:

Prostředky, které využívají určité oligomerní nebo polymerní materiály na bázi celulosy jako činidla určená pro úpravu tkanin, která kladně ovlivní vzhled tkanin a celistvost tkanin a textilií vypraných v pracích roztocích, které obsahují takové materiály. Konkrétně oligomery nebo polymery na bázi celulosy obecného vzorce I, ve kterém je každé R vybráno ze skupiny sestávající z R₂, R_C nebo skupiny obecného vzorce II, kde každé R₂ je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z H a C₁ až C₄ alkylu; každé R_C je skupina obecného vzorce III, kde každé Z je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z M, R₂, R_C a R_H; a každé R_H je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z C₅ až C₂₀ alkylu, C₅ až C₇ cykloalkylu, C₇ až C₂₀ alkylarylu, C₇ až C₂₀ arylalkylu, substituovaného alkylu, hydroxyalkylu, C₁ až C₂₀ alkoxy-2-hydroxyalkylu, C₇ až C₂₀ alkylaryloxy-2-hydroxyalkylu, (R₄)₂N-alkylu, (R₄)₂N-2-hydroxyalkylu, (R₄)₃N-alkylu, (R₄)₃N-2-hydroxyalkylu, C₆ až C₁₂ aryloxy-2-hydroxyalkylu a skupin obecných vzorců IV, V a VI. Stupeň substituce skupiny R_H v těchto oligomerech nebo polymerech založených na celuloze je 0,001 až 0,1 a stupeň substituce skupiny R_C, kde Z je H nebo M, v těchto polymerech nebo oligomerech na bázi celulosy je 0,2 až 2,0.



CZ 301055 B6

Prací detergentní prostředky s polymery na bázi celulosy prospívající vzhledu a celistvosti tkanin, které jsou v nich vyprány

5 Oblast techniky

Křížová reference

Podle 35 U.S. C § 119 (e) se tato přihláška odvolává na prozatímní přihlášku US 60/058,892, podanou 15. září 1997.

10

Předkládaný vynález se týká prostředků v tekuté nebo v granulované formě určených pro použití při praní, kdy tyto prostředky obsahují polymery na bázi celulosy nebo oligomerní materiály, které kladně ovlivňují vzhled a celistvost tkanin a textilií vypraných v pracích roztocích vzniklých z těchto prostředků.

15

Dosavadní stav techniky

Je samozřejmě dobře známo, že při pravidelných cyklech používání a praní tkanin a textilií má toto používání a praní nepříznivý vliv na vzhled a celistvost tkanin a textilií z oblékaných šatů a prádla. Tkaniny a textilie se časem a používáním opotřebovávají. Praní tkanin a textilií je nutné pro odstraňování nečistot a skvrn, které vznikají běžným používáním. Nicméně, samo praní během mnoha cyklů může nepříznivě ovlivnit celistvost a vzhled takových tkanin a textilií.

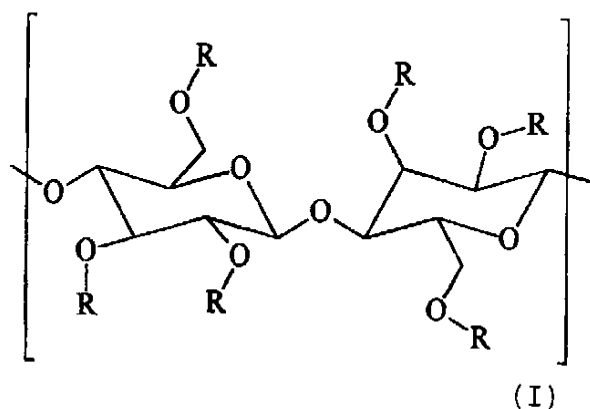
Narušení celistvosti a vzhledu se projevuje několika způsoby. Mechanickým působením praní se ze struktury tkaných a pletených tkanin/textilií vytlačují krátká vlákna. Tato vytlačená krátká vlákna tvoří cupaninu, roztřepení nebo „kuličky“, které jsou viditelné na povrchu tkanin a působí špatně na vzhled tkaniny. Dále, opakované praní tkanin a textilií, zejména v pracích prostředcích obsahujících bělidla, může odstranit z tkanin a textilií barvu a způsobit vybledlý, obnošený vzhled, který je výsledkem nižší intenzity barev a, v mnoha případech, výsledkem změn v odstínu barev.

Na základě uvedených skutečností je jasné, že existuje potřeba nalézt materiály, které by se přidaly do pracích detergentních produktů interagovaly s vlákny tkanin a textilií praných takovými produkty, a tak snížily nebo minimalizovaly narušování vzhledu praných takovými produkty, a tak snížily nebo minimalizovaly narušování vzhledu praných tkanin/textilií. Každý takový aditivní produkt do detergentu by měl být schopen kladně působit na vzhled a celistvost tkanin, aniž by nepříznivě ovlivnil schopnost pracího detergentu vyčistit tkaninu. Předkládaný vynález je směřován na použití polymerních nebo oligomerních materiálů na bázi celulosy při praní, které se provede požadovaným způsobem.

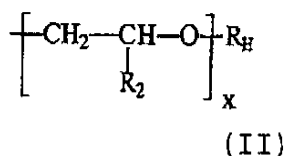
Podstata vynálezu

45 Shrnutí vynálezu

Polymerní nebo oligomerní materiály na bázi celulosy, které jsou vhodné pro použití při praní a mají požadovaný kladný účinek na vzhled a celistvost tkanin jsou sloučeniny obecného vzorce I:

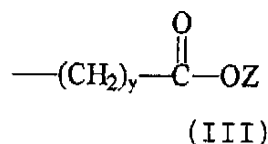


kde každé R je vybráno ze skupiny sestávající z R_2 , R_C nebo skupiny obecného vzorce II



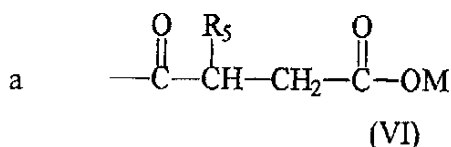
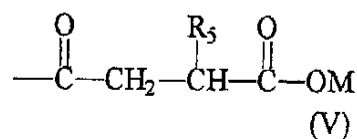
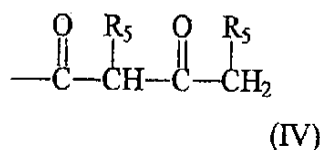
kde R_2 je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z H, C_1 až C_4 alkylu

– každé R_C je skupina obecného vzorce III:



kde každé Z je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z M, R_2 , R_C a R_H ,

- 10 – každé R_H je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z C_5 až C_{20} alkylu, C_5 až C_7 cykloalkylu, C_7 až C_{20} alkylarylu, C_7 až C_{20} arylalkylu, substituovaného alkylu, hydroxyalkylu, C_1 až C_{20} alkoxy-2-hydroxyalkylu, C_7 až C_{20} alkylaryloxy-2-hydroxyalkylu, $(R_4)_2\text{N}$ -alkylu, $(R_4)_2\text{N}$ -2-hydroxyalkylu, $(R_4)_3\text{N}$ -alkylu, $(R_4)_3\text{N}$ -2-hydroxyalkylu, C_6 až C_{12} aryloxy-2-hydroxyalkylu a skupin obecných vzorů IV, V a VI:



15 – každé R_4 je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z H, C_1 až C_{20} alkylu, C_5 až C_7 cykloalkylu, C_7 až C_{20} alkylarylu, C_7 až C_{20} arylalkylu, aminoalkylu, alkylaminoalkylu, dialkylaminoalkylu, piperidinoalkylu, morfolinoalkylu, cykloalkylaminoalkylu a hydroxyalkylu;

- 20 – každé R_5 je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z H, C_1 až C_{20} alkylu, C_5 až C_7 cykloalkylu, C_7 až C_{20} alkylarylu, C_7 až C_{20} arylalkylu, substituovaného alkylu, hydroxyalkylu, $(R_4)_2\text{N}$ -alkylu a $(R_4)_3\text{N}$ -alkylu;

kde

M je vhodný kation vybráný ze skupiny sestávající z Na, K, $\frac{1}{2}$ Ca a $\frac{1}{2}$ Mg;

každé x je 0 až 5;
každé y je 1 až 5; a

za předpokladu, že

5

– stupeň substituce skupiny R_H je 0,001 až 0,1, výhodněji 0,005 až 0,05 a nejvýhodněji 0,01 až 0,05;

10

– stupeň substituce skupiny R_Z , kde Z je H nebo M, je 0,2 až 2,0, výhodněji 0,3 až 1,0 a nejvýhodněji 0,4 až 0,7;

– pokud jakékoliv R_H nese kladný náboj, pak je tento náboj vyrovnán vhodným aniontem; a

15

– dvě R_4 na stejném dusíku dohromady tvoří cyklickou strukturu vybranou ze skupiny sestávající z piperidinu a morfolinu.

20

Uvedené oligomerní nebo polymerní materiály na bázi celulosy lze přidat do pracího roztoku ve formě granulí nebo v tekuté formě. Alternativně je lze smíchat s granulovanými detergenty, rozpustit v tekutých detergentních prostředcích nebo přidat do prostředků změkčujících tkaniny. Následující popis použití materiálů na bázi celulosy na tkaniny je uveden jako příklad a není nijak omezující pro další použití, která také spadají do rámce předkládaného vynálezu a odborníkům z oboru budou jasná.

25

Prací detergentní prostředky podle předkládaného vynálezu obsahují 1 % hmotnostní až 80 % hmotnostních detergentních tenzidů, 0,1 hmotnostních až 80 % hmotnostních anorganického nebo organického detergentního plnidla a 0,1 % hmotnostních až 5 % hmotnostních materiálů na bázi celulosy určeného na tkaniny podle předkládaného vynálezu. Detergentní tenzid a plnidlo jsou jakékoliv materiály, které se za tímto účelem používají v běžných pracích detergentních produktech.

30

Vodné roztoky oligomerních nebo polymerních materiálů na bázi celulosy podle předkládaného vynálezu obsahují 0,1 až 80 % hmotnostních materiálu na bázi celulosy určeného na tkaniny rozpuštěného ve vodě a další složky, jako jsou stabilizátory a látky upravující pH.

35

Vynález tak nepřímě ovlivňuje praní nebo úpravu tkanin a textilií ve vodném pracím nebo upravovacím roztoku, který vzniká použitím účinného množství detergentních prostředků podle předkládaného vynálezu nebo vzniká z jednotlivých složek takových prostředků. Praní tkanin a textilií v takových pracích roztocích a následné máchání a sušení kladně ovlivňuje vzhled takových tkanin a textilií. Toto kladné ovlivnění sestává ze zlepšení celkového vzhledu, snížení vzniku žmolků a roztřepání, nedochází k blednutí, zlepšuje se odolnost proti odírání a/nebo se zvýší měkkost.

40

Podrobný popis vynálezu

45

Jak již bylo uvedeno, když se tkaniny nebo textilie perou v pracím roztoku, který obsahuje oligomerní nebo polymerní materiály na bázi celulosy podle předkládaného vynálezu, tak se zlepší vzhled tkaniny a její celistvost. Materiály založené na bázi celulosy upravující tkaniny se přidávají do roztoku tak, že jsou v detergentním prostředku, změkčovadle tkaniny nebo tak, že se odděleně přidávají do pracího roztoku. Materiály na bázi celulosy určené na úpravu tkanin jsou popsány v předkládaném vynálezu primárně jako tekutá nebo granulovaná detergentní aditiva, ale předkládaný vynález není tímto způsobem nijak omezen. Materiály na bázi celulosy určené na úpravu tkanin, detergentní složky prostředků, nepovinné složky pro takové prostředky a způsoby použití těchto prostředků jsou podrobněji popsány dále. Všechna procenta jsou procenta hmotnostní, pokud není uvedeno jinak.

55

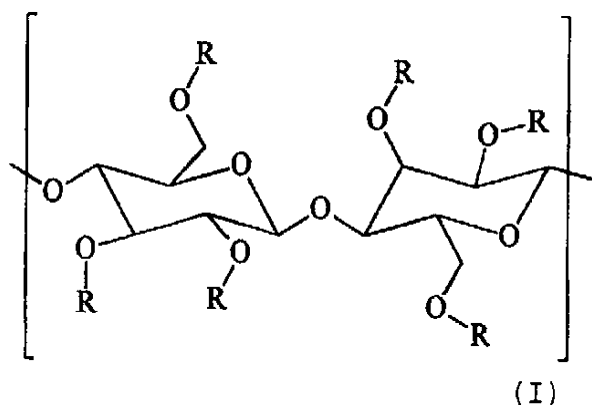
A) Polymerní nebo oligomerní materiály na bázi celulosy

Nezbytnou složkou prostředků podle předkládaného vynálezu jsou jeden nebo více polymerů nebo oligomerů založených na bázi celulosy. O takových materiálech bylo zjištěno, že kladně
 5 ovlivňují vzhled tkanin a textilií praných ve vodných pracích roztocích vzniklých z detergentních prostředků, které obsahují takové materiály určené na úpravu tkanin založené na bázi celulosy. Takové kladné působení na vzhled tkanin zahrnuje například, zlepšený celkový vzhled praných tkanin, zmenšení tvorby kuliček a roztřepení, ochranu proti blednutí barev, zlepšení odolnosti proti odírání, atd. Materiály na bázi celulosy určené pro úpravu tkanin použité v prostředcích a
 10 postupech podle předkládaného vynálezu poskytují tyto výhody a zároveň pouze mírně nebo vůbec sníží čisticí účinky pracích detergentních prostředků, do kterých jsou přidány.

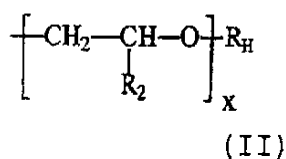
Jak je odborníkovi zřejmé, oligomer je molekula sestávající pouze z několika monomerních jednotek, zatímco polymery sestávají ze značně více monomerních jednotek. Pro účely předkláda-
 15 ného vynálezu jsou oligomery definovány jako molekuly, které mají střední molekulovou hmotnost nižší než 1000 a polymery jsou molekuly, které mají střední molekulovou hmotnost vyšší než 1000. Vhodný typ polymerního nebo oligomerního materiálu na bázi celulosy určeného pro úpravu tkanin pro použití podle předkládaného vynálezu má střední molekulovou hmotnost 5000 až 2 000 000, s výhodou 50 000 až 1 000 000.

Složka na bázi celulosy působící na tkaniny tvoří v detergentních prostředcích podle předkláda-
 20 ného vynálezu 0,1 až 5 % hmotnostních detergentního prostředku. Ještě výhodněji takové materiály na bázi celulosy působící na tkaniny tvoří 0,5 až 4 % hmotnostních detergentních prostředků a nejvýhodněji 0,75 až 3 % hmotnostních. Nicméně, jak již bylo uvedeno, pokud se použijí jako aditivum do pracího roztoku, tj. pokud složka na bázi celulosy působící na tkaniny není zahrnuta
 25 do detergentního prostředku, koncentrace složky na bázi celulosy je 0,1 až 80 % hmotnostních v materiálu přidávaném jako aditivum.

Jednou z vhodných skupin polymerních nebo oligomerních materiálů určených pro použití podle
 30 předkládaného vynálezu jsou sloučeniny obecného vzorce I:



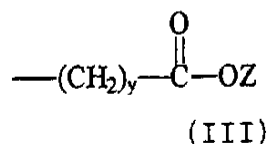
kde každé R je vybráno ze skupiny sestávající z R₂, R_c a skupiny obecného vzorce II:



kde:

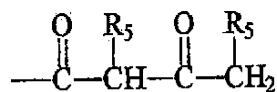
35

- každé R₂ je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z H, C₁ až C₄ alkylu
- každé R_c je skupina obecného vzorce III:

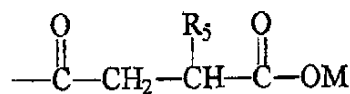


kde každé Z je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z M, R₂, R_c a R_H,

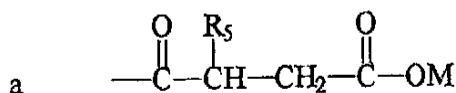
- 5 – každé R_H je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z C₅ až C₂₀ alkyly, C₅ až C₇ cykloalkyly, C₇ až C₂₀ alkylaryly, C₇ až C₂₀ arylalkyly, substituovaného alkyly, hydroxyalkyly, C₁ až C₂₀ alkoxy-2-hydroxyalkyly, C₇ až C₂₀ alkylaryloxy-2-hydroxyalkyly, (R₄)₂N-alkyly, (R₄)₂N-2-hydroxyalkyly, (R₄)₃N-alkyly, (R₄)₃N-2-hydroxyalkyly, C₆ až C₁₂ aryloxy-2-hydroxyalkyly a skupin obecných vzorců IV, V a VI:



(IV)



(V)



(VI)

10

- každé R₄ je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z H, C₁ až C₂₀ alkyly, C₅ až C₇ cykloalkyly, C₇ až C₂₀ alkylaryly, C₇ až C₂₀ arylalkyly, aminoalkyly, alkylaminoalkyly, dialkylaminoalkyly, piperidinoalkyly, morfolinoalkyly, cykloalkylaminoalkyly a hydroxyalkyly;

15

- každé R₅ je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z H, C₁ až C₂₀ alkyly, C₅ až C₇ cykloalkyly, C₇ až C₂₀ alkylaryly, C₇ až C₂₀ arylalkyly, substituovaného alkyly, hydroxyalkyly, (R₄)₂N-alkyly a (R₄)₃N-alkyly;

kde

20

M je vhodný kation vybraný ze skupiny sestávající z Na, K, ½ Ca a ½ Mg;

každé x je 0 až 5;

každé y je 1 až 5; a

za předpokladu, že

25

- stupeň substituce skupiny R_H je 0,001 až 0,01, výhodněji 0,005 až 0,005 a nejvýhodněji 0,01 až 0,05;

30

- stupeň substituce skupiny R_c, kde Z je H nebo M, je 0,2 až 2,0, výhodněji 0,3 až 1,0 a nejvýhodněji 0,4 až 0,7;

- pokud jakékoliv R_H nese kladný náboj, pak je tento náboj vyrovnán vhodným aniontem; a

35

- dvě R₄ na stejném dusíku mohou tvořit cyklickou strukturu vybranou ze skupiny sestávající z piperidinu a morfolinu.

„Stupeň substituce“ skupiny R_H, který se v předkládaném dokumentu zkracuje na „DS_{RH}“, označuje počet mol skupiny R_H složek, které jsou substituovány, vztaženo na bezvodou jednotku glukosy, kde bezvodá jednotka glukosy je šestičlenný cyklus, který je uveden jako opakující se jednotka ve sloučenině obecného vzorce I.

40

„Stupeň substituce“ skupiny R_c , který se v předkládaném dokumentu zkracuje na „DS_{RC}“, označuje počet mol skupiny R_c složek, kde Z je H nebo M, které jsou substituovány, vztaženo na bezvodou jednotku glukosy, kdy bezvodá jednotka glukosy je šestičlenný cyklus, který je uveden jako opakující se jednotka ve sloučenině obecného vzorce I. Požadavek, aby Z bylo H nebo M je nezbytný, aby se zajistilo, že existuje dostatečné množství karboxymethylových skupin, které způsobí, že je výsledný polymer rozpustný. Předkládá se, že kromě požadovaného počtu R_c složek, ve kterých Z je H nebo M, existují další R_c složky, ve kterých Z je jiná skupina než H nebo M.

10

Výroba materiálů podle předkládaného vynálezu je dále popsána v příkladech provedení vynálezu.

B) Detergentní tenzid

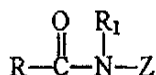
Detergentní prostředky podle předkládaného vynálezu obsahují 1 až 80 % hmotnostních detergentního tenzidu. S výhodou takové prostředky obsahují 5 až 50 % hmotnostních tenzidu. Použité detergentní tenzidy jsou aniontové, neionogenní, zwitteriontové, amfolytické nebo kationtové typu nebo obsahují slučitelné směsi těchto typů. Detergentní tenzidy použitelné podle předkládaného vynálezu jsou popsány v patentu US 3 664 961, Norris, vydaném 23. května 1972, patentu US 3 919 678, Laughlin a kol., vydaném 30. prosince 1975, patentu US 4 222 905, Cockrell, vydaném 30. prosince 1975, patentu US 4 222 905, Cockrell, vydaném 16. září 1980 a patentu US 4 239 659, Murphy, vydaném 16. prosince 1980. Všechny tyto patenty jsou zde uvedeny jako reference. Ze všech tenzidů jsou preferovány aniontové a neionogenní tenzidy.

Použitelné aniontové tenzidy jsou různých typů. Například, ve vodě rozpustné soli vyšších mastných kyselin, tj. „mýdla“, jsou použitelné jako aniontové tenzidy v prostředcích podle předkládaného vynálezu. V nich jsou zahrnuty mýdla s alkalickými kovy jako jsou sodné, draselné, amonné a alkylamonné soli vyšších mastných kyselin sestávajících z 8 až 24 atomů uhlíku a, s výhodou, z 12 až 18 atomů uhlíku. Mýdla se vyrábějí přímým zmydlováním tuků nebo olejů nebo neutralizací volných mastných kyselin. Zejména použitelné jsou sodné a draselné soli směsí mastných kyselin odvozených z kokosového oleje a loje, tj. sodná nebo draselná mýdla odvozená z kokosového oleje a loje.

Přídavné nemýdlové aniontové tenzidy, které jsou vhodné pro použití podle předkládaného vynálezu zahrnují ve vodě rozpustné soli, s výhodou soli alkalických kovů a amonné soli, organických produktů sulfurace, které ve své molekulové struktuře mají alkyl sestávající z 10 až 20 atomů a esterovou skupinu sulfonové nebo sírové kyseliny. (Do pojmu „alkyl“ je zahrnuta alkylová část acylových skupin.) Příklady této skupiny syntetických tenzidů jsou a) sodné, draselné a amonné alkylsulfáty, zejména ty, které se získávají sulfatací vyšších alkoholů (C_8 až C_{18} atomů uhlíku), jako jsou ty, které vznikají redukcí glyceridů z loje nebo kokosového oleje; b) sodné, draselné a amonné alkylpolyethoxylová sulfáty, zejména ty, ve kterých alkyl sestává z 10 až 22, s výhodou z 12 až 18 atomů uhlíku a kde polyethoxylátový řetězec obsahuje 1 až 15, s výhodou 1 až 6 ethoxylovaných skupin; a c) sodné a draselné alkylbenzensulfonáty, ve kterých alkyl sestává z 9 až 15 atomů uhlíku, v přímém nebo v rozvětveném řetězci, např. takového typu, které jsou popsány v patentech US 2 220 009 a US 2 477 383. Zejména cenné jsou lineární alkylbenzensulfonáty s přímým řetězcem, ve kterých je průměrný počet atomů uhlíku v alkylu 11 až 13, zkráceně C_{11-13} LAS.

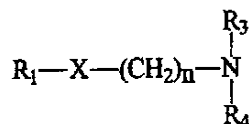
Preferované neionogenní tenzidy jsou $R_1(OC_2H_4)_nOH$, kde R_1 je C_{10} až C_{16} alkyl nebo C_8 až C_{12} alkylfenyl a n je 3 až 80. Konkrétně jsou preferovány kondenzační produkty C_{12} až C_{15} alkoholů s 5 až 20 mol ethylenoxidu na mol alkoholu, např. C_{12} až C_{13} alkohol kondenzovaný s 6,5 mol ethylenoxidu na mol alkoholu.

Další vhodné neionogenní tenzidy zahrnují amidy polyhydroxymastných kyselin

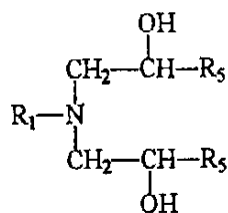
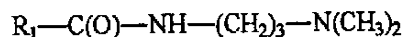
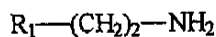


- 5 kde R je C₉ až C₁₇ alkyl nebo alkenyl, R₁ je methyl a Z je glycyl odvozený od redukujícího cukru nebo jeho alkoxylovaný derivát. Příklady jsou N-methyl-N-1-deoxyglucitylkokoamid a N-methyl-N-1-deoxyglucityloamid. Způsob výroby amidů polyhydroxymastných kyselin je známý a lze jej nalézt v patentu US 2 965 576, Wilson a patentu US 2 703 798, Schwartz, které jsou zde uvedeny jako reference.

Preferované tenzidy určené pro použití v prostředcích podle předkládaného vynálezu jsou na aminu založené tenzidy

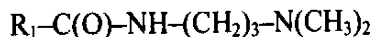


- 10 kde R₁ je C₆ až C₁₂ alkyl; n je 2 až 4, X je přemostňující skupina vybraná z NZ, CONZ, COO nebo O nebo X úplně chybí a R₃ a R₄ jsou individuálně vybrány z H, C₁ až C₄ alkylu nebo (CH₂-CH₂-O(R₅)), kde R₅ je H nebo methyl. Zejména preferované tenzidy na bázi aminů jsou:



- 15 kde R₁ je C₆ až C₁₂ alkyl a R₅ je H nebo CH₃. Zejména preferované aminy určené pro použití v tenzidech jsou ty, které jsou vybrány ze skupiny sestávající z oktylaminu, hydroxylaminu, decylaminu, dodecylaminu, C₈ až C₁₂ bis(hydroxyethyl)aminu, C₈ až C₁₂ bis(hydroxyisopropyl)aminu, C₈ až C₁₂ amidopropyldimethylaminu nebo jejich směsí.

- 20 Ve velmi preferovaném provedení je tenzid založen na aminu:



kde R₁ e C₈ až C₁₂ alkyl.

25 C) Detergentní plnivo

- Detergentní prostředky podle předkládaného vynálezu také obsahují 0,1 až 80 % hmotnostních detergentního plnidla. S výhodou takové prostředky v tekuté formě obsahují 1 až 10 % hmotnostních plnidlové složky. S výhodou takové prostředky v granulované formě obsahují 1 až 50 % hmotnostních plnidlové složky. Detergentní plnidla jsou v dané problematice dobře známa a zahrnují, například, soli fosfátů stejně jako různá organická a anorganická nefosforová plnidla.

- 35 Ve vodě rozpustná, nefosforová organická plnidla použitelná v předkládaném vynálezu zahrnují různé soli polyacetátů, karboxylátů, polykarboxylátů a polyhydroxysulfonátů s alkalickými kovy, amoniakem a substituovaným amoniakem. Příklady polyacetátových a polykarboxylátových plnidel jsou sodné, draselné, litné, amonné a substituované amonné soli ethylendiamintetraoctové kyseliny, nitrolotrioctové kyseliny, oxydijantarové kyseliny, mellitové kyseliny, benzenpoly-

karboxylových kyselin a kyseliny citrónové. Další vhodné polykarboxyláty určené pro použití podle předkládaného vynálezu jsou polyacetalkarboxyláty popsané v patentu US 4 144 226, vydané 13. března 1979, Crutchfield a kol. a v patentu US 4 246 495, vydaném 27. března 1979, Crutchfield a kol., které jsou zde oba uvedeny jako reference. Zejména preferovaná polykarboxylátová plnidla jsou oxydisukcináty a další karboxylátové plnidlové složky obsahující kombinaci vínanmonosukcinátu a vínandisukcinátu popsaného v patentu US 4 663 071, Bush a kol., vydaném 5. května 1987, který je zde uveden jako reference.

Příklady vhodných nefosforových, anorganických plnidel zahrnují křemičitany, hlinitokřemičitany, boritany a uhličitany. Zejména preferované jsou sodné a draselné soli uhličitanu, hydrogenuhličitanu, dekahydrátu tetraboritanu a křemičitanů, které mají molekulový poměr SiO_2 k oxidu alkalického kovu 0,5 až 4,0, s výhodou 1,0 až 2,4. Také jsou preferované hlinitokřemičitany včetně zeolitů. Takové materiály a jejich použití jako detergentních plnidel jsou podrobněji popsány v Corkill a kol., patent US 4 605 509, který je zde uveden jako reference. Také jsou v patentu US 4 605 509 diskutovány krystalické vrstvené křemičitany, které jsou vhodné pro použití v detergentních prostředcích podle předkládaného vynálezu.

D) Nepovinné detergentní složky

Kromě tenzidů, plnidel a oligomerních nebo polymerních materiálů na bázi celulosy, zahrnují detergentní prostředky podle předkládaného vynálezu také jakýkoliv počet přídatných nepovinných složek. Ty zahrnují běžné detergentní složky, jako jsou enzymy a činidla stabilizující enzymy, zesilovače pění nebo činidla potlačující pění, činidla proti vyrudnutí barev, činidla proti korozi, činidla suspendující nečistoty, činidla uvolňující nečistoty, činidla upravující pH, jiné zdroje alkalického prostředí než jsou plnidla, chelatační činidla, rozpouštědla, hydrotropy, optická zjasňovadla, barviva a vonné látky.

Činidla upravující pH jsou nutná při některých použitích, kdy je pH pracujícího roztoku vyšší než 10,0 protože kladné působení prostředku na celistvost tkanin by bylo při vyšších pH narušeno. Pokud je tedy po přidání polymerních nebo oligomerních materiálů na bázi celulosy podle předkládaného vynálezu pH vyšší než 10,0, je třeba použít činidlo, které sníží pH pracího roztoku pod 10,0 s výhodou na pH nižší než 9,5 a nejvýhodněji na pH nižší než 7,5. Vhodná činidla upravující pH jsou odborníkům známa.

Preferovaná nepovinná složka určená pro použití do detergentních prostředků podle předkládaného vynálezu zahrnuje bělicí činidlo, např. peroxidové bělidlo. Taková peroxidová bělicí činidla jsou organické nebo anorganické povahy. Anorganická peroxidová bělicí činidla se často používají v kombinaci s bělicím aktivátorem.

Použitelná organická bělicí činidla zahrnují bělicí činidla na bázi peroxykarboxylové kyseliny a jejich soli. Vhodné příklady této skupiny činidel zahrnují hexahydrát monoperoxyftalátu hořečnatého, hořečnatou sůl metachlorperoxybenzoové kyseliny, 4-nonylamino-4-oxoperoxybutyrovou kyselinu a diperoxydodekandiovou kyselinu. Taková bělicí činidla jsou popsána v patentu US 4 483 781, Hartman, vydaném 20. listopadu 1984, evropské patentové přihlášce EP-A 133 354, Banks a kol., vydaném 20. února 1985 a v patentu US 4 412 934, Chung a kol., vydaném 1. listopadu 1983. Vysoce preferovaná bělicí činidla také zahrnují 6-nonylamino-6-oxoperoxykapronovou kyselinu (NAPAA), která je popsána v patentu US 4 634 551, vydaném 6. ledna 1987, Burns a kol.

V detergentních prostředcích podle předkládaného vynálezu lze také použít anorganická peroxidová bělicí činidla, obecně ve formě částic. Ve skutečnosti jsou preferována anorganická bělicí činidla. Takové anorganické peroxidové sloučeniny zahrnují peroxyboritany alkalických kovů a peroxyuhličitany alkalických kovů. Lze použít, například, peroxiboritan sodný (např. mono- nebo tetrahydrát). Vhodná anorganická bělicí činidla také zahrnují peroxyhydráty uhličitanu sodného nebo draselného a ekvivalenty „peroxyuhličitanových“ bělidel, peroxyhydrát pyrofosfo-

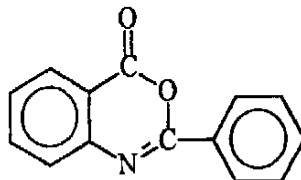
rečnanu sodného, peroxyhydrát močoviny a peroxid sodný. Také lze použít peroxysíranová bělidla (např. OXONE, vyráběné komerčně firmou DuPont). Často používaná anorganická peroxidová bělidla lze potáhnout křemičitanem, boritanem, síranem nebo ve vodě rozpustnými tenzidy. Například potažené částice peroxyuhličitanu jsou dostupné z různých komerčních zdrojů, jako FMC, Solvay Interlox, Tokai Denka a Degussa.

Anorganická peroxidová bělicí činidla, například peroxyboritany, peroxyuhličitanu, atd. se s výhodou kombinují s bělicími aktivátory, které vedou *in situ* ve vodném roztoku (tj. během používání prostředků podle předkládaného vynálezu pro praní/bělení tkanin) ke vzniku peroxykyseliny odpovídající bělicímu aktivátoru. Různé nikterak neomezující příklady aktivátoru jsou popsány v patentu US 4 915 854, vydaném 10. dubna 1990, Mao a kol., a v patentu US 4 412 934, vydaném 1. listopadu 1983, Chung a kol. Typické a preferované jsou nanonoyloxybenzensulfonát (NOBS) a tetraacetyلهthylendiamin (TAED). Také lze použít jejich směsi. Viz také patent US 4 634 531, na který jsme se již odkazovali, kde jsou uvedena další typická bělidla a aktivátory použitelné v předkládaném vynálezu.

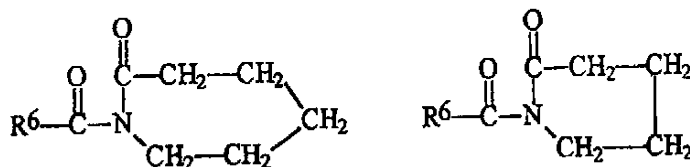
Další použitelné bělicí aktivátory odvozené do amidů jsou $R^1N(R^5)C(O)R^2C(O)L$ nebo $R^1C(O)N(R^5)R^2C(O)L$, kde R^1 je alkyl sestávající z 6 až 12 atomů uhlíku, R^2 je alkylen sestávající z 1 až 6 atomů uhlíku, R^5 je H nebo alkyl, aryl nebo alkaryl sestávající z 1 až 10 atomů uhlíku a L je jakákoliv vhodná odstupující skupina. Odstupující skupina je jakákoliv skupina, kterou lze v bělicím aktivátoru nahradit jako důsledek nukleofilního ataku perhydrolyzujícího aniontu na bělicí aktivátor. Preferovaná odstupující skupina je fenolsulfonát.

Preferované příklady bělicích aktivátorů jsou (6-oktanamidokaproyl)oxybenzensulfonát, (6-nonanamidokaproyl)oxybenzensulfonát, (6-dekanamidokaproyl)oxybenzensulfonát a jejich směsi, které jsou popsány v patentu US 4 634 551, na který jsme se již odkazovali.

Další skupinou použitelných bělicích aktivátorů zahrnuje aktivátory benzoxazinového typu popsané v patentu US 4 966 723, Hodge a kol., vydaném 30. října 1990, který je zde uveden jako reference. Vysoce preferovaný aktivátor benzoxazinového typu je:



Další skupina použitelných bělicích aktivátorů zahrnuje acyllaktamové aktivátory, zejména acylkaprolaktamy a acylvalerolaktamy:



kde R^6 je H nebo alkyl, aryl, alkoxy nebo alkaryl sestávající z 1 až 12 atomů uhlíku. Vysoce preferované laktamové aktivátory zahrnují benzoylkaprolaktam, oktanoylkaprolaktam, 3,5,5-trimethylhexanoylkaprolaktam, nonanoylkaprolaktam, dekanoylkaprolaktam, undecenoylkaprolaktam, benzoylvalerolaktam, oktanoylvalerolaktam, nonanoylvalerolaktam, dekanoylvalerolaktam, undecenoylvalerolaktam, 3,5,5-trimethylhexanoylvalerolaktam a jejich směsi. Viz také patent US 4 545 784, Sanderson, vydaný 8. října 1985, který je zde uveden jako reference, který popisuje acalkaprolaktamy, včetně benzoylkaprolaktamu, adsorbované do peroxyboritanu sodného.

Pokud se používají, pak tvoří peroxidová bělicí činidla 2 až 30 % hmotnostních detergentních prostředků podle předkládaného vynálezu. Výhodněji tvoří peroxidová bělicí činidla a 2 až 20 % hmotnostních detergentních prostředků podle předkládaného vynálezu. Nejvýhodněji jsou peroxi-

dová bělicí činidla přítomna v množství 3 až 15 % hmotnostních prostředků podle předkládaného vynálezu. Pokud se používají, pak tvoří bělicí aktivátory 2 až 10 % hmotnostních detergentních prostředků podle předkládaného vynálezu. Často jsou aktivátory použity tak, že molární poměr bělicího činidla ku aktivátoru je 1:1 až 10:1, výhodněji 1,5 : 1 až 5:1.

5

Další vysoce preferovaná nepovinná složka v detergentních prostředcích podle předkládaného vynálezu je detergentní enzymová složka. Ačkoliv je známo, že některé enzymy odbourávají peptidovou vazbu v celulosách, oligomerní nebo polymerní materiály na bázi celulosy podle předkládaného vynálezu nevykazují v přítomnosti enzymu žádné odbourávání. Proto lze enzymy
10 přidat do detergentních prostředků, které obsahují materiály na bázi celulosy určené pro úpravu tkanin podle předkládaného vynálezu, aniž by došlo k nějakému odbourávání.

Enzymy lze zahrnout do předkládaných detergentních prostředků z mnoha důvodů, včetně odstranění proteinových cukerných nebo triglyceridových skvrn ze substrátů, jako preferenci přenosu
15 barviv během praní tkanin a pro zlepšení vzhledu tkanin. Vhodné enzymy zahrnují proteasy, amylasy, lipasy, celulasy, peroxidasy a jejich směsi jakéhokoliv původu, jako je původ rostlinný, živočišný, bakteriální, dále původ z hub a kvasnic. Preferovaný výběr je ovlivněn faktory, jako je pH aktivita a/nebo stabilita, optimální tepelná stálost a stabilita vůči aktivním detergentům a plnidlům a podobně. V tomto ohledu jsou preferovány bakteriální nebo houbové enzymy, jako
20 jsou bakteriální amylasy a proteasy a houbové celulasy.

„Detergentní enzymy“, tak jak se používají v předkládaném vynálezu, označují jakýkoliv enzym, který má v pracích detergentních prostředcích čisticí účinek, účinek pro odstraňování skvrn nebo jiný kladný účinek. Preferované enzymy pro účely praní zahrnují, ale nejsou tímto výčtem nijak
25 omezeny, proteasy, celulasy, lipasy, amylasy a peroxidasy.

Enzymy se normálně používají do detergentních prostředků v množstvích dostatečných pro poskytnutí „množství účinné pro čištění“ označuje jakékoliv množství schopné vyvolat na
30 substrátech, jako jsou tkaniny, čištění, odstraňování skvrn, odstraňování nečistot, bělení, deodoraci nebo osvěžení. Prakticky to pro současné komerční preparáty znamená typická množství 5 mg, typičtěji 0,01 až 3 mg, aktivního enzymu na gram detergentního prostředku. Jinak řečeno, prostředky podle předkládaného vynálezu budou typicky obsahovat 0,01 až 5 % hmotnostních, s výhodou 0,01 až 1 % hmotnostní komerčního enzymového přípravku. Proteasové enzymy se obvykle v takových komerčních prostředcích používají v množstvích poskytujících 0,005 až
35 0,1 Ansonovy jednotky (AU) aktivity na gram prostředku. Ve vysoce koncentrovaných detergentních prostředcích jsou žádoucí vyšší aktivní množství.

Vhodné příklady proteasy jsou subtilisiny, které se získávají z konkrétních kmenů *B. subtilis* a *B. licheniformis*. Jedna vhodná proteasa se získává z kmenu *Bacillus*, který má maximální
40 aktivitu v rozsahu pH 8 až 12, vyvinutá a prodávána jako ESPERASE^(R) firmou Novo Industries A/S z Dánska, dále označované jako „Novo“. Příprava tohoto enzymu a analogických enzymů je popsána v GB 1,243,784 firmy Novo. Další vhodné proteasy zahrnují ALCALASE^(R) a SAVINSE^(R) firmy Novo a MAXATASE^(R) firmy international Biosynthetics, Inc., Nizozemí; stejně jako protease A, která je popsána v EP 130 756, 9. ledna 1985 a Protease B, která je
45 popsána v EP 303 761 A, 28. dubna 1987 a EP 130 756 A, 9. ledna 1985. Viz také proteasa do vysokého pH z *Bacillus* sp. NCMB 40338 popsána ve WO 931840 A firmy Novo. Enzymové detergenty obsahující proteasu, jeden nebo více dalších enzymů a reversibilní proteasový inhibitor jsou popsány ve WO 9203529 A firmy Novo. Další preferované proteasy zahrnují ty, které jsou ve WO 9510591 A firmy Procter & Gamble. Pokud je to žádoucí, proteasa, která má vyšší
50 adsorpci a zvýšenou hydrolýzu, je dostupná postupem popsaným ve WO 9507791 firmy Procter & Gamble. Rekombinantní proteasa podobná trypsinu vhodná do detergentů podle předkládaného vynálezu je popsána ve WO 9425583 firmy Novo.

Celulasy použitelné v předkládaném vynálezu zahrnují bakteriální i houbové typy, s výhodou ty,
55 které mají pH optimum mezi 5 až 10. US 4 435 307, Barbesgoard a kol., 6. března 1984, popisuje

vhodné houbové celulasu z *Humicola insolens* nebo *Humicola* kmenu DSM1800 nebo celulasu 212 produkující houbu patřící k druhu *Aeromonas* a celulasu extrahovanou z hepatopankreasu mořského měkkýše, *Dolabella Auricula Solander*. Vhodné celulasu jsou také popsány v GB-A 2 075 028; a GB-A 2 095 275 a DE-OS 274 832. Zejména použitelné jsou CAREZYME^(R) a 5 CELLUZYME^(R) (Novo). Viz také WO 9117243 firmy Novo.

Vhodné lipasové enzymy pro použití v detergentu zahrnují ty, které produkují mikroorganismy skupiny *Pseudomonas*, jako je *Pseudomonas stutzeri* ATCC 19.154, které jsou popsány v GB 1 372 034. Viz také lipasa v japonské patentové přihlášce 53 20487, ležící otevřeně 24. února 10 1978. Tato lipasa je dostupná od firmy Amano Pharmaceutical Co., Ltd., Nagoya, Japonsko, pod obchodním názvem Lipase P „Amano“ nebo „Amano-P.“ Další vhodné komerční lipasy zahrnují Armano-CES, lipasy z *Chromobacter viscosum*, např. *Chromobacter viscosum* var. *lipolyticum* NRRLB 3673 od firmy Toyo Jozo Co., Tagata Japonsko; *Chromobacter viscosum* lipasy od firmy U.S. Biochemical Corp., USA a Disynth Co., Nizozemí a lipasy z *Pseudomonas* 15 *gladioli*. Preferovaná lipasa určená pro použití podle předkládaného vynálezu je enzym LIPOLASE^(R) odvozený z *Humicola lanuginosa* a komerčně dostupný od firmy Novo, viz také EP 341 947.

Prostředky podle předkládaného vynálezu obsahující enzym nepovinně také obsahují 0,001 až 20 10 % hmotnostních, s výhodou 0,005 až 8 % hmotnostních a nejvýhodněji 0,01 až 6 % hmotnostních systému stabilizujícího enzym. Systém stabilizujícího enzym je jakýkoliv stabilizující systém, který je slučitelný s detergentním enzymem. Takový systém může inherentně tvořit jiná aktivní látka z prostředku, nebo jej lze přidat zvlášť, např. výrobcem prostředku nebo výrobcem enzymů 25 připravených pro použití v detergentech. Takové stabilizující systémy zahrnují, například, ionty vápenaté, kyselinu boritou, propylenglykol, karboxylové kyseliny s krátkým řetězcem, boronové kyseliny a jejich směsi a jsou navrhovány tak, aby řešily problémy se stabilizací v závislosti na typu a fyzické formě detergentního prostředku.

E) Příprava detergentního prostředku

30 Detergentní prostředky podle předkládaného vynálezu jsou tekuté, ve formě pasty nebo ve formě granulí. Takové prostředky lze připravit spojením nezbytných a nepovinných složek v požadovaných koncentracích ve vhodném pořadí a jakýmkoliv běžnými prostředky.

Například granulované prostředky se obecně vyrábějí tak, že se spojí základní složky granulí, 35 např. tenzidy, plnidla, voda, atd. jako suspenze a suší se nastříkáním, aby výsledná suspenze měla nízký obsah zbytkové vlhkosti (5 až 12 % hmotnostních). Zbývající suché složky, např. granule nezbytných materiálů na bázi celulosy určených pro úpravu tkanin, lze přimíchat ve formě granulovaného prášku s granulemi sušenými nastříkáním v rotačním mísicím bubnu. Tekuté složky, např. roztoky nezbytných materiálů na bázi celulosy určených pro úpravu tkanin, enzymy, pojiva 40 a vonné látky lze nastříkat na výsledné granule tak, že vznikne dokončený detergentní prostředek. Granulované prostředky podle předkládaného vynálezu také mohou být v „kompaktní formě“, tj. mají relativně vysokou hustotu oproti běžným granulovaným detergentům, tj. 550 až 950 g/l. V takovém případě budou granulované detergentní prostředky podle předkládaného vynálezu obsahovat nižší množství „anorganické soli plnidla“ ve srovnání s běžnými granulovanými deter- 45 genty; typická plnidlová sůl je sůl síranů a chloridů s kovy alkalických zemin, typicky síranem sodným; „kompaktní“ detergenty typicky neobsahují více než 10 % hmotnostních plnidlové soli.

Tekuté detergentní prostředky se připravují smícháním nezbytných a nepovinných složek v požadovaném pořadí, aby vznikly prostředky obsahující složky v požadovaných koncentracích. 50 Tekuté prostředky podle předkládaného vynálezu mohou také být v „kompaktní formě“, v takovém případě budou tekuté detergentní prostředky podle předkládaného vynálezu ve srovnání s běžnými tekutými detergenty obsahovat nižší množství vody. Přidání polymerních nebo oligomerních materiálů na bázi celulosy do tekutého detergentu nebo do jiných vodných

prostředků podle předkládaného vynálezu se provádí jednoduchým vmícháním požadovaných materiálů na bázi celulosy určených pro úpravu tkanin do tekutých roztoků.

F) Způsob praní tkanin

- 5 Předkládaný vynález také poskytuje způsob praní tkanin způsobem, který pomocí polymerních nebo oligomerních materiálů na bázi celulosy používaných v předkládaném vynálezu ovlivní vzhled tekutin. Takový způsob zahrnuje uvedení těchto tkanin do kontaktu s vodným pracím roztokem vzniklým z účinného množství detergentních prostředků podle předkládaného vynálezu nebo z jednotlivých složek takových prostředků. Uvedení tkaniny do kontaktu s pracím roztokem
- 10 se obecně provádí za podmínek míchání, ačkoliv prostředky podle předkládaného vynálezu lze použít i ve vodných roztocích určených pro namáčení tkanin při jejich čištění a úpravě bez míchání. Jak již bylo uvedeno, preferuje se, aby prací roztok měl pH nižší než 10,0, s výhodou pH 9,5 a nejvýhodněji pH 7,5.
- 15 Míchání se s výhodou provádí v pračce určené pro čištění. Po praní pak s výhodou následuje sušení vlhké tkaniny v běžné sušičce šatů. Účinné množství tekutého nebo granulovaného prostředku o vysoké hustotě ve vodném pracím roztoku v pračce je s výhodou 500 až 7000 ppm, výhodněji 1000 až 3000 ppm.

20 G) Úprava tkanin

- Polymerní nebo oligomerní materiály na bázi celulosy popsané v předkládaném vynálezu jako složky pracích detergentních prostředků podle předkládaného vynálezu lze také použít pro úpravu tkanin a textilií bez přítomnosti tenzidové a plnidlové složky detergentních prostředků podle předkládaného vynálezu. Tak se, například, prostředek pro úpravu tkanin obsahující pouze
- 25 samotné materiály určené pro úpravu tkanin na bázi celulosy nebo obsahující vodný roztok materiálů určených pro úpravu tkanin na bázi celulosy přidává během máchání při běžném domácím praní, aby ovlivnil vzhled tkaniny a celistvost tkanin, jak již bylo popsáno.

30 Příklady předkládaného vynálezu

Následující příklady ilustrují prostředky a způsoby podle předkládaného vynálezu, ale neznamenají omezení nebo nějakou jinou definici rámce předkládaného vynálezu.

35 Příklad 1

Příprava testovacího granulovaného detergentního prostředku

- 40 Bylo připraveno několik granulovaných detergentních prostředků obsahujících různé modifikované celulosové polymery. Tyto granulované detergentní prostředky mají všechny následující základní složení:

Tabulka A:

Složka	% hmotnostní
C ₁₂ lineární alkylbenzensulfonát	9,31
C ₁₄ až C ₁₅ alkylether (0,35 EO) sulfát	12,74
Zeolitové plnidlo	27,79
Uhličitan sodný	27,31

PEG 4000	1,60
Dispergátor	2,26
C ₁₂ až C ₁₃ alkoolethoxylát (9 EO)	1,5
Peroxyboritan sodný	1,03
Polymer uvolňující nečistoty	0,41
Enzymy	0,59
Modifikovaný celulosový polymer (s výjimkou "kontroly")	3,0
Vonná látka, zjasňovadlo, činidlo tlumící pění, další minoritní složky, vlhkost, síran	zbytek
	100 %

Příklad 2

Příprava testovacího tekutého detergentního prostředku

5

Bylo připraveno několik tekutých detergentních prostředků obsahujících různé modifikované celulosové polymery. Tyto tekuté detergentní prostředky mají všechny následující základní složení:

10

Tabulka B:

Složka	% hmotnostní
C ₁₂ až C ₁₅ alkylether (2,5) sulfát	38
C ₁₂ glukosamid	6,86
Kyselina citrónová	4,75
C ₁₂ až C ₁₄ mastná kyselina	2,00
Enzymy	1,02
MEA	1,0
Propandiol	0,36
Borax	6,58
Dispergátor	1,48
Toluensulfonát sodný	6,25
Modifikovaný celulosový polymer (s výjimkou "kontroly")	3,0
Vonná látka, zjasňovadlo, činidlo tlumící pění, další minoritní složky, vlhkost, síran	zbytek
	100 %

Příklad 3

15 Syntéza modifikovaných CMC materiálů

Karboxylace celulosy, kterou vzniká CMC je postup, který je odborníkům v dané problematice dobře známý. Aby vznikly modifikované materiály podle předkládaného vynálezu, je třeba během postupu výroby CMC přidat materiál nebo materiály, které se substituuji. Příklad takové-

ho postupu je uveden dále. Stejnou proceduru lze využít i pro další substituční materiály popsané v předkládaném vynálezu, nahrazením hexylchloridu substituentním materiálem nebo materiály, které nás zajímají, například cetylchloridem. Množství materiálu, který by se měl přidat do procesu výroby CMC, aby se dosáhlo požadovaného stupně substituce odborníci v dané problematice na základě následujících příkladů snadno spočítají.

Syntéza hexyletheru CMC

Tento příklad ilustruje přípravu karboxymethylem hydrofobně modifikované karboxymethylcelulosity a je reprezentativní přípravou všech etherových derivátů celulosity podle předkládaného vynálezu.

Celulosa (20 g), hydroxid sodný (10 g), voda (30 g) a ethanol (150 g) byly smíchány ve skleněném reaktoru o objemu 500 ml. Výsledná alkalická celulosa byla míchána po dobu 45 minut při teplotě 25 °C. Pak byla přidána kyselina monochloroctová (15 g) a hexylchlorid (1 g) a teplota byla během hodiny zvýšena na 95 °C a udržována na této hodnotě po dobu 150 minut. Reakce byla ochlazená na teplotu 70 °C a dále pak ochlazená na teplotu 25 °C. Neutralizace se prováděla přidáním dostatečného množství směsi kyselina dusičná / kyselina octová tak, aby výsledné pH suspenze bylo 8 až 9. Suspenze se pak přefiltruje, čímž se získá hexylether CMC.

Příklad 4

Celulosevé polymery použité v testovacích detergentních prostředcích

Reprezentativní modifikované celulošové polymery použité v tekutých a granulovaných detergentních prostředcích popsaných v příkladech 1 a 2 jsou blíže popsány v tabulce C. Obecné parametry polymeru jsou shodné pro všechny polymery, zatímco konkrétní chemická struktura testovaných materiálů je vypsána v tabulce specifických parametrů polymeru.

Tabulka C

Obecné parametry polymeru

Parametry molekuly	Popis
Základní řetězec polymeru	Karboxymethylcelulosa
Stupeň karboxymethylace	$DS_{RC} = 0,3$ až $2,0$, s výhodou $0,5$ až $0,70$
Rozdělení karboxymethylů	Rovnoměrné a náhodné rozdělení karboxymethylů podél základního řetězce
Molekulová hmotnost	Molekulová hmotnost = 5000 až $2\,000\,000$, preferovaná: střední ($250\,000$ g/mol)
Typ modifikace	Etherová modifikace (kromě karboxymethylace), směsný ether celulosity
Stupeň modifikace	$DS_{RM} = 0,001$ až $0,1$

Tabulka D
Specifické parametry polymeru

ID	Polymer	Typ modifikace	Typ chemie
*A	Hexyl CMC	Hexylether	Do procesu výroby CMC přidán chlorhexan
*B	Decyl CMC	Decylether	Do procesu výroby CMC přidán chlordekan
**C	C12 až C13 alkoxy-2-hydroxy-propyl CMC	C12 až C13 alkoxy-2-hydroxy-propylether	Do procesu výroby CMC přidán C12 až C13 alkylglycidylether
*D	Hexadecyl CMC	Hexadecylether	Do procesu výroby CMC přidán chlorhexadekan
*E	Chloridová sůl 3-trimethylamonium-2-hydroxy-propyletheru CMC	Chloridová sůl 3-trimethylamonium-2-hydroxy-propyletheru	Do procesu výroby CMC přidán 2,3-epoxypropyl-trimethylamonium-chlorid
*F	$[-(C(O)-CH(C_{16}H_{33})-C(O)CH_2(C_{16}H_{33}))]$ ester CMC nebo 1,3-dioxo-2-hexadecyloktadecylester CMC		Do procesu výroby CMC přidán cetylketenový dimer

- 5 CMC = karboxymethylcelulosa
 * Vyrobeno firmou Metsa Specialty Chemicals
 ** Vyrobeno firmou Akzo
 *** DS_{RH} pro tyto materiály bylo 0,001 až 0,1

10

Příklad 5

Celkový vzhled

- 15 Při testu celkového vzhledu se tkaniny vypraly za použití různých testovaných prostředků obsahujících buď žádný celulosový polymer (kontrola) nebo jeden z polymerů definovaných v tabulkách C a D. Tkaniny se vyperou a po deseti cyklech je pak porovnávají tři posuzovatelé, kteří hodnotí celkový vzhled vypraných tkanin. Je na rozhodnutí posuzovatelů jak co hodnotit, pokud neměli konkrétní pokyny pro hodnocení některé vlastnosti, jako je barva, vznik kuliček, roztřepení, atd. Všechny testy byly prováděny za stejných podmínek, které byly pečlivě kontrolovány.
- 20 Příklady kontrolovaných podmínek jsou: doba praní, teplota a tvrdost prací vody, otáčky pračky, doba máchání, teplota a tvrdost máchací vody, otáčky pračky, doba máchání, teplota a tvrdost máchací vody, doba sušení a teplota sušení, obsah vytěsněných vláken a hmotnost.

- 25 V testu celkového vzhledu byly vizuální preference posuzovatele vyjádřeny pomocí Scheffovy stupnice.

To jest: 0 = Žádný rozdíl
 1 = Myslím, že tento je lepší (nejistě).

- 2 = Vím, že tento je o něco lepší.
 3 = Vím, že tento je o hodně lepší.
 4 = Vím, že tento je celkově mnohem lepší.

5 Pro test celkového vzhledu byly podmínky praní následující:

Typ pračky:	Kenmore (obsah 77,2 l)
Doba praní:	12 minut
Teplota praní:	32,2 °C
10 Tvrdost prací vody:	85,64 mg na litr
Otáčky pračky:	normální
Doba máchání:	2 minuty
Teplota máchání:	15,6 °C
Tvrdost máchací vody:	85,64 mg na litr
15 Obsah tkanin v prací dávce:	Různé barevné a bílé oděvy a tkaniny
Hmotnost prací dávky:	2,5 kg

Výsledky testu celkového vzhledu jsou uvedeny v tabulce E.

20

Tabulka E

Výsledky testu celkového vzhledu

ID granulovaného testovaného prostředku	Testovaný polymer	Celkový stupeň vzhledu
Kontrola	Žádný	0
A	Hexylether karboxymethylcelulosity	1,8
B	Decylether karboxymethylcelulosity	1,8
C	C12 až C13 alkoxy-2-hydroxypropyl-ether karboxymethylcelulosity	1,8
D	Hexadecylether karboxymethylcelulosity	2,0
E	Chloridová sůl 3-trimethylamonium-2-hydroxypropyletheru karboxymethylcelulosity	1,0
F	$[-(C(O)-CH(C_{16}H_{33})-C(O)CH_2(C_{16}H_{33}))]$ ester karboxymethylcelulosity	1,5

25 Příklad 6

Snížení vzniku kuliček

V testu snížení vzniku kuliček se tkaniny vyperou pomocí různých testovaných prostředků obsahujících celulosové polymery definované v nároku 4 a porovnají se s kontrolními tkaninami vypranými ve stejných detergentních prostředcích neobsahujících, které neobsahovaly žádné celulosové polymery. Podmínky praní byly ve všech případech stejné a byly to podmínky popsané v příkladu 5. Takto vyprané tkaniny pak byly hodnoceny z hlediska snížení množství kuliček pomocí počítačově řízeného analytického systému určeného pro zjišťování kuliček na tkanině, který používá obrazovou analýzu, aby změřil množství kuliček na testovaných oděvech a tkaninách. Snížení množství kuliček se vypočte:

$$\text{Snížení množství kuliček [\%]} = \{[\text{počet kuliček (kontrola)} - \text{počet kuliček (polymer)}] / \text{počet kuliček (kontrola)}\} \times 100 [\%]$$

Průměrná % výsledků testu snížení množství kuliček jsou uvedena v tabulce F.

5 Tabulka F
Výsledky snížení množství kuliček – granule

ID granulované- ho testované- ho prostředku	Testovaný polymer	Snížení kuliček/ roztře- pení [%]
Kontrola	Žádný	0
A	Hexylether karboxymethylcelulosity	38
D	Hexadecylether karboxymethylcelulosity	31
E	Chloridová sůl 3-trimethylamonium-2- -hydroxypropyletheru karboxymethyl- celulosity	27
F	$[-(C(O)-CH(C_{16}H_{33})-C(O)CH_2(C_{16}H_{33}))]$ ester karboxymethylcelulosity	25

Průmyslová využitelnost

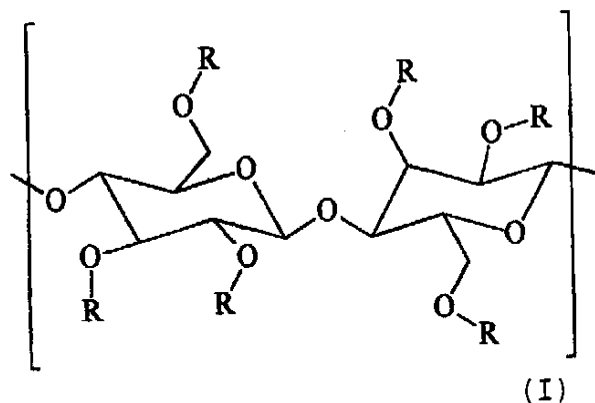
10 Prostředky podle předkládaného vynálezu jsou vhodné pro výrobu pracích detergentních prostředků s polymery na bázi celulosity kladně ovlivňujících vzhled a celistvost tkanin a textilií, které se v nich vyperou.

PATENTOVÉ NÁROKY

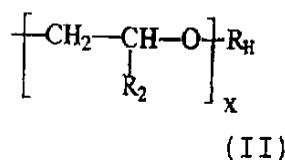
20 1. Detergentní prostředek pro praní prádla, vyznačující se tím, že obsahuje:

a) 1 až 80 % hmotnostních tenzidů vybraných ze skupiny sestávající z neionogenních, aniontových, kationtových, amfoterních, zwitteriontových tenzidů nebo jejich směsí a

25 b) 0,1 až 5,0 % hmotnostních směsí polymerů nebo oligomerů na bázi celulosity majících střední molární hmotnost 5000 až 2 000 000 obecného vzorce I:

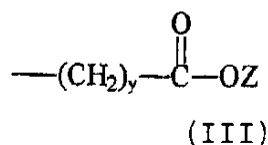


kde každé R je vybráno ze skupiny sestávající z R_2 , R_c nebo skupiny obecného vzorce II



kde R_2 je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z H, C_1 až C_4 alkylu

– každé R_c je skupina obecného vzorce III:



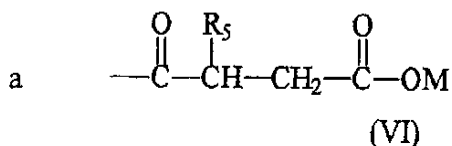
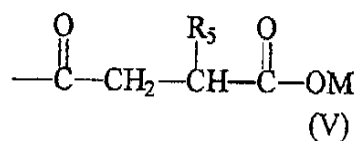
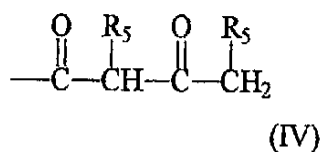
5

kde každé Z je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z M, R_2 , R_c a R_H ,

– každé R_H je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z C_5 až C_{20} alkylu, C_5 až C_7 cykloalkylu, C_7 až C_{20} alkylarylu, C_7 až C_{20} arylalkylu, substituovaného alkylu, hydroxyalkylu, C_1 až C_{20} alkoxy-2-hydroxyalkylu, C_7 až C_{20} alkylaryloxy-2-hydroxyalkylu, $(\text{R}_4)_2\text{N}$ -alkylu, $(\text{R}_4)_2\text{N}$ -2-hydroxyalkylu,

10

$(\text{R}_4)_3\text{N}$ -alkylu, $(\text{R}_4)_3\text{N}$ -2-hydroxyalkylu, C_6 až C_{12} aryloxy-2-hydroxyalkylu a skupin obecných vzorců IV, V a VI:



15

– každé R_4 je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z H, C_1 až C_{20} alkylu, C_5 až C_7 cykloalkylu, C_7 až C_{20} alkylarylu, C_7 až C_{20} arylalkylu, aminoalkylu, alkylaminoalkylu, dialkylaminoalkylu, piperidinoalkylu, morfolinoalkylu, cykloalkylaminoalkylu a hydroxyalkylu;

20 – každé R_5 je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z H, C_1 až C_{20} alkylu, C_5 až C_7 cykloalkylu, C_7 až C_{20} alkylarylu, C_7 až C_{20} arylalkylu, substituovaného alkylu, hydroxyalkylu, $(\text{R}_4)_2\text{N}$ -alkylu a $(\text{R}_4)_3\text{N}$ -alkylu;

kde

25 M je vhodný kation vybraný ze skupiny sestávající z Na, K, $\frac{1}{2}$ Ca a $\frac{1}{2}$ Mg;

každé x je 0 až 5;

každé y je 1 až 5; a

za předpokladu, že

30

– stupeň substituce skupiny R_H je 0,001 až 0,01, výhodněji 0,005 až 0,05 a nejvýhodněji 0,01 až 0,05;

– stupeň substituce skupiny R_c , kde Z je H nebo M, je 0,2 až 2,0, výhodněji 0,3 až 1,0 a nejvýhodněji 0,4 až 0,7;

35

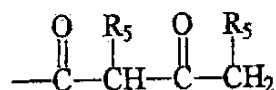
- pokud jakékoliv R_H nese kladný náboj, pak je tento náboj vyrovnán vhodným aniontem; a
- dvě R_4 na stejném dusíku mohou tvořit cyklickou strukturu vybranou ze skupiny sestávající z piperidinu a morfolinu.

5

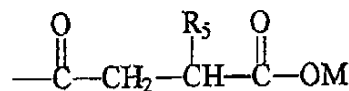
2. Detergentní prostředek podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že každé R_H je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z C_5 až C_{20} alkylu, C_5 až C_7 cykloalkylu, C_7 až C_{20} alkylarylu, C_7 až C_{20} arylalkylu, substituovaného alkylu, hydroxyalkylu, C_1 až C_{20} alkoxy-2-hydroxyalkylu, C_7 až C_{20} alkylaryloxy-2-hydroxyalkylu, $(R_4)_2N$ -alkylu, $(R_4)_2N$ -2-hydroxyalkylu, $(R_4)_3N$ -alkylu, $(R_4)_3N$ -2-hydroxyalkylu a C_6 až C_{12} aryloxy-2-hydroxyalkylu.

10

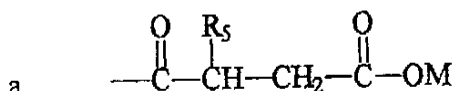
3. Detergentní prostředek podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že každé R_H je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající ze skupin obecných vzorců IV, V a VI:



(IV)



(V)



(VI)

15

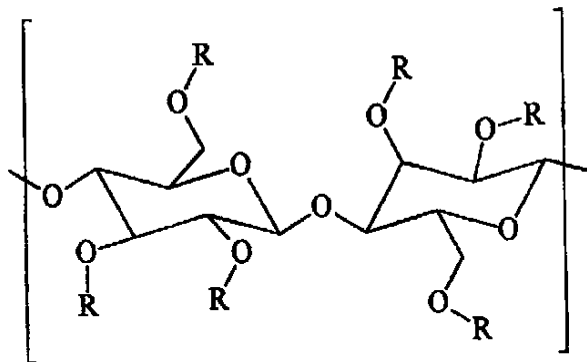
4. Detergentní prostředek podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že polymer nebo oligomer na bázi celulosy má střední molekulovou hmotnost 10 000 až 1 000 000.

5. Prací aditivní prostředek, **vyznačující se tím**, že obsahuje:

20

a) 1 až 80 % hmotnostních vody a

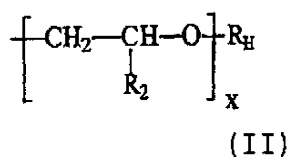
b) 0,1 až 80,0 % hmotnostních směsi polymerů nebo oligomerů na bázi celulosy majících střední molární hmotnost 5000 až 2 000 000 obecného vzorce I:



(I)

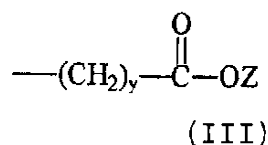
25

kde každé R je vybráno ze skupiny sestávající z R_2 , R_c nebo skupiny obecného vzorce II

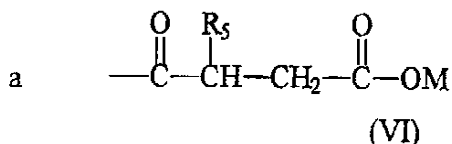
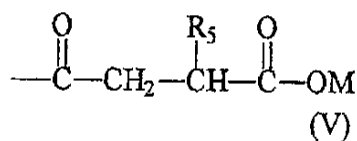
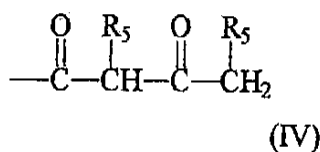


kde:

- každé R_2 je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z H, C_1 až C_4 alkylu
- každé R_c je



- 5 kde každé Z je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z M, R_2 , R_c a R_H ,
- každé R_H je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z C_5 až C_{20} alkylu, C_5 až C_7 cykloalkylu, C_7 až C_{20} alkylarylu, C_7 až C_{20} arylalkylu, substituovaného alkylu, hydroxyalkylu, C_1 až C_{20} alkoxy-2-hydroxyalkylu, C_7 až C_{20} alkylaryloxy-2-hydroxyalkylu, $(R_4)_2\text{N}$ -alkylu, $(R_4)_2\text{N}$ -2-hydroxyalkylu, $(R_4)_3\text{N}$ -alkylu, $(R_4)_3\text{N}$ -2-hydroxyalkylu, C_6 až C_{12} aryloxy-2-hydroxyalkylu a skupin obecných vzorců IV, V a VI:



- každé R_4 je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z H, C_1 až C_{20} alkylu, C_5 až C_7 cykloalkylu, C_7 až C_{20} alkylarylu, C_7 až C_{20} arylalkylu, aminoalkylu, alkylaminoalkylu, dialkylaminoalkylu, piperidinoalkylu, morfolinoalkylu, cykloalkylaminoalkylu a hydroxyalkylu;
- každé R_5 je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z H, C_1 až C_{20} alkylu, C_5 až C_7 cykloalkylu, C_7 až C_{20} alkylarylu, C_7 až C_{20} arylalkylu, substituovaného alkylu, hydroxyalkylu, $(R_4)_2\text{N}$ -alkylu a $(R_4)_3\text{N}$ -alkylu;

20 kde

M je vhodný kation vybraný ze skupiny sestávající z Na, K, $\frac{1}{2}$ Ca a $\frac{1}{2}$ Mg;

každé x je 0 až 5;

každé y je 1 až 5; a

25 za předpokladu, že

– stupeň substituce skupiny R_H je 0,001 až 0,1, výhodněji 0,005 až 0,05 a nejvýhodněji 0,01 až 0,05;

30 – stupeň substituce skupiny R_c , kde Z je H nebo M, je 0,2 až 2,0, výhodněji 0,3 až 1,0 a nejvýhodněji 0,4 až 0,7;

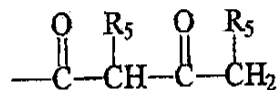
– pokud jakékoliv R_H nese kladný náboj, pak je tento náboj vyrovnán vhodným aniontem; a

35 – dvě R_4 na stejném dusíku dohromady tvoří cyklickou strukturu vybranou ze skupiny sestávající z piperidinu a morfolinu.

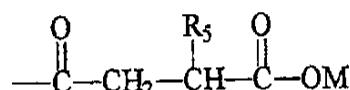
6. Prací aditivní prostředek podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že každé R_H je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z C_5 až C_{20} alkylu, C_5 až C_7 cykloalkylu, C_7 až C_{20} alkyl-

arylu, C_7 až C_{20} arylalkylu, substituovaného alkylu, hydroxyalkylu, C_1 až C_{20} alkoxy-2-hydroxy-alkylu, C_7 až C_{20} alkylaryloxy-2-hydroxyalkylu, $(R_4)_2N$ -alkylu, $(R_4)_2N$ -2-hydroxyalkylu, $(R_4)_3N$ -alkylu, $(R_4)_3N$ -2-hydroxyalkylu a C_6 až C_{12} aryloxy-2-hydroxyalkylu.

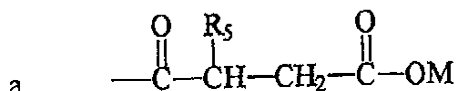
- 5 7. Prací aditivní prostředek podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že každé R_H je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající ze skupin obecných vzorců IV, V a VI:



(IV)



(V)



(VI)

8. Prací aditivní prostředek podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že polymer nebo oligomer na bázi celulosy má střední molekulovou hmotnost 10 000 až 1 000 000.

10

 Konec dokumentu

15