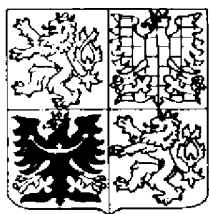


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 25.09.91
(32) 25.09.91, 28.09.90, 11.07.91, 06.09.91
(31) 91US/9106980, 90/589760, 91/730375, 91/755894
(33) WO, US, US, US
(40) 13 04 94

(21) 432-93

(13) A3

5(51)

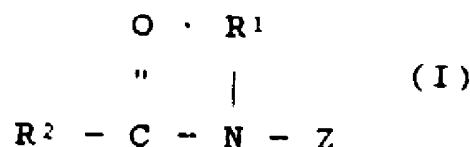
C 11 D 1/835
C 11 D 1/52
C 11 D 3/32

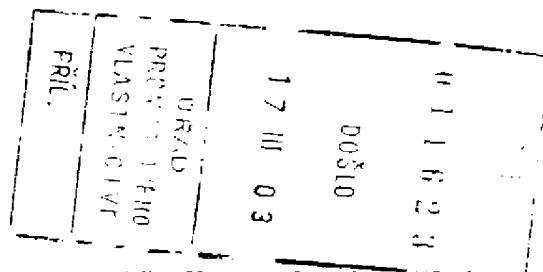
(71) The Procter and Gamble Company, Cincinnati, Ohio, US;

(72) Collins Jerome Howard, Cincinnati, Ohio, US;
Murch Bruce Prentiss, Cincinnati, Ohio, US;

(54) **Způsob zlepšování schopnosti čistícího
prostředku obsahujícího jedno nebo několik
neiontových detergenčních povrchově aktivních
činidel a případných detergenčních pomocných
činidel odstraňovat**

(57) Neiontový povrchově aktivní systém obsahující alespoň jeden polyhydroxyamid mastné kyseliny obecného vzorce (I), kde znamená R^1 H, C₁₋₄ uhlovodíkovou skupinu, 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl nebo jejich směs, R^2 C₅₋₃₁ uhlovodíkovou skupinu a polyhydroxyuhlovodíkovou skupinu s lineárním uhlovodíkovým řetězcem s alespoň 3 OH, přímo vázanými na řetězec nebo její alkoxylovaný derivát a alespoň jedno přídavné neiontové povrchově aktivní činidlo, za hmotnostního poměru polyhydroxyamidu mastné kyseliny k přídavnému neiontovému povrchově aktivnímu činidlu 1:5 až 5:1, zlepšuje výrazně schopnost čistícího prostředku obsahujícího jedno nebo několik neiontových detergenčních povrchově aktivních činidel a přídavných detergenčních pomocných činidel, odstraňovat tukové a olejové skvrny na textilních substrátech nebo na tvrdém povrchu.





Způsob zlepšování schopnosti čisticího prostředku obsahujícího jedno nebo několik neiontových detergentních povrchově aktivních činidel a případných detergentních pomocných činidel, odstraňovat tukové a olejové skvrny

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu zlepšování schopnosti čisticího prostředku obsahujícího jedno nebo několik neiontových detergentních povrchově aktivních činidel a případných detergentních pomocných činidel, odstraňovat tukové a olejové skvrny

Dosavadní stav techniky

Běžné prací prostředky se mohou formulovat nejrozličnějším způsobem pro řešení jednotlivých problémů praní. Například takové prací prostředky mohou obsahovat přísady ("builders"), opticky zjasňující činidla a dispergační činidla k řešení různých problémů praní. Kromě toho spotřebitelé potřebují prací prostředky, které mají nejširší spektrum schopnosti odstraňovat různé skvrny a různou špinu. Výrobci pracích prostředků plní spotřebitelské požadavky a formulují prací prostředky, které obsahují směsi povrchově aktivních činidel se širokou působností při čištění.

Jedním ze zvláštních problémů spotřebitelů, na který se výrobci pracích prostředků soustřeďují, je odstraňování svízelných tukovo olejovitých skvrn, jako jsou například osobní nečistota a skvrny od potravin. Včleňování neiontových povrchově aktivních činidel do pracích prostředků zvyšuje účinnost takových pracích prostředků se zřetelem na tukové a olejovité skvrny avšak pouze za vymezených podmínek praní.

Vynález se týká aniontového povrchově aktivního systému, který zahrnuje jeden nebo několik polyhydroxyamidů mastných kyselin a jedno nebo několik přídavných neiontových povrchově aktivních činidel. Vynález se také týká pracích prostředků, které obsahují tyto nové neiontové povrchově aktivní systémy. Pokud prací prostředky obsahují takovou složku podle vynálezu, zlepšují ani-

antova povrchově aktivní systémy podle vynálezu neočekavitelně účinnost pracích prostředků se zřetelem na mastné a pěnové skvrny za širokých podmínek praní.

Dosavadní stav techniky

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

N-acyl, N-methylglukamidy například popsali J.W. Goodby, M. A. Marcus, E. Chin a P.L. Finn v "The Thermotropic Liquid-Crystalline Properties of Some Straight Chain Carbohydrate Amphiphiles" (Thermotropní kapalinokrystalické vlastnosti některých uhlhydrátových amfifilů s přímým řetězcem), Liquid Crystals, 1988, svazek 3, číslo 11, str. 1569 až 1581, a A. Muller-Fahrnow, V. Zabel, M. Steifa a R. Hilgenfeld v "Molecular and Crystal Structure of a Nonionic Detergent: Nonanoyl-N-methylglucamide" (Molekulární a krystalová struktura neiontových čistících prostředků: Nonanoyl-N-methylglukamid), J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1986, str. 1573 až 1574. Použití N-alkylpolyhydroxyamidových povrchově aktivních činidel se nejnověji věnuje velká pozornost pro použití v biochemii, například při disociaci biologických membrán (například časopisový článek: J.E.K. Hildreth "N-D-Glucosyl-N-methyl-alkanamide Compounds, a New Class of Non-Ionic Detergents For Membrane Biochemistry" N-D-Gluko-N-methylalkanamidové sloučeniny, nová třída neiontových detergentů pro biochemii membrán, Biochem. J. 1982, svazek 207, str. 363 až 366.

Použití N-alkylglukamidů v čistících prostředcích je již také popsáno. Americký patentový spis číslo 2 965 576 (E.R. Wilson, 20. prosince 1960) a britská přihláška vynálezu číslo 809060, zveřejněná 18. února 1959 (Thomas Hedley & Co. Ltd.), popisují čistící prostředky, obsahující aniontová povrchově aktivní činidla a určitá amidická povrchově aktivní činidla, která mohou obsahovat N-methylglukamid, přidávané jakožto činidlo podporující pěnění při nízké teplotě. Tyto sloučeniny obsahují N-acylovou skupinu vysoce mastné kyseliny s přímým řetězcem s 12 až 14 atomy uhlíku. Tyto prostředky mohou obsahovat také pomocné přísady, např.

ke jsou fosfáty alkalických kovů, silikáty alkalických kovů, sulfáty a karbonáty. Obecně se také uvádí, že prostředky mohou obsahovat přídavné složky k dodánížadovaných vlastností prostředku, jako jsou například fluorescenční barviva, bělící činidla a parfemy.

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

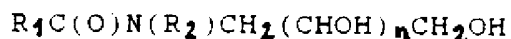
Mezinárodní přihláška vynálezu PCT WO 83/04412, zveřejněná 22. prosince 1983 (J. Hildreth) se týká amfifilních sloučenin obsahujících polyhydroxylalifatické skupiny, přičemž se uvádí, že jsou užitečné pro nejrůznější účely, včetně použití jakožto povrchově aktivních sloučenin v kosmetice, ve farmaceutických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

Evropská přihláška vynálezu číslo O 285768, zveřejněná 12. října 1988 (H. Kekkenberg a kol.) se týká použití N-polyhydroxyalkylamidu mastné kyseliny jakožto zahušťovadel ve vodných čistících systémech. Zahrnuty jsou amidy obecného vzorce $R_1C(O)N(X)R_2$ kde znamená R_1 alkylovou skupinu s 1 až 17 atomy uhlíku (s výhodou se 7 až 17 atomy uhlíku); R_2 atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku (s výhodou s 1 až 6 atomy uhlíku) nebo alkylenoxidovou skupinu a X polyhydroxyalkylovou skupinu se 4 až 7 atomy uhlíku, například N-methylglukamid mastné kyseliny kokosového oleje. Zahušťovací vlastnosti amidu se označují jako zhušťovací vlastnosti v kapalných povrchově aktivních systémech, které

obsahují parafinsulfonáty, jakkoliv různé systémy povrchově aktivních činidel mohou obsahovat jiná aniontová povrchově aktivní činidla, jako jsou alkylarylsulfonáty, olefinové sulfonáty, soli přilcesteru sulfojantarové kyseliny a ethersulfonáty mastného alkoholu a neiontová povrchově aktivní činidla, jako jsou polyglykoether mastného alkoholu, alkylfenoxypolyglykoether, polyglykoester mastné kyseliny, polypropylenoxidové - polyethylenoxidové směsné polymery. Příkladně se uvádějí šamponové prostředky na bázi systému parafinsulfonát/N-methylglukamid kokosové mastné kyseliny/neiontové povrchově aktivní činidlo. Kromě zahušťovacího působení se uvádí, že N-polyhydroxyalkylamidy mastné kyseliny přispívají k lepšímu snášení prostředku pokožkou.

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

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



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

Americký patentový spis číslo 3 654166 (H.W. Eckert a kol., 4. dubna 1972) popisuje čisticí prostředky obsahující alespoň jedno povrchově aktivní činidlo ze souboru zahrnujícího aniontová, kationtová a neiontová povrchově aktivní činidla a jako textilií zvládnovací prostředek N-acylpolyhydroxyalkylaminu obecného vzorce $R_1C(O)N(R_2)CH_2(CHOH)_nCH_2OH$, kde znamená R_1 alkylovou skupinu s 10 až 22 atomy uhlíku, R_2 alkylovou skupinu s 7 až 11

atomy uhlíku a R_1 a R_2 obsahují celkem 22 až 39 atomů uhlíku a 2 polyhydroxyalkylovou skupinu, která může být obecného vzorce $-CH(CHOH)_mCH_2OH$ kde znamená m 3 nebo 4.

Americký patentový spis číslo 4 021539 (H. Möller a kol., 3 května 1977) se týká kosmetických prostředků pro péči o pleť, obsahujících N-polyhydroxyalkylaminy, které zahrnují sloučeniny obecného vzorce $R_1N(R)CH(CHOH)_mR_2$ kde znamená R_1 atom vodíku, nižší alkylovou skupinu, hydroxynížší alkylovou skupinu nebo aminoalkylovou skupinou, jakož i také heterocyklickou aminoalkylovou skupinu, R_2 má stejný význam jako R_1 , nemůže však znamenat atom vodíku a R_2 znamená skupinu CH_2OH nebo $COOH$.

Francouzský patentový spis číslo 1 360018 (26. dubna 1963) (Commercial Solvents Corporation) se týká roztoku formaldehydu, stabilizovaných proti polymeraci přísadou amidů obecného vzorce $RC(O)N(R_1)G$, kde znamená R skupinu karboxylové kyseliny s alespoň 7 atomy uhlíku a G glycitolovou skupinu s alespoň 5 atomy uhlíku.

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

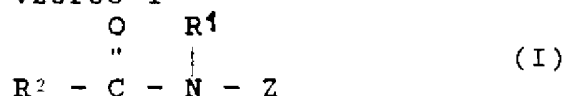
Britský patentový spis číslo 745036 (Atlas Powder Company, zveřejněný 15. února 1956) se týká heterocyklických amidů a jejich karboxylických esterů, použitelných například jakožto chemických meziproduktů emulgátorů, smáčedel a dispergačních činidel, detergentů a textilních zvláčňovačů. Tyto sloučeniny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

Americký patentový spis číslo 3 312627 (D.T. Hooker, 4. dubna 1967) se týká pevných toaletních tyčinek, které jsou prakticky prostě aniontových detergentů a alkalických sůdek (builders) a které obsahují lithiová mýdla určitých mastných kyselin, neiontová povrchově aktivní činidla ze souboru zahrnujícího například propylenoxid-ethylen-diamin-ethylenoxidové kondenzáty propyleno-

xid-propylenglykol ethylenoxidové kondenzáty a polymerovaný ethylenglykol a rovněž obsahují neiontovou pěnicí složku, která může obsahovat polyhydroxyamid obecného vzorce $RC(O)NR^1(R^2)$, kde $RC(O)$ obsahuje přibližně 10 až přibližně 14 atomů uhlíku a R^1 a R^2 znamená vždy atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, přičemž tyto alkylové skupiny mají souhrnný počet atomů uhlíku 2 až přibližně 7 a celkový počet substituentů hydroxylových skupin 2 až přibližně 6. V podstatě podobný je předmět vynálezu amerického patentového spisu číslo 3 312626 (D.T. Hooker, 4. dubna 1967). Použití neiontových povrchově aktivních činidel v čistících prostředcích je o sobě známé. Americký patentový spis číslo 3 653166 (Eckert a kol., 4. dubna 1972) popisuje čistící prostředek, který obsahuje povrchově aktivní činidlo, volené ze souboru zahrnujícího aniontová, obojetná a neiontová povrchově aktivní činidla a N-alkyl-N-acyl-N-polyhydroxyalkylovou sloučeninu.

Podstata vynálezu

Podstata způsobu zlepšování schopnosti čistícího prostředku, obsahujícího jedno nebo několik neiontových detergentních povrchově aktivních činidel a případných detergentních pomocných činidel, odstraňovat tukové a olejové skvrny, spočívá podle vynálezu v tom, že se do čistícího prostředku včleňuje neiontový povrchově aktivní systém, obsahující (a) jeden nebo několik polyhydroxyamidů mastné kyseliny obecného vzorce I



kde znamená R^1 atom vodíku, uhlovodíkovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, 2-hydroxyethylovou skupinu, 2-hydroxypropylovou skupinu nebo jejich směs, R^2 uhlovodíkovou skupinu s 5 až 31 atomy uhlíku a Z polyhydroxyuhlovodíkovou skupinu s lineárním uhlovodíkovým řetězcem s alespoň třemi hydroxylovými skupinami, přímo vázanými na řetězec, s výhodou N-methylglukamidovou skupinu s 11 až 17 atomy uhlíku, N-methylmaltamidovou skupinu s 11 až 17 atomy uhlíku nebo směs glukamidové a maltamidové skupiny nebo jejich směs nebo jejich alkoxylovaný derivát a (b) alespoň jedno nebo několik přídatných neiontových povrchově aktivních činidel, přičemž hmotnostní poměr polyhydroxyamidu mastné kyseliny (a)

k přidavnému neiontovému povrchově aktivnímu činidlu (b) je přibližně 1 : 5 až přibližně 5 : 1.

Vynález se také týká pracího prostředku, který obsahuje shora charakterizovaný neiontový povrchově aktivní systém. Pokud je takový neiontový povrchově aktivní systém včleněn do pracího prostředku, vykazuje podle vynálezu neočekávatelně zlepšenou účinnost při odstraňování tukových a olejových skvrn v širokém oboru podmínek prání.

Vynález se také týká způsobu zlepšeného odstraňování skvrn použitím pracího prostředku, který obsahuje neiontový povrchově aktivní systém podle vynálezu.

Neiontový povrchově aktivní systém podle vynálezu obsahuje jeden nebo několik polyhydroxyamidů mastných kyselin a jedno nebo několik přidavných neiontových povrchově aktivních činidel. V tomto neiontovém povrchově aktivním systému je hmotnostní poměr polyhydroxyamidu mastné kyseliny k přidavnému neiontovému povrchově aktivnímu činidlu přibližně 1 : 5 až přibližně 5 : 1, s výhodou přibližně 1 : 3 až přibližně 3 : 1 a především přibližně 1 : 1,5 až přibližně 1,5 : 1.

Polyhydroxyamid mastné kyseliny

Polyhydroxyamid mastné kyseliny jakožto povrchově aktivní složka systému podle vynálezu má obecný vzorec I



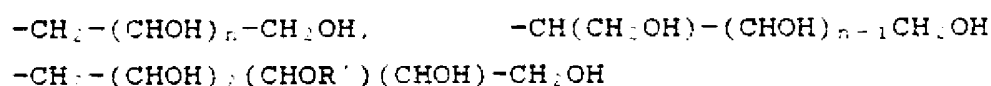
kde znamená

- R¹ atom vodíku, uhlovodíkovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, 2-hydroxyethylovou skupinu, 2-hydroxypropylovou skupinu nebo jejich směs, s výhodou alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, zvláště alkylovou skupinu s 1 až 2 atomy uhlíku s především alkylovou skupinu s 1 atomem uhlíku (tedy methylovou skupinu).
- R² uhlovodíkovou skupinu s 5 až 31 atomy uhlíku s výhodou alkylovou nebo alkenylovou skupinu s primým řetězcem se 7 až

1. atomy uhlíku, zvláště alkylovou nebo alkenylovou skupinu s přímým řetězcem s 9 až 17 atomy uhlíku a především alkylovou nebo alkenylovou skupinu s přímým řetězcem s 11 až 17 atomy uhlíku nebo jejich směr

Z polyhydroxyuhlovodíkovou skupinu s lineárním uh. ořadkovým řetězcem s alespoň třemi hydroxylovými skupinami, přímo vazanými na řetězec nebo její alkylovany (s výhodou ethoxylovany nebo propoxylovany) derivát.

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



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



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

R-CO-N- může znamenat například kokamid, stearamid, oleamid, lauramid, myristamid, kaprikamid, palmitamid, amid kyseliny olej.

Symbol Z může znamenat například skupinu 1-deoxyglucitylovou, 2-deoxyfrukcitylovou, 1-deoxymaltitylovou, 2-deoxylaktitylovou, 1-deoxygalaktitylovou, 1-deoxymannitylovou nebo 1-deoxymaltotriitylovou.

Nejvýhodnějšími jsou polyhydroxyamidy mastných kyselin obecného vzorce



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

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

Podle jednoho způsobu přípravy N-alkyl nebo N-hydroxyalkyl N-deoxyglycitylamidů mastné kyseliny, kde je glycitylová složka odvozená od glukózy a N-alkylovou nebo N-hydroxyalkylovou skupinou je skupina N-methylová, N-ethylová, N-propylová, N-butylová, N-hydroxyethylová nebo N-hydroxypropylová, se produkt připravuje reakcí N-alkylglukaminu nebo N-hydroxyalkylglukaminu s esterem mastné kyseliny, voleným ze souboru zahrnujícího methylestery mastné kyseliny, ethylestery mastné kyseliny a triglyceridy mastné kyseliny, v přítomnosti katalyzátoru voleného ze souboru zahrnujícího trilithiumfosfát, trinatriumfosfát, trikaliumfosfát, tetranatriumpyrofosfát, pentakaliumtripolyfosfát, hydroxid lithný, hydroxid sodný, hydroxid draselný, hydroxid vápenatý, uhličitán vápenatý, uhličitán sodný, uhličitán draselný, dinatriumtartrát, dikaliumtartrát, natriumkaliumtartrát, trinatriumcitrát, trikaliumcitrát, zásaditý natriumsilikát, zásaditý kaliumsilikát, zásaditý natriumaluminumsilikát a zásaditý kaliumaluminumsilikát a jejich směsí. Množství katalyzátoru s výhodou odpovídá přibližně

0,5 % molovým až přibližně 50 % molovým, s výhodou přibližně 1,0 % molovým až přibližně 10 % molovým, vztaženo na N-alkylglukamin nebo N-hydroxyalkylglukamin na molové bázi. Reakce se s výhodou provádí při teplotě přibližně 138 až 170 °C, zpravidla po dobu 20 až 90 minut. Pokud se použije triglyceridu v reakční směsi jakožto zdroje esteru tuku, může se reakce také s výhodou provádět za použití hmotnostně přibližně 1 až přibližně 10 % činidla pro přenos fáze, vztaženo na hmotnost reakční směsi jako celku, voleného ze souboru zahrnujícího jako povrchové aktivní činidla nasycené mastné alkoholpolyethoxyláty, alkylpolyglukosidy, lineární glykamid a jejich směsi.

S výhodou se způsob provádí tak, že

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

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

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

Připomíná se, že vedle polyhydroxyamidu mastných kyselin obecného vzorce I se způsobem pro jejich výrobu také připravuje nebo zatekavých vedlejších produktů. Tyto jsou esteramidy a cyklické polyhydroxyamidy mastné kyseliny. Koncentrace těchto vedlejších produktů se není v závislosti na volených reakčních podmínkách

kach a na podmínkách reakce. S výhodou se polyhydroxyamid mastné kyseliny, vnášený do čistícího prostředku, připravuje v takové formě směsi obsahující polyhydroxyamid mastné kyseliny, aby obsahoval méně než hmotnostně přibližně 10 % a s výhodou méně než přibližně 4 % cyklického polyhydroxyamidu mastné kyseliny. Shora popsany výhodný způsob přípravy má tu přednost, že poskytuje spíše nízké množství vedlejších produktů, včetně takového cyklického amidového vedlejšího produktu.

Neiontová povrchově aktivní činidla

Neiontové povrchově aktivní systémy podle vynálezu zahrnují kromě polyhydroxyamidu mastné kyseliny jedno nebo několik neiontových povrchově aktivních činidel, dále popsanych. Tato neiontová povrchově aktivní činidla se zde označují jakožto "přídavná neiontová povrchově aktivní činidla". Neiontové povrchově aktivní systémy podle vynálezu však mohou také obsahovat jiná než tato přídavná aniontová povrchově aktivní činidla. Tyto případné jiné neiontové sloučeniny se zde označují jakožto "případná neiontová činidla". Bez záměru omezovat vynález na nějakou teorii má se zato, že v případě včlenění takových případných neiontových činidel do neiontových povrchově aktivních systémů podle vynálezu, nevykazují neočekavatelně zlepšení odstraňování skvrn, jak bylo shora uvedeno.

Polyethylenoxidové, polypropylenoxidové a polybutylenoxidové kondenzáty alkylfenolů jsou vhodnými přídavnými neiontovými povrchově aktivními činidly neiontového povrchově aktivního systému podle vynálezu, přičemž polyethylenoxidové kondenzáty jsou výhodné. Tyto sloučeniny zahrnují kondenzační produkty alkylfenolů, jejichž alkylový podíl obsahuje 6 až 14 s výhodou 8 až 14 atomů uhlíku v řetězci přímé nebo rozvětvené konfigurace s ethylenoxidem. Podle výhodného provedení je ethylenoxid obsažen v množství přibližně 5 až přibližně 25 mol. s výhodou 8 až 15 mol. ethylenoxidu na mol alkylfenolu. Obchodně dostupné neiontové povrchově aktivní látky tohoto typu jsou například Igepal® CO-630 společnosti GAF Corporation a Triton® X-45, X-114, X-100 a X-102 vždy produkty společnosti Rohm & Haas Company. Tato povrchově

aktivní činidla jsou běžně označovana jakožto alkylenolalkoxyláty (například alkylfenoletoxyláty).

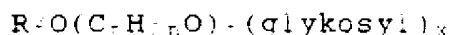
Kondenzační produkty primárních a sekundárních alifatických alkoholů s přibližně 1 až 25 moly ethylenoxidu jsou vhodné jakožto přídavná povrchově aktivní činidla neiontového povrchově aktivního systému podle vynálezu. Alkylový řetězec alifatického alkoholu může být buď přímý nebo rozvětvený, primární nebo sekundární a obecně obsahuje 8 až 22 atomů uhlíku. Obzvláště výhodnými jsou kondenzační produkty alkoholu s alkylovými skupinami s přibližně 8 až přibližně 20 atomy uhlíku, zvláště s přibližně 10 až přibližně 18 atomy uhlíku s přibližně 2 až přibližně 10 moly ethylenoxidu na mol alkoholu. Jakožto příklady obchodně dostupných neiontových povrchově aktivních činidel tohoto typu se uvádějí Tergitol™ 15-S-9 (kondenzační produkt lineárního alkoholu s 11 až 15 atomy uhlíku s 9 moly ethylenoxidu), Tergitol™ 24-L-6-NMW (kondenzační produkt primárního alkoholu s 12 až 14 atomy uhlíku s 6 moly ethylenoxidu a s úzkým rozdělením molekulové hmotnosti), přičemž v obou případech jde o produkty společnosti Union Carbide Corporation; Neodol™ 45-9 (kondenzační produkt lineárního alkoholu s 14 až 15 atomy uhlíku s 9 moly ethylenoxidu), Neodol™ 23-6.5 (kondenzační produkt lineárního alkoholu s 12 až 13 atomy uhlíku se 6,5 moly ethylenoxidu) Neodol™ 45-7 (kondenzační produkt lineárního alkoholu s 14 až 15 atomy uhlíku se 7 moly ethylenoxidu), Neodol™ 45-4 (kondenzační produkt lineárního alkoholu s 14 až 15 atomy uhlíku se 4 moly ethylenoxidu) vředy společnosti Shell Chemical Company a Kyro™ EOB (kondenzační produkt alkoholu s 13 až 15 atomy uhlíku s 9 moly ethylenoxidu) společnosti Procter & Gamble Company.

Rovněž vhodnými přídavnými povrchově aktivními činidly pro neiontový povrchově aktivní systém podle vynálezu jsou alkylpolyсахариды, popsané v americkém patentovém spise číslo 4 565 647 (Llenado, 21. ledna 1986), mající hydrofobní skupinu obsahující přibližně 6 až přibližně 30 atomů uhlíku, s výhodou přibližně 10 až přibližně 16 atomů uhlíku a polysacharid, například polyxylykosid jakožto například arabinosid obsahující 1,2 až přibližně 10 s výhodou přibližně 1,2 až přibližně 10 a především přibližně 1,2

an přibližně 2,7 sacharidových jednotek. Může se používat jakéhokoli redukujícího sacharidu, obsahujícího 5 nebo 6 atomů uhlíku, například glukózy, galaktózy a galaktosylové podíly se mohou nahradit glykosylovými podíly. (Případná hydrofobní skupina je vázána v poloze 2, 3, 4, atd. a tudíž poskytuje glukózu nebo galaktózu oproti glukosidu nebo galaktosidu.) Intersacharidové vazby mohou být například mezi polohou přidavných sacharidových jednotek a polohami 2, 3, 4 a/nebo 6 předchozích sacharidových jednotek.

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

Výhodné alkylopolyglykosidy mají obecný vzorec



kde znamená R-alkylovou, alkylfenylovou, hydroxyalkylovou, hydroxyalkylfenylovou skupinu a jejich směsi, přičemž alkylový podíl obsahuje 10 až 18 atomů uhlíku, s výhodou 12 až 14 atomů uhlíku, n 2 nebo 3, s výhodou 2, t 0 až přibližně 10, s výhodou 0, s x přibližně 1,3 až přibližně 10, s výhodou přibližně 1,3 až přibližně 3 a především přibližně 1,3 až přibližně 2,7. Glykosyl je s výhodou odvozen od glukózy. Pro přípravu těchto sloučenin se nejprve připravuje alkohol nebo alkylopolyethoxyalkohol a pak se nechává reagovat s glukózou nebo se zdrojem glukózy k vytvoření

glykosidů (včetně v poloze 1). Přídatná glykosylová jednotky se pak mohou vézat mezi jejich polohou 1 a předchozími glykosylovými jednotkami v poloze 2, 3, 4, 6 nebo 6, s výhodou především v poloze 2.

Jakožto ne právě výhodné jsou jakožto přídatná neiontová povrchově aktivní činidla pro neiontové povrchově aktivní systémy podle vynálezu použitelné kondenzační produkty ethylenoxidu a hydrofobní báze, vytvořené kondenzací propylenoxidu s propylen-glykolem. Hydrofobní podíl těchto sloučenin má s výhodou molekulovou hmotnost přibližně 1500 až 1800 a vykazuje nerozpustnost ve vodě. Přidání polyoxyethylenového podílu do této hydrofobní části vede k nárůstu rozpustnosti ve vodě molekuly jako celku a ke kapalnému charakteru produktu až do bodu, kdy polyoxyethylenový obsah je přibližně hmotnostně 50 % se zřetelem na celkovou hmotnost kondenzačního produktu, což odpovídá kondenzaci až přibližně 40 mol ethylenoxidu. Jakožto příklady sloučenin tohoto typu se uvádějí určité obchodně dostupné povrchově aktivní látky Pluronic® společnosti BASF.

S výhodou se jakožto přídatných neiontových povrchově aktivních činidel pro neiontové povrchově aktivní systémy podle vynálezu uvádějí polyethylenoxidové kondenzáty alkylfenolů, kondenzační produkty primárních a sekundárních alifatických alkoholů s přibližně 1 až přibližně 25 mol ethylenoxidu, alkylpolysacharidy a jejich směsi. Nejvýhodnější jsou alkylfenoletoxyláty s 8 až 14 atomy uhlíku v alkylovém podílu a s 3 až 15 ethoxyskupinami a alkoholetoxyláty s 8 až 18 atomy uhlíku v alkylovém podílu (s výhodou se středně 10 atomy uhlíku) s 2 až 10 ethoxyskupinami a jejich směsí.

Čistící prostředky

Vynalezené také týká pracích prostředků obsahujících hmotnostně alespoň 1 % s výhodou minimálně 5 až přibližně 65 % a zvláště přibližně 10 až přibližně 45 % povrchově aktivních činidel jako celku. Povrchově aktivní podíl takového pracího prostředku může obsahovat pouze neiontové povrchově aktivní systémy podle vynálezu nebo může obsahovat neiontové povrchově aktivní

system podle vynálezu spolu s dalšími detergentními povrchově aktivními látkami, jako jsou aniontová, kationtová, amfolytická, obojenná a semipolární povrchově aktivní činidla. Užitečnými kationtovými povrchově aktivními činidly jsou sloučeniny s uhlovodíkovou skupinou s dlouhým řetězcem.

Prací prostředky podle vynálezu mohou také obsahovat případná neiontová již shora uvedená povrchově aktivní činidla, jakkoliv se má zato, že taková případná povrchově aktivní činidla se nepodílejí na neočekávané schopnosti neiontového povrchově aktivního systému podle vynálezu odstraňovat skvrny. Pokud prací prostředky podle vynálezu obsahují neiontové povrchově aktivní system podle vynálezu a taková další případné detergentní povrchově aktivní činidla, je hmotnostní poměr neiontového povrchově aktivního systému podle vynálezu k jinému detergentnímu povrchově aktivnímu činidlu přibližně 50 : 1 až přibližně 1 : 10, s výhodou 10 : 1 až přibližně 1 : 5. Kromě toho prací prostředek podle vynálezu může popřípadě obsahovat další složky, zpravidla obsažené v pracích prostředcích, jako jsou například buildery, činidla, podporující uvolňování špíny, a chelatační činidla.

Neiontový povrchově aktivní systém podle vynálezu v pracích prostředcích zlepšuje účinnost při odstraňování mastné a olejové špíny v širokém oboru podmínek praní.

Aniontová povrchově aktivní činidla

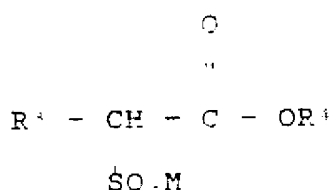
Prací prostředky podle vynálezu mohou obsahovat které neiontového povrchově aktivního systému podle vynálezu ⁴ j⁴eno nebo několik dalších aniontových povrchově aktivních činidel dále popsaných.

Alkylestersulfonátová povrchově aktivní činidla

Alkylestersulfonátová povrchově aktivní činidla zahrnují lineární estery karboxylových kyselin s 8 až 20 atomy uhlíku (to je mastných kyselin) které jsou sulfonovány plynným oxidem sirovým, jak je popsáno v "The Journal of the American Oil Chemist

Science 52, 1975, str. 329 až 339. Jakožto vhodné povrchové látky se uvádějí například přírodní tuky, jako jsou olej a palmový olej.

Výhodná alkylestersulfonátová povrchově aktivní činidla zvláště pro číselý prání, zahrnují alkylestersulfonátová povrchově aktivní činidla obecného vzorce



kde znamená

- R³ uhlovodíkovou skupinu s 8 až 20 atomy uhlíku, s výhodou alkylovou skupinu nebo směs takových alkylových skupin,
- R⁴ uhlovodíkovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, s výhodou alkylovou skupinu nebo směs takových alkylových skupin a
- M kation, který vytváří ve vodě rozpustné alkylestersulfonátové soli.

Jakožto takové vhodné solitvorné kationty se uvádějí kovové kationty, například sodíku, draslíku a lithia a substituované nebo nesubstituované amoniové kationty, například monoethanolaminové, diethanolaminové a triethanolaminové. S výhodou znamená R³ alkylovou skupinu s 10 až 16 atomy uhlíku a R⁴ methylovou, ethylovou nebo isopropylovou skupinu. Obzvláště výhodnými jsou methyl-estersulfonáty, kde znamená R³ alkylovou skupinu se 14 až 16 atomy uhlíku.

Alkylsulfátová povrchově aktivní činidla

Alky.sulfátovými povrchově aktivními činidly vhodnými pro čisticí prostředky podle vynálezu jsou ve vodě rozpustné soli nebo kyseliny obecného vzorce ROSO M, kde znamená

R s výhodou uhlovodíkovou skupinu s 10 až 24 atomy uhlíku, s výhodou alkylovou nebo hydroxyalkylovou skupinu s 10 až 16 atomy uhlíku v alkylovém podílu, zvláště alkylovou nebo hydroxyalkylovou skupinu s 12 až 18 atomy uhlíku a M znamená atom vodíku nebo kationt například kationt alkalického kovu například sodíku, draslíku, lithia, substituovaný nebo nesubstituovaný amoniak

kationt, například methylamoniový, dimethylamoniový a trimethylamoniový kationt a kvarterní amoniové kationty, jako je například tetramethylamoniový a dimethylpyperidiniový kationt a kationty, odvozené od alkanolaminů, například od ethanolaminu, diethanolaminu, triethanolaminu a jejich směsí. Zpravidla je výhodný alkylový řetězec se 12 až 16 atomy uhlíku pro prání za nízkých teplot (například při teplotě pod přibližně 50 °C) a alkylové řetězce se 16 až 18 atomy uhlíku jsou výhodné pro prání při vyšších teplotách (například nad přibližně 50 °C).

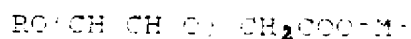
Alkylalkoxylovaná sulfátová povrchově aktivní činidla

Další kategorií použitelných aniontových povrchově aktivních činidel jsou alkylalkoxylovaná sulfátová povrchově aktivní činidla. Takováto povrchově aktivní činidla jsou ve vodě rozpustnými solemi nebo kyselinami zpravidla obecného vzorce $RO(A)_nSO_3M$, kde znamená R nesubstituovanou alkylovou skupinu s 10 až 24 atomy uhlíku nebo hydroxyalkylovou skupinu s 10 až 24 atomy uhlíku v alkylovém podílu, zvláště alkylovou skupinu nebo hydroxyalkylovou skupinu s 12 až 20 atomy uhlíku a především alkylovou skupinu nebo hydroxyalkylovou skupinu s 12 až 18 atomy uhlíku. Symbol A znamená ethoxyskupinu nebo propoxyskupinu, n číslo větší než nula, zpravidla přibližně 0,5 až přibližně 6, především přibližně 0,5 až přibližně 3 a M atom vodíku nebo kationt, kterým může být například kovový kationt (například kationt sodíku, draslíku, lithia, vápníku, hořčíku) a amoniový nebo substituovaný amoniový kationt. Zde se uvažuje o alkylethoxylovaných sulfátech jakož také o alkylpropoxylovaných sulfátech. Jakožto specifické příklady substituovaných amoniových kationtů se uvádějí methylamoniový, ethylamoniový a trimethylamoniový kationt a kvarterní amoniové kationty jako například tetramethylamoniový, dimethylpyperidiniový kationt a kationty, odvozené od alkanolaminů, například od monoethanolaminu, diethanolaminu a triethanolaminu a jejich směsí. Jakožto příkladna povrchově aktivní činidla se uvádějí alkylpolyethoxylát(1,0)sulfát s 12 až 18 atomy uhlíku v alkylovém podílu ($C_{12}-C_{18}E(1,0)M$), alkylpolyethoxylát(2,25)sulfát s 12 až 18 atomy uhlíku v alkylovém podílu ($C_{12}-C_{18}E(2,25)M$), alkylpolyethoxylát(3,0)sulfát s 12 až 18 atomy uhlíku v alkylovém podílu

($\text{C}_{12}-\text{C}_{18} \text{ E 4,0-M}$) a alky polyethoxykvan(4,0) sulfát s 12 až 18 atomy uhlíku v alkylovém podílu ($\text{C}_{12}-\text{C}_{18} \text{ E 4,0-M}$), přídeší M upraviš-la znamená sodík nebo draslík.

Jina aniontová povrchové aktivní činidla

Čistící prostředek podle vynálezu může zahrnovat také ještě jina aniontová povrchové aktivní činidla pro detergentní účely. Tak mohou být obsaženy soli (včetně například sodných, drasel-ných, amoniových a substitucovaných amoniových soli, například mo-noethanolaminových, diethanolaminových a triethanolaminových so-li) mýdel, lineární alkylbenzensulfonáty s 9 až 20 atomy uhlíku, primární a sekundární alkansulfonáty s 8 až 22 atomy uhlíku, ole-finsulfonáty s 8 až 24 atomy uhlíku, sulfonované polykarboxylové kyseliny, připravené sulfonací pyrolyzovaného produktu citrátů kovu alkalické zeminy, jak je například popsáno v britském patentovém spise číslo 1 082179, alkylpolyglykoethersulfáty s 8 až 24 atomy uhlíku v alkylovém podílu (obsahující až 10 mol ethylenoxidu alkylglycerolsulfonáty, mastné acylglycerolsulfonáty, mastné ole-ylacylglycerolsulfáty, alkylfenoethylenoxidethersulfáty, parafi-nové sulfonáty, alkylfosfáty, isethionáty, jako například acylise-thionáty, N-acyltauráty, amidy mastné kyseliny methyltauridu, al-kylsukcinamáty a sulfosukcináty, monoestery sulfosukcinátu (zvláš-ťe nasycené a nenasycené monoestery s 12 až 18 atomy uhlíku), di-estery sulfosukcinátu (zvlášťe nasycené a nenasycené diestery s 6 až 12 atomy uhlíku), N-acylsarkosináty, sulfáty alkylpolysachari-dů, jako například sulfáty alkylpolyglukosidu (neiontové nesulfa-tované sloučeniny dále popsané), rozvětvené primární alkylsulfáty a alkylpolyethoxykarboxyláty například obecného vzorce



kde znamená R alkylovou skupinu s 8 až 22 atomy uhlíku, k celé číslo 0 až 10 a M kationt vytvářející rozpustné soli. Také jsou vhodné pryskyřičné kyseliny a hydrogenované pryskyřičné kyseliny jako například kyseliny kalcifony, hydrogenované kalcifony a prys-kyřičné kyseliny a hydrogenované pryskyřičné kyseliny obsažené v tel ovém oleji. Další příklady takových aniontových povrchové aktivních činidel jsou popsány v publikaci "Surfactant Active Agents and Detergents" (Povrchové aktivní činidla a detergenty

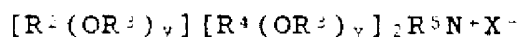
(Svazek I a II, Schwartz - Perry a Berch). Nejprvejší taková povrchově aktivní činidla jsou také popsána v americkém patentovém spise číslo 3 929 678 (Laughlin a kol., 30. prosince 1975), sloupec 23, řádek 58 až sloupec 29, řádek 23.

Pokud jsou taková aniontová povrchově aktivní činidla v pracích prostředcích podle vynálezu obsažena, je jejich obsah hmotnostně přibližně 1 % až přibližně 40 %, s výhodou hmotnostně přibližně 3 % až přibližně 20 %.

Jiná povrchově aktivní činidla

Prací prostředky podle vynálezu mohou obsahovat také kationtová, amfolytická, obojetná a semipolární povrchově aktivní činidla jakož také neiontová povrchově aktivní činidla jiná, než byla shora popsána. Bez snahy omezovat vynález na nějakou teorii se má zato, že neiontová povrchově aktivní činidla jiná, než bylo shora uvedeno, včetně semipolárních neiontových aminoxidů dále popsaných nepřispívají k popísanému zlepšení odstraňování skvrn jako neiontový povrchově aktivní systém podle vynálezu.

Kationtová detergenční povrchově aktivní činidla mohou být rovněž včleněna do čisticích prostředků podle vynálezu. Kationtová povrchově aktivní činidla zahrnují amoniová povrchově aktivní činidla, jako například alkyldimethylamoniumhalogenidy a povrchově aktivní činidla obecného vzorce



kde znamená

- R¹ alkylovou nebo alkybenzylovou skupinu s přibližně 8 až přibližně 18 atomy uhlíku v alkylovém podílu,
- R² vždy skupinu -CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)-, -CH₂CH(CH₂CH₃)-, -CH₂CH₂CH₂- a jejich směs
- R³ vždy alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, hydroxyalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, benzylovou skupinu, kruhovou strukturu vytvořenou spojením dvou skupin symbolu R³, skupinu -CH₂CHOH-CHOHCOOR³-CHOHCH₂OH, kde znamená R³ jakoukoliv hexózu nebo hexózový polymer o molekulové hmotnosti menší než přibližně 1000 a atom vodíku v případě, kdy symbol y znamená nulu,

R má stejný význam jako R nebo znamená jakýkoliv počet. Celkový počet atomů uhlíku R plus R není větší než přibližně 18.

Y 0 až přibližně 10 a suma hodnot Y je 0 až přibližně 15 a

X jakýkoliv kompatibilní aniont.

Jiná kationtová povrchově aktivní činidla, vhodná pro čisticí prostředky podle vynálezu, jsou popsána v americkém patentovém spise číslo 4 228044 (Cambre, 14. září 1980).

Pokud jsou taková kationtová povrchově aktivní činidla v pracích prostředcích podle vynálezu obsažena, je jejich obsah hmotnostně přibližně 0 % až přibližně 25 %, s výhodou hmotnostně přibližně 3 % až přibližně 15 %.

Amfolytická povrchově aktivní činidla se mohou rovněž vřezovat do čisticích prostředků. Tato povrchově aktivní činidla se popisují jakožto alifatické deriváty sekundárních nebo terciárních aminů nebo alifatické deriváty heterocyklických sekundárních a terciárních aminů, ve kterých alifatický podíl může mít přímý nebo rozvětvený řetězec. Jeden z alifatických substituentů obsahuje alespoň 8 atomů uhlíku, zpravidla 8 až 18 atomů uhlíku a alespoň jeden obsahuje aniontovou ve vodě solubilizační skupinu, například karboxyskupinu, sulfonátovou skupinu a sulfátovou skupinu. Podle amerického patentového spisu číslo 3 929678 (Laughlin a kol., 30 prosince 1975) sloupec 19, řádek 18 až 35, se například používá amfolytických povrchově aktivních činidel.

Pokud jsou taková amfolytická povrchově aktivní činidla v pracích prostředcích podle vynálezu obsažena, je jejich obsah hmotnostně přibližně 0 % až přibližně 15 %, s výhodou hmotnostně přibližně 1 % až přibližně 10 %.

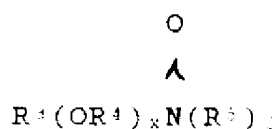
Obojetná povrchově aktivní činidla se mohou také vřezovat do čisticích prostředků podle vynálezu. Tato povrchově aktivní činidla jsou popisována jakožto deriváty sekundárních a terciárních aminů, deriváty heterocyklických sekundárních a terciárních aminů nebo deriváty kvaternárních amoniových kvaternárních sulfoniátových nebo terciárních sulfoniátových kationtů. Příklady podobných obipatných povrchově aktivních činidel jsou popsány v americkém patentovém spise číslo 3 929678 (Laughlin a kol., 30.

prosince 1975) sloupec 19, řádek 29 až sloupec 22, řádek 19.

Pokud jsou taková obojetná povrchově aktivní činidla v pracích prostředcích podle vynálezu obsažena, je jejich obsah hmotnostně přibližně 0 % až přibližně 15 %, s výhodou hmotnostně přibližně 1 % až přibližně 10 %.

Semipolární neiontová povrchově aktivní činidla zvláštní kategorie neiontových povrchově aktivních činidel, která zahrnují ve vodě rozpustné aminoxidy obsahující alkylový podíl s 10 až 18 atomy uhlíku a se dvěma podíly speciálně volenými ze souboru zahrnujícího alkylové skupiny a hydroxyalkylové skupiny obsahující vždy 1 až 3 atomy uhlíku; ve vodě rozpustné fosfinoxidy obsahující alkylový podíl s 10 až 18 atomy uhlíku a dva podíly ze souboru zahrnujícího alkylové skupiny a hydroxyalkylové skupiny vždy s 1 až 3 atomy uhlíku; a ve vodě rozpustné sulfoxidy obsahující alkylový podíl s 10 až 18 atomy uhlíku a podíl vybraný ze souboru zahrnujícího alkylové a hydroxyalkylové podíly s 1 až 3 atomy uhlíku.

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



kde znamená

R³ alkylovou, hydroxyalkylovou nebo alkylfenylovou skupinu nebo jejich směsí při obsahu 8 až 22 atomy uhlíku,

R⁴ alkylénovou nebo hydroxyalkylénovou skupinu s 2 až 3 atomy uhlíku nebo jejich směsí,

x 0 až 3 a

R⁵ vždy alkylovou nebo hydroxyalkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku nebo polyethylenoxidovou skupinu s přibližně 1 až 3 ethylenoxidovými skupinami, přičemž skupiny symbolu R⁵ mohou být navzájem vazány například prostřednictvím atomu kyslíku nebo dusíku za vytvoření kruhové struktury.

Tato aminoxidová povrchově aktivní činidla zvláště zahrnují alkyldimethylaminoxidy s 10 až 18 atomy uhlíku v alkylovém podílu a alkoxyethylidihydroctylaminoxidy s 8 až 11 atomy uhlíku v alkylovém podílu.

Pokud jsou takova semipolární povrchově aktivní činidla v pracích prostředcích podle vynálezu obsažena, je jejich obsah hmotnostně přibližně 0 % až přibližně 15 % s výhodou hmotnostně přibližně 1 % až přibližně 10 %.

Builders

Prací prostředek podle vynálezu může také obsahovat detergenční builders k řízení minerální tvrdosti. Používá se jak anorganických tak organických builderů. Koncentrace builderu se mění v široké míře v závislosti na konečném použití čistícího prostředku podle vynálezu a na jeho fyzikální formě. Kapalně čistící prostředky obsahují zpravidla hmotnostně alespoň 1 %, zvláště přibližně 5 až přibližně 50 % a především hmotnostně přibližně 5 až přibližně 30 % detergenčních builderů. Granulované čistící prostředky obsahují hmotnostně alespoň 1 % zpravidla hmotnostně přibližně 10 až přibližně 80 %, zvláště hmotnostně přibližně 15 až přibližně 50 % detergenčních builderů. Nevylučuje se však větší nebo menší množství takových builderů.

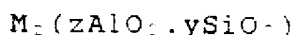
Anorganické detergenční builders zahrnují, jakkoliv tento výčet není míněn jako jakékoliv omezení, soli alkalických kovů, amoniové a alkanolamoniové soli polyfosfátů (na příklad tripolyfosfátů, pyrofosfátů a sklovitých polymerních meta-fosfátů) fosfonátů, phytové kyseliny silikátů, karbonátů (včetně hydrogenukarbonátů a seskvikarbonátů), sulfátů a aluminosilikátů. Borátové builders, stejně jako builders, obsahující boráty vytvářející materiály, které mohou vytvářet boráty za podmínek skladování detergentu nebo za podmínek prání (kde souhrnně označované jako "borátové builders") se rovněž mohou používat. S výhodou se používá neborátových builderů v prostředcích podle vynálezu určených pro prání při teplotě nižší než přibližně 50 °C, zvláště nižší než 40 °C.

Jakožto příklady silikátových builderů se uvádějí silikáty alkalických kovů, zvláště silikáty v poměrech oxid křemíkový k oxidu sodíku 1:1 až 3:1 a 1:1 a kyselinové silikáty v poměrech silicates k které jsou popsány v americkém patentovém čísle 2,811,456 a 2,848,29 H.P. Rieck, 12. května 1958 - Může se však použít také

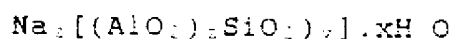
glaych silikatu, jaké je napríklad silikat hořecnatý, které slouží jako rozpetylovací činidla v granulovaných prostředcích, jako stabilizační činidla při kyslíkovém bělení a jakožto složka systému potlačujícího pění.

Jakožto příklady karbonátových buildery se uvádějí karbonáty kovy alkalických zemí a alkalických kovů, včetně uhličitanu sodného a seskvikarbonatu a jejich směsi s ultrajemným uhličitánem vápeným, jak je popsáno v německé přihlášce vynálezu číslo 2 321001, zveřejněné 5. listopadu 1973.

Aluminosilikátové buildery jsou obzvláště výhodné podle vynálezu. Aluminosilikátové buildery jsou velmi důležité v obchodně nejběžnějších granulovaných čistících prostředcích, na které jsou kladeny vysoké nároky ("heavy duty") a mohou být také důležitou složkou v kapalných čistících prostředcích. Aluminosilikátové buildery zahrnují sloučeniny obecného vzorce



kde znamená M sodík, draslík, amonium a substituované amonium, z přibližně 0,5 až 2, y 1; tento materiál, obsahující hořčík v iontoměnné kapacitě alespoň přibližně 50 miligramekvivalentu tvrdosti uhličitanu vápenatého na gram bezvodého aluminosilikátu. Výhodnými aluminosilikáty jsou zeolitové buildery, které mají obecný vzorec



kde znamená z a y celé číslo alespoň 6, molární poměr z : y je 1,0 až přibližně 0,5 a x je celé číslo přibližně 15 až přibližně 264.

Užitečné aluminosilikátové konexové materiály jsou obchodně dostupné. Tyto aluminosilikáty mohou být krystalické nebo amorfni a mohou to být v přírodě se vyskytující aluminosilikáty nebo aluminosilikáty synteticky odvozené. Úspěch přípravy aluminosilikátových konexových materiálů je popsán v americkém patentovém spise číslo 3 925 669 (Krummel, a spol., 12. října 1976). Výhodné syntetické, krystalické aluminosilikátové konexové materiály, výhodné podle vynálezu, jsou obchodně dostupné pod označením Decit 1 a Decit 2 (B) a Decit X. Podle zvlášť výhodného provedení má kapalně rozpustný aluminosilikátový konexový materiál obecný vzorec:

St. 341.7 341.7.01 341.7.01.01

kde znamená x přibližně 20 až přibližně 30 a zvláště přibližně 27. Tento materiál je znám jako tzv. "Resin A". S vyhovujícím siliciumsilikát průměr částic přibližně 0,1 až 10 mikrometrů.

Specifickými příklady polyfosfatů jsou tripolyfosfáty alkalických kovů, pyrofosfat sodný, draselný nebo amonný, orthofosfat sodný a draselný, polymetafosfat sodný, přičemž stupeň polymerace je přibližně 6 až přibližně 21 a soli phytové kyseliny.

Jako příklady fosfonátových builderových solí se uvádějí ve vodě rozpustné soli ethan-1-hydroxy-1,1-difosfonátu, zvláště sodná a draselná sůl, ve vodě rozpustné soli methylenidifosfonové kyseliny například trojsodná a trojdraselná sůl a ve vodě rozpustné soli substituovaných methylenidifosfonových kyselin, jako jsou například trojsodný a trojdraselný ethylidenfosfonát, isopropylidenfosfonát, benzylmethylenidifosfonát a halogenmethylenidifosfonát. Fosfonátové builderové soli shora uvedeného typu jsou popsány například v americkém patentovém spise číslo 3 159581 a 3 213030 (Diehl, 1. prosince 1964 a Diehl, 19. října 1965,) v americkém patentovém spise 3 422021 (Roy, 14. ledna 1969) a v americkém patentovém spise 3 400148 a 3 422A37 (Quimby, 3. září 1968 a 14. ledna 1969).

Polykarboxylátové buildery se obecně přidávají do pracích prostředků podle vynálezu v kyselé formě, mohou se však také přidávat ve formě neutralizované soli. Při použití ve formě soli jsou výhodnými solemi soli s alkalickými kovy, jako například sodné, draselné a lithné, zvláště pak sodné soli nebo soli amoniové a substituované amoniové soli například alkanolamoniové.

Polykarboxylátové buildery zahrnují nejrozsáhlejší kategorii užitečných materiálů. Důležitou kategorií polykarboxylátových builderů jsou etherpolykarboxyláty. Byly popsány četné etherpolykarboxyláty jakožto detergentní buildery. Jako příklad užitečných etherpolykarboxylátů se uvádějí oxydianilony popsány například v americkém patentovém spise číslo 3 122287 (Berg, 21. října 1964) v americkém patentovém spise číslo 3 425832 (Lambert a kol., 12. ledna 1969).

Specifický typ etherpolykarboxylátů zahrnuje jakožto

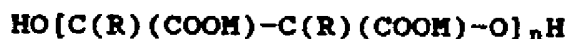
buildery podle vynálezu také zahrnuje sloučeniny obecného vzorce

$$\text{CH(A)(COOX)}-\text{CH(COOX)}-\text{O}-\text{CH(COOX)}-\text{CH(COOX)(B)}$$

kde znamená A atom vodíku nebo hydroxylovou skupinu, B atom vodíku nebo skupinu obecného vzorce $-\text{O}-\text{CH(COOX)}-\text{CH}_2(\text{COOX})$ a X atom vodíku nebo solitvorný kation. Například, jestliže ve shora uvedeném obecném vzorci znamenají A a B vždy atom vodíku, pak je sloučeninou oxydijantarová kyselina a její ve vodě rozpustné soli. Jestliže znamená A hydroxylovou skupinu a B atom vodíku, pak je sloučeninou tatrátmonoantarová kyselina (TMS) a její ve vodě rozpustné soli. Jestliže znamená A atom vodíku a B skupinu obecného vzorce $-\text{O}-\text{CH(COOX)}-\text{CH}_2(\text{COOX})$, je sloučeninou tartrátdijantarová kyselina (TDX) a její ve vodě rozpustné soli. Podle vynálezu jsou obzvláště výhodné směsi takových soli. Obzvláště výhodnými jsou směsi TMS a TDS ve hmotnostním poměru TMS : TDS přibližně 97 : 3 až přibližně 20 : 80. Tyto buildery jsou popsány v americkém patentovém spise číslo 4 663071 (Bush a kol., 5. května 1987).

Výhodné etherpolykarboxyláty také zahrnují cyklické sloučeniny, zvláště alicyklické sloučeniny, které jsou popsány například v amerických patentových spisech číslo 3 923679, 3 835263, 4 158635, 4 120874 a 4 102903.

Jakožto další detergenční buildery se uvádějí etherhydroxy-polykarboxyláty obecného vzorce



kde znamená M atom vodíku nebo kationt, přičemž výsledná sůl je rozpustná ve vodě, s výhodou alkalický kov, amonium nebo substituovaný amoniový kationt, n přibližně 2 až přibližně 15 (s výhodou znamená n přibližně 2 až přibližně 10 a především znamená n přibližně 2 až přibližně 4) a každé R má stejný nebo různý význam a znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo substituovanou alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku (s výhodou R znamená atom vodíku).

Ještě další skupina etherpolykarboxylátů zahrnuje kopolymery maleinanhydridu s ethylenem nebo vinylmethyletherem, 1,3,5-trihydroxybenzen-2,4,6-trisulfonovou kyselinu a karboxymethyloxyjantarovou kyselinu.

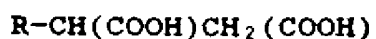
Organické polykarboxylátové buildery také zahrnují různé soli s alkalickými kovy, amoniové soli a substituované amoniové soli polyoctové kyseliny. Jakožto příklady se uvádějí sodné, draselné, lithné, amoniové a substituované amoniové soli ethylendiamintetraoctové kyseliny a nitrilotrioctové kyseliny.

Připominají se také polykarboxyláty ze souboru zahrnujícího například kyselinu mellitovou, kyselinu jantarovou, kyselinu oxydijantarovou, kyselinu polymaleinovou, kyselinu benzen-1,3,5-trikarboxylovou a kyselinu karboxymethyloxyjantarovou a jejich rozpustné soli.

Zvláštní význam pro práci prostředky pro vysoké nároky mají citrátové buildery, například kyseliny citronová a její rozpustné soli (zvláště sodná sůl). Těchto builderů se však může používat také pro čisticí prostředky podle vynálezu v granulované formě. Při použití ve formě soli jsou výhodnými solemi soli s alkalickými kovy, jako například sodné, draselné a lithné, jakož také soli amoniové a substituované amoniové soli.

Další karboxylátové buildery zahrnují karboxylované uhlohydráty, popsané v americkém patentovém spise číslo 3 723322 (Diehl, 28. března 1973).

Pro práci prostředky podle vynálezu jsou také vhodné 3,3-dikarboxy-4-oxa-1,6-hexandioáty a příbuzné sloučeniny, popsané v americkém patentovém spise číslo 4 566984 (Bush, 28. ledna 1986). Jakožto užitečné buildery na bázi kyseliny jantarové se zvláště uvádějí alkyljantarové kyseliny s 5 až 20 atomy uhlíku v alkylovém podílu a jejich soli. Obzvláště výhodnými sloučeninami tohoto typu jsou dodecenylyjantarová kyselina. Alkyljantarové kyseliny mají zpravidla obecný vzorec



jde zpravidla o deriváty jantarové kyseliny, kde znamená R uhlovodíkovou skupinu například alkylovou nebo alkenylovou skupinu s 10 až 20 atomy uhlíku s výhodou se 12 až 16 atomy uhlíku nebo R znamená skupinu substituovanou hydroxylovou skupinou, sulfo-skupinou, sulfoxyskupinou nebo sulfonovou skupinou, přičemž tyto alternativy jsou všechny popsány ve shora uvedených patentových spisech.

Sukcinátových builderů se s výhodou používá ve formě jejich ve vodě rozpustných solí, včetně sodných, draselných, amoniových a alkanolamoniových solí.

Jakožto specifické příklady sukcinátových builderů se uvádějí: laurylsukcinát, myristylsukcinát a pentadecenylsukcinát. Laurylsukcináty jsou výhodnými buildery této skupiny a jsou popsány v evropské přihlášce vynálezu číslo 86200690.5/O,200,263, zveřejněné 5. listopadu 1986.

Jakožto příklady bulderů se také uvádějí karboxymethyloxymalonát, karboxymethyloxysukcinát, cis-cyklohexanhexakarboxylát, cis-cyklopentantetrakarboxylát vždy sodný a draselný a ve vodě rozpustné polykarboxyláty (tyto polykarboxyláty mají molekulovou hmotnost nad přibližně 2000 a s výhodou se jich používá také jakožto dispergačních přísad) a kopolymery maleinanhydridu a vinylmethyletheru nebo ethylenu.

Jinými vhodnými polykarboxyláty jsou polyacetalkarboxyláty, popsané v americkém patentovém spise číslo 4 144226 (Crutchfield a kol., 13. března 1979). Tyto polyacetalkarboxyláty se mohou připravovat vzájemným uváděním do styku za polymeračních podmínek esteru glyoxylové kyseliny a polymeračního iniciátoru. Výsledný polyacetalkarboxylátester se pak váže na chemicky stálé koncové skupiny ke stabilizaci polyacetalkarboxylátu proti rychlé depolymeraci v alkalickém roztoku převedením na odpovídající sůl a přidáním do povrchově aktivního činidla.

Polykarbonátové buildery jsou také popsány v americkém patentovém spise číslo 3 308067 (Diehl, 7. března 1967). Takové materiály zahrnují ve vodě rozpustné soli homopolymerů a kopolymerů alifatických karboxylových kyselin, například kyseliny maleinové, itakonové, mesaconové, fumarové, akonitové, citrakonové a methylenmalonové.

Může se také používat jiných organických builderů. Jako příklady se uvádějí monokarboxylové kyseliny a jejich rozpustné soli, mající dlouhý uhlovodíkový řetězec. Tyto materiály se obecně označují jakožto "mýdla". Zpravidla se používá délky řetězce 10 až 20 atomů uhlíku. Uhlovodíkové skupiny mohou být nasycené nebo nenasycené.

Enzymy

Detergenční enzymy se mohou vnášet do nejrůznějších pracích prostředků pro účely, jako je například odstraňování skvrn na bázi bílkovin, uhlohydrátů nebo triglyceridů a například pro zábranu přenosu barviv. Jakožto včleňované enzymy se uvádějí proteázy, amylázy, lipázy, cellulázy a peroxidázy a jejich směsi. Mohou se však včleňovat také jiné typy enzymů. Tyto enzymy mohou být jakéhokoliv vhodného původu, například rostlinného, živočišného, bakteriálního, houbového a kvasničného. Avšak volba enzymu se řídí některými faktory, jako je například oblast pH účinnosti a/nebo optimální stabilita, tepelná stálost, odolnost proti působení aktivních čisticích složek a přísad ("builderů"). Z tohoto hlediska se dává přednost bakteriálním a houbovým enzymům, například bakteriální amyláze a proteáze a houbové celluláze.

Jakožto vhodné příklady proteáz se uvádějí proteázy, získané ze zvláštních kmenů *B. subtilis* a *B. licheniformis*. Jiné vhodné proteázy se získají z kmene *Bacillus* a mají maximální účinnost v oboru hodnot pH 8 až 12 a byly vyvinuty a jsou produktem společnosti Novo Industries A/S pod obchodním názvem ESPERASE. Způsob přípravy těchto enzymů a podobných enzymů je popsán v britském patentovém spise číslo 1 243784 (Novo). Proteolytické enzymy, vhodné pro odstraňování skvrn na bílkovinové bázi, jsou obchodně dostupné pod obchodními názvy ALCALASE a SAVINASE společnosti Novo Industries A/S (Dánsko) a MAXATASE společnosti International Bio-Synthetics, Inc. (Nizozemsko).

Z kategorie proteolytických enzymů jsou zajímavé zvláště pro kapalně čisticí prostředky enzymy, označované zde jakožto Proteasa A a Proteasa B. Proteasa A a způsob její přípravy jsou popsány v evropské přihlášce vynálezu číslo 130759, zveřejněné 9. ledna 1985. Proteasa je proteolytický enzym, lišící se od Proteasy A tím, že má leucin nahrazen tyrosinem v poloze 217 ve své aminokyselinové sekvenci. Proteasa B je popsána v evropské přihlášce vynálezu číslo 87303761.8, podané 28. dubna 1987. Způsoby přípravy Proteasy B jsou také popsány v evropské přihlášce vynálezu číslo 130759, zveřejněné 9. ledna 1985 (Bott a kol.).

Amylázy zahrnují například α -amylázy, získané ze speciální-

ho kmene B. licheniformis, jako je podrobně popsáno již ve shora uvedeném britském patentovém spise číslo 1 296839 (Novo). Amylytické enzymy zahrnují například enzymy RAPIDASE společnosti international Bio-Synthetics Inc. a TERMAMYL společnosti Novo Industries.

Cellulázy, použitelné podle vynálezu, zahrnují jak bakteriální tak houbové cellulázy. S výhodou mají mít optimální účinnosti v oboru hodnot pH 5 až 9,5. Vhodné cellulázy jsou popsány v americkém patentovém spise číslo 4 435307 (Barbesgoard a kol., 6. března 1984), přičemž jde o houbové cellulázy, produkované houbou *Humicola insolens*. Vhodné cellulázy jsou také popsány v britských patentových spisech číslo A-2 075028 a A-2 095275 a v německé zveřejněné přihlášce vynálezu DE-OS-2 247832.

Jakožto příklady takových celluláz se uvádějí cellulázy, produkované kmenem *Humicola insolens* (*Humicola grisea* var. *thermoidea*), zvláště *Humicola* kmen DSM 1800 a cellulázy produkované houbou *Baccilus N* nebo cellulázy 212, produkované houbou, patřící do rodu *Aeromonas* a cellulázy, extrahované z hepatopankreas mořských měkkýšů (*Dolabella Auricula* Sonader).

Jakožto vhodné lipázové enzymy pro čisticí prostředky se uvádějí lipázy, produkované mikroorganismem skupiny *Pseudomonas*, například *Pseudomonas stutzeri* ATCC 19.154, popsané v britském patentovém spise číslo 1 372034. Vhodné jsou lipázy, které vykazují pozitivní imunologickou sesítující reakci s protilátkami lipázy, produkované mikroorganismem *Pseudomonas fluorescens* IAM 1057. Lipáza a způsob jejího čištění jsou popsány v japonské přihlášce vynálezu číslo 53-20487, zveřejněné 24. února 1978. Tato lipáza je dostupná u společnosti Amano Pharmaceutical Co. Ltd., Nagoya, Japonsko, pod obchodním označením Lipase P "Amano", která se zde označuje jakožto "Amano-P". Takové lipázy podle vynálezu mají vykazovat imunologickou sesítující reakci s protilátkou Amano-P, za použití o sobě známého standardního imunodifuzního způsobu podle Ouchterlony (*Acta. Med. Scan.*, 133, str. 76 až 79, 1950). Tyto lipázy a způsob jejich imunologické sesítující reakce s Amano-P jsou také popsány v americkém patentovém spise číslo 4 707291 (Thom a kol., 17. listopadu 1987). Jakožto typické příklady těch-

to lipáz se uvádějí Amano-P lipázy, lipáza produkovaná *Pseudomonas fragi* FERM P 1339 (obchodně dostupná pod obchodním označením Amano-B), lipáza produkovaná *Pseudomonas nitroreducens* var. *lipolyticum* FERM P 1338 (obchodně dostupná pod obchodním označením Amano-CES), lipázy produkované *Chromobacter viscosum*, například *Chromobacter viscosum* var. *lipolyticum* NRRLB 3673, obchodně dostupné u společnosti Toyo Jozo Co., Tagata, Japonsko a dále *Chromobacter viscosum* lipázy společnosti U.S. Biochem Corp., U.S.A. a Disoynt Co., Nizozemsko a lipázy produkované *Pseudomonas gladioli*.

Peroxidázových enzymů se používá spolu se zdroji kyslíku, jako jsou například peroxyuhličitán, peroxyborát, peroxyulfát a peroxid vodíku. Používá se jich při "roztokovém bělení" ("solution bleaching") to znamená k předcházení přenosu barviv a pigmentů, odstraněných ze substrátů v průběhu praní na jiné substráty v pracím roztoku. Peroxidázové enzymy jsou v oboru známy a zahrnují například křenovou peroxidázu, ligninázu a halogenperoxidázu jako chlorperoxidázu a bromperoxidázu. Čistící prostředky, obsahující peroxidázu, jsou popisovány například v mezinárodní přihlášce vynálezu PCT WO 89/099813, zveřejněné 19. října 1989 (O. Kirk, Novo Industries A/S).

Široký obor enzymových materiálů a způsob jejich včleňování do granulí syntetických čisticích prostředků je také popsán v americkém patentovém spise číslo 3 553139 (McCarty a kol., 5. ledna 1971). Enzymy jsou dále popsány v americkém patentovém spise číslo 4 101457 (Place a kol., 18. července 1978) a v americkém patentovém spise číslo 4 507219 (Hughes, 26. března 1985). Enzymové materiály, vhodné pro kapalně čisticí prostředky, a způsob jejich včleňování do takových čisticích prostředků jsou popsány v americkém patentovém spise číslo 4 261868 (Hora a kol., 14. dubna 1981).

Enzymy se zpravidla včleňují v dostatečném množství k dosažení až přibližně 5 mg, výhodně přibližně 0,05 až přibližně 3 mg aktivního enzymu na gram čisticího prostředku.

Pro granulované čisticí prostředky se enzymy s výhodou po-
vlékají nebo zpracovávají na perličky s přísadami pro enzymy iner-

tními k minimalizaci vytváření prachu a ke zlepšení skladovatelnosti. Techniky pro takovou úpravu jsou o sobě známe. V případě kapalných prostředků se s výhodou používá systémů stabilizujících enzym. Způsoby stabilizace enzymů v kapalných čisticích prostředcích jsou o sobě známy. Například jeden způsob stabilizace enzymu v kapalných roztocích zahrnuje použití volných vápenatých iontů ze zdrojů, jako jsou acetát vápenatý, mravenčan vápenatý a propionát vápenatý. Vápenatých iontů se může používat spolu se solemi karboxylových kyselin s krátkých řetězcem, s výhodou s mravenčany, viz například americký patentový spis číslo 4 318818 (Letton a kol., 9. března 1982). Je také navrženo používat polyolů, jako například glycerolu nebo sorbitolu. K tomuto účelu se také může používat alkoxyalkoholů, dialkylglykoetherů, směsí několikamocných alkoholů s polyfunkčními alifatickými aminy (jako je například diethanolamin, triethanolamin, diisopropylamin) a kyseliny borité nebo borátů alkalických kovů. Způsoby stabilizace enzymu jsou přídavně popsány a příklady objasněny v americkém patentovém spise číslo 4 261868, (Horn a kol. 14. dubna 1981) a v americkém patentovém spise číslo 3 600319 (Gedge a kol., 17. srpna 1971) a v evropské zveřejněné přihlášce vynálezu číslo 0 199405, přihláška číslo 86200586.5, zveřejněné 29. října 1986 (Venegas). Výhodné jsou neboritá kyselina a borátové stabilizátory. Enzymové stabilizační systémy jsou také popsány například v amerických patentových spisech číslo 4 261868, 3 600319 a 3 519570.

Bělicí sloučeniny - bělicí účinné látky a aktivátory bělení

Prací prostředky podle vynálezu mohou také obsahovat bělicí činidla nebo bělicí směsi obsahující bělicí aktivní látku a alespoň jeden aktivátor bělení. V případě obsahu bělicího činidla, je toto bělicí činidlo obsaženo ve hmotnostním množství přibližně 1 až přibližně 20 % a zvláště přibližně 1 až přibližně 10 %, vztaženo na hmotnost čisticího prostředku. Obecně jsou bělicími složkami případné složky v nekapalných prostředcích, například v granulovaných detergentech. Pokud jsou obsaženy aktivátory, jsou obsaženy ve hmotnostním množství zpravidla přibližně 0,1 % až přibližně 60 % a především přibližně 0,5 až přibližně 40

vytvoření na bělicí přísadu.

Může se používat jakýchkoliv bělicích činidel, běžných pro čistící prostředky pro čištění textilií, tvrdých povrchů nebo pro jiné účely čištění, které jsou známy nebo se stávají známými. Takové bělicí prostředky zahrnují činidla pro kyslíkové bělení a jiné činidla. Pro podmínky praní při teplotě pod přibližně 50 °C a zvláště při teplotě pod přibližně 40 °C je výhodné, aby prostředky neobsahovaly borát nebo materiál, který může vytvářet borát in situ (to je borát vytvářející materiál) při skladování čistícího prostředku nebo za podmínek praní. Za těchto podmínek je výhodné používat neborátových a borátů nevytvářejících bělicích činidel. S výhodou se má používat čistících prostředků, které jsou při těchto teplotách v podstatě prosty borátu a materiálů, vytvářejících boráty. Zde používaným výrazem "v podstatě prostý borátu a borát vytvářejícího materiálu" se zde míní čistící prostředky, které obsahují maximálně hmotnostně přibližně 2 % borát obsahujícího nebo borát vytvářejícího materiálu jakéhokoli typu, s výhodou maximálně 1 % a především jsou takových bělicích přísad prosty.

Jedna kategorie bělicích činidel, kterých se může použít, zahrnuje bělicí činidla na bázi peroxykarboxylové kyseliny a jejích solí. Jakožto vhodné příklady této třídy činidel se uvádějí monoperoxyftaláthexyhydrát hořečnatý, hořečnatá sůl meta-chlorperoxybenzoové kyseliny, 4-nonylamino-4-oxoperoxymásečná kyselina a diperoxydodekandioová kyselina. Taková bělicí činidla jsou popsána v americkém patentovém spise číslo 4 483781 (Hartman, 20. listopadu 1984) v americkém patentovém spise číslo (příhláška vynálezu číslo 740446, Burns a kol., podáno 2. června 1985) v evropské přihlášce vynálezu číslo 0 139354 (Banks a kol., zveřejněna 20. února 1985) a v americkém patentovém spise číslo 4 412684 (Chung a kol., 11. listopadu 1983). Vyšše vynášená bělicí činidla zahrnují také 6-nonylamino-6-oxoperoxynáprstovou kyselinu, jak je popsána v americkém patentovém spise číslo 4 634661 (Burns a kol., 11. ledna 1987).

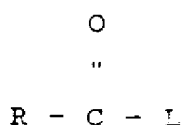
Jedna kategorie bělicích činidel, kterých se může použít, zahrnuje prostředky pro vytváření borátů. Vynálezu takové vytvářející borát

tych činidel. Jakožto oxidanty se používají hypohalogenitová bělicí činidla, například trichlorisokyanurová kyselina a dichlorisokyanuráty sodné a draselné a N-chlorosalkanamidomamidy a N-bromosalkanamidomamidy. Taková činidla se zpravidla přidávají ve hmotnostním množství 0,5 až 10 % vztaheno na hmotnost hotového produktu a výhodou ve hmotnostním množství 1 až 5 %.

Používá se rovněž peroxidových bělicích činidel. Jakožto vhodná peroxidová bělicí činidla se uvádějí karbonatperoxyhydrát sodný, pyrofosfatperoxyhydrát sodný, peroxyhydrát močoviny a peroxid sodný.

Peroxidová bělicí činidla se s výhodou používají spolu s aktivátory bělení, které vedou k in situ produkci ve vodném roztoku (to je v průběhu praní) peroxykyselin odpovídající aktivátoru bělení.

Výhodné aktivátory bělení v čisticích prostředcích podle vynálezu mají obecný vzorec



kde znamená R alkylovou skupinu s přibližně 1 až přibližně 18 atomy uhlíku, přičemž nejdelší alkylový řetězec od karbonylového atomu uhlíku a zahrnující karbonylový atom uhlíku obsahuje přibližně 6 až přibližně 10 atomů uhlíku a L znamená uvolňovanou skupinu, konjugát kyseliny, jehož hodnota pKa je přibližně 4 až přibližně 13. Tyto aktivátory bělení jsou popsány v americkém patentovém spise číslo 4 915 854 (Mao a kol. 10. dubna 1990) a v americkém patentovém spise číslo 4 412 924 (shora uvedeném).

V oboru jsou známa také jiná bělicí činidla než kyslíková a jsou použitelná v čisticích prostředcích podle vynálezu. Jedním typem nekyslíkatých kyslíkových bělicích činidel zvláštního významu jsou fotoaktivovaná bělicí činidla, jako jsou například sulfonované minečnaté a/nebo křemité stálodermíny. Tyto materiály se mohou ukládat na substrát v průběhu praní. Po osázení světlem v přítomnosti kyslíku, jako například při navěšení k sušení na denním světle se sulfonovaný stálodermín minečnatý aktivuje a tím se substrát vybělí. Výhodné stálodermíny minečnaté a křemité

aktivované bělení jsou popsány v americkém patentovém spise číslo 4 033718 (Holcombe a kol., 5. července 1977). Zpravidla obsahuje čisticí prostředek hmotnostně 0,025 až 1,25 % sulfonovaného ftalocyaninu zinečnatého.

Polymerní činidla podporující uvolňování špíny

Pro čisticí prostředky podle vynálezu se může dále použít jakýchkoliv polymerních činidel, která podporují uvolňování špíny. Polymerní činidla, podporující uvolňování špíny, mají jak hydrofilní segmenty, které hydrofilizují povrch hydrofobních vláken, jako jsou polyesterová a nylonová vlákna, tak hydrofobní segmenty k ukládání na hydrofobních vláknech, přičemž zůstávají ulpělá i po dokončení praní a máchání a slouží tak k zakotvení hydrofilních segmentů. To umožňuje, že se následně vzniklé skvrny při dalším praní v přítomnosti činidla, podporujícího uvolňování špíny snadněji čistí.

Polymerní činidla, podporující uvolňování špíny, vhodná pro práci prostředky podle vynálezu zahrnují například deriváty celulózy, jako jsou například hydroxyethercelulózové polymery, dále blokové kopolymery ethylentereftalátu nebo propylentereftalátu s polyethylenoxidem nebo polypropylenoxidtereftalát.

Deriváty celulózy, které jsou funkční jakožto činidla podporující uvolňování špíny, jsou obchodně dostupná a zahrnují hydroxyethery celulózy jako například Methocel[®] (společnosti Dow).

Celulózová činidla, podporující uvolňování špíny, používaná pro čisticí prostředky podle vynálezu, zahrnují také činidla volená ze souboru zahrnujícího alkylcelulózu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylovém podílu a hydroxyalkylcelulózu se 4 atomy uhlíku v alkylovém podílu, jako jsou například methylcelulóza, ethylcelulóza, hydroxypropylmethylcelulóza a hydroxybutylmethylcelulóza. Nejrozumnější deriváty celulózy, vhodné jakožto činidla, podporující uvolňování špíny, jsou popsána v americkém patentovém spise číslo 4 000093 (Nicol a kol., 28. prosince 1976).

Činidla podporující uvolňování špíny charakterizovaná poly(vinylester)hydrofobními segmenty zahrnují roubované kopolymery poly(vinylesteru) například vinylesterů s 1 až 6 atomy uhlíku,

s výhodou poly(vinylacetátu) roubovaného na polyalkylenoxidovou kostru, jako je polyethylenoxidová kostra. Takové materiály jsou známy a jsou popsány v evropské přihlášce vynálezu číslo O 219048, zveřejněné 22. dubna 1987 (Kud a kol.) Jakožto vhodná činidla, podporující uvolňování špíny tohoto typu se uvádějí materiály typu SOKALAN, například SOKALAN HP-22, obchodní produkt společnosti BASF (Německo).

Jedním typem výhodného činidla, podporujícího uvolňování špíny, je kopolymer mající statistické bloky ethylentereftalátu a polyethylenoxid (PEO) teraftalátu. Především tyto kopolymery obsahují opakující se jednotky ethylentereftalátu a polyethylenoxidtereftalátu v molovém poměru jednotek ethylentereftalátu k jednotkám polyethylenoxidtereftalátu přibližně 25 : 75 až přibližně 35 : 65, přičemž jednotky polyethylenoxidtereftalátu mají molekulovou hmotnost přibližně 300 až přibližně 2000. Molekulová hmotnost tohoto polymerního činidla, podporujícího uvolňování špíny je přibližně 25000 až přibližně 55000. Takové prostředky jsou popsány v americkém patentovém spise číslo 3 959230 (Hays, 25. května 1976) a podobné kopolymery jsou popsány v americkém patentovém spise číslo 3 893929 (Basadur, 8. července 1975).

Dalším výhodným polymerním činidlem, podporujícím uvolňování špíny, je polyester s opakujícími se jednotkami ethylentereftalátovými, obsahující hmotnostně 10 až 15 % ethylentereftalátových jednotek spolu s hmotnostně 90 až 80 % polyoxyethylentereftalátových jednotek, odvozených od polyoxyethylenglykolu o střední molekulové hmotnosti 300 až 5000 a s molovým poměrem ethylentereftalátových jednotek k polyoxyethylentereftalátovým jednotkám v polymerní sloučenině 2 : 1 až 6 : 1. Jakožto příklady tohoto polymeru se uvádějí ochodně dostupné materiály ZELCON 5126 (společnosti Dupont) a MILEASE T (společnosti ICI). Tyto polymery a způsoby jejich přípravy jsou popsány v americkém patentovém spise číslo 4 702857 (Gosselink, 27 října 1987).

Jiným výhodným polymerním činidlem, podporujícím uvolňování špíny, je sulfonovaný produkt v podstatě lineárního esterového oligomeru, obsahujícího oligomerní esterovou kostru tereftaloylových a oxyakylenoxy opakujících se jednotek a konc_{ové} podíly

kovalentně vázané na kostru, přičemž tato činidla, podporující uvolňování špíny jsou ovozena od allylalkoholethoxylátu, dimethyltereftalátu a 1,2-propylendiolu, přičemž po sulfonaci mají koncové podíly každého oligomeru středně celkově přibližně 1 až přibližně 4 sulfonátové skupiny. Tato činidla, podporující uvolňování špíny jsou již popsána v americkém patentovém spise číslo 4 968451 (J.J. Scheibel) a v americké přihlášce vynálezu číslo 07/474,709, E.P.Gosselink, podané 29. ledna 1990).

Jakožto jiná vhodná činidla, podporující uvolňování špíny, se uvádějí ethylovou nebo methylovou skupinou začepičkované ("capped") 1,2-propylentereftalát-polyethylentereftalátové polyester, které jsou popsány v americkém patentovém spise číslo 4 711730 (Gosselink a kol., 8. prosince 1987), aniontové odčepičkované oligomerní estery, které jsou popsány v americkém patentovém spise číslo 4 721580 (Gosselink, 26. ledna 1988), přičemž koncové čepičky zahrnují sulfopolyethoxyskupiny, odvozené od polyethylen-glykolu (PEG), blokové polyesterové oligomerní sloučeniny, které jsou popsány v americkém patentovém spise číslo 4 702857 (Gosselink, 27. října 1987), mající polyethoxykoncové čepičky obecného vzorce $X-(OCH_2CH_2)_n$, kde znamená n 12 až přibližně 43 a X alkylou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo s výhodou methylovou skupinu.

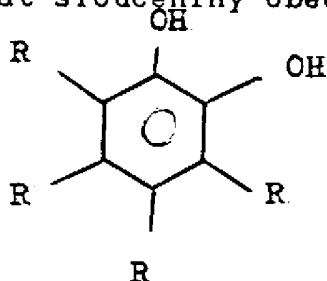
Přídavná činidla, podporující uvolňování špíny, zahrnují činidla podporující uvolňování špíny, která jsou popsána v americkém patentovém spise číslo 4 877896 (Maldonado a kol., 31. října 1989), přičemž jsou popsány aniontové, zvláště sulfoaroylové, na konci začepičkované tereftalátové estery. Tereftalátové estery obsahují nesymetricky substituované oxy-1,2-alkylenoxyjednotky.

Pokud se činidel podporujících uvolňování špíny používá, jsou obecně obsažena ve hmotnostním množství 0,01 % až přibližně 10,0 %, vtaženo na hmotnost čistícího prostředku, zpravidla ve hmotnostním množství 0,1 až 5 % a především 0,2 až 3,0 %.

Chelatační činidla

Prací prostředky podle vynálezu mohou také popřípadě obsahovat jedno nebo několik chelatačních činidel železa nebo

jsou také užitečná v čisticích prostředcích podle vynálezu. Tato činidla mohou obsahovat sloučeniny obecného vzorce



kde alespoň jednou skupinou symbolu R je skupina $-SO_3H$ nebo $-COOH$ nebo její sůl a jejich směsi. Takováto polyfunkční substituovaná aromatická chelatační a sekvestrační činidla jsou popsána v americkém patentovém spise číslo 3 812 044 (Connor a kol., 21. května 1974). Jakožto výhodné sloučeniny tohoto typu v kyselé formě se uvádějí dihydroxydisulfobenzeny například 1,2-dihydroxy-3,5-disulfobenzen. Alkalické čisticí prostředky podle vynálezu mohou obsahovat tato činidla ve formě soli s alkalickým kovem, s amoniem nebo substituovaným amoniem (například ve formě monoethanolaminové, diethanolaminové a triethanolaminové soli).

Pokud se chelatačních činidel používá, jsou obecně obsažena ve hmotnostním množství 0,1 % až přibližně 10,0 %, vztaženo na hmotnost čisticího prostředku, s výhodou ve hmotnostním množství 0,1 až 3,0 %, vztaženo na hmotnost čisticího prostředku jako celku.

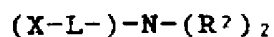
Činidla podporující odstraňování hlinkové špíny a její redepozici

Prací prostředky podle vynálezu mohou také popřípadě obsahovat polyethylenglykoly ve vodě ethoxylované aminy mající schopnost odstraňovat jílovitou špínu a bránit její redepozici.

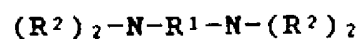
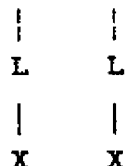
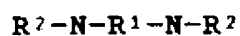
Polyethylenglykolové sloučeniny, vhodné pro prací prostředky podle vynálezu, mají zpravidla molekulovou hmotnost přibližně 400 až 100 000 s výhodou přibližně 1000 až přibližně 20 000, především 2000 až přibližně 12 000 a nejvýhodněji přibližně 4000 až přibližně 8000. Takové sloučeniny jsou obchodně dostupné pod označením Carbowax[®] společnosti Carbide, Danbury, Conn.

Ve vodě rozpustné ethoxylované aminy jsou s výhodou voleny z následujících skupin:

1) ethoxylované monoaminy obecného vzorce



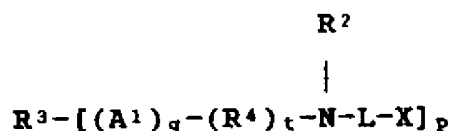
2) ethoxylované diaminy obecného vzorce



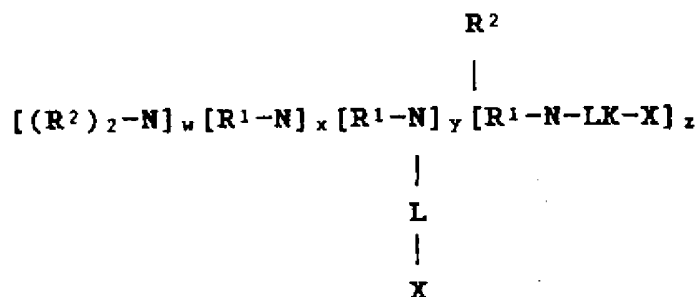
nebo



3) ethoxylované polyaminy obecného vzorce



4) ethoxylované aminové polymery obecného vzorce

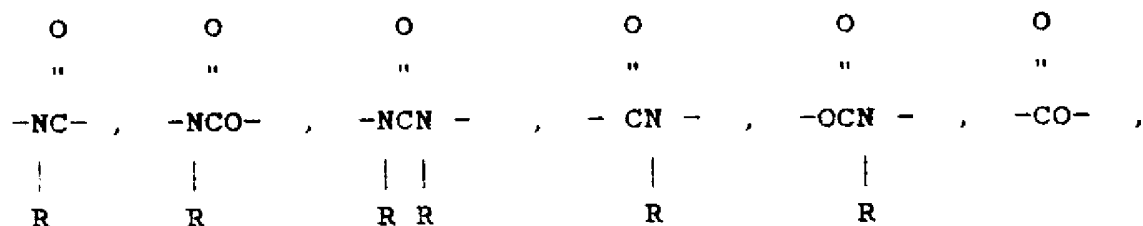


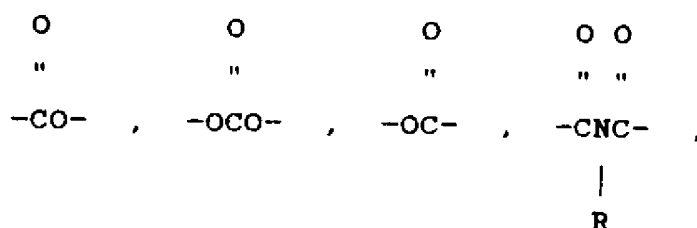
a

5) jejich směsi,

přičemž znamená

A¹ skupinu obecného vzorce



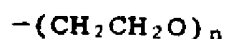


nebo atom kyslíku,

- R atom vodíku nebo alkylovou nebo hydroxyalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylovém podílu,
- R¹ alkylenovou skupinu, hydroxyalkylenovou skupinu, alkenylenovou skupinu s 2 až 12 atomy uhlíku, arylenovou skupinu nebo alk-arylenovou skupinu nebo oxyalkylenový podíl s 2 až 3 atomy uhlíku a s 2 až 20 oxyalkylenovými jednotkami za podmínky, že se nevytvoří žádné vazby mezi atomem dusíku a atomem kyslíku,
- R² vždy hydroxyalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, podíl -L-X nebo dvě skupiny symbolu R² dohromady podíl (CH₂)_r, -A²-(CH₂)_s, kde znamená A² atom kyslíku nebo methylenovou skupinu, r 1 nebo 2, s 1 nebo 2 a r + s 3 nebo 4,
- X neiontovou skupinu, aniontovou skupinu nebo jejich směs
- R³ substituovanou alkylovou skupinu, hydroxyalkylovou skupinu nebo alkenylovou skupinu s 3 až 12 atomy uhlíku, arylovou nebo alkarylovou skupinu mající substituční polohy,
- R⁴ alkylenovou skupinu, hydroxyalkylenovou skupinu, alkenylenovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, arylenovou skupinu nebo alk-arylenovou skupinu nebo oxyalkylenový podíl s 2 až 3 atomy uhlíku a s 2 až 20 oxyalkylenovými jednotkami za podmínky, že se nevytvoří žádné vazby mezi atomem kyslíku a atomem kyslíku nebo atomem dusíku a atomem kyslíku,
- L hydrofilní řetězec, který obsahuje polyoxyalkylenový podíl obecného vzorce



kde znamená R⁵ alkylenovou nebo hydroxyalkylenovou skupinu s 3 až 4 atomy uhlíku a m a n takové číslo, aby podíly vzorce



znamenalý hmotnostně alespoň přibližně 50 % těchto polyoxyalkylenových podílů,

přičemž v případě monoaminů znamená m 0 až přibližně 4 a n alespoň přibližně 12 a přičemž v případě diaminů znamená m 0 až přibližně 3 a n alespoň přibližně 6, jestliže R^1 znamená alkylenovou skupinu, hydroxyalkylenovou nebo alkenylenovou skupinu s 2 až 3 atomy uhlíku, a alespoň 3, jestliže R^1 neznamená alkylenovou skupinu, hydroxyalkylenovou nebo alkenylenovou skupinu s 2 až 3 atomy uhlíku; v případě polyaminů a aminových polymerů znamená m 0 až přibližně 10 a n alespoň přibližně 3; p 3 až 8, q 1 nebo 0, t 1 nebo 0 za podmínky, že t znamená 1, jestliže q znamená 1; w 1 nebo 0; $x + y + z$ alespoň 2 a $y + z$ alespoň 2. Nejvýhodnějším činidlem uvolňujícím špínu a bránícím redepozici špíny je ethoxylovaný tetraethylenpentamin. Příklady ethoxylovaných aminů jsou dále popsány v americkém patentovém spise číslo 4 597898 (VanderMeer, 1. června 1986). Jinou skupinou výhodnou se zřetelem na odstraňování a redepozici špíny jsou kationtové sloučeniny, popsané v evropské přihlášce vynálezu, zveřejněné 27. června 1984 (Oh a Gosselink). Jiná činidla, podporující uvolňování špíny a bránící její redepozici jsou ethoxylované aminové polymery, popsané v evropské přihlášce vynálezu číslo 111 984, zveřejněné 27. června 1984 (Gosselink), dále obojetné polymery, popsané v evropské přihlášce vynálezu číslo 112 592, zveřejněné 4. června 1984 (Gosselink) a aminoxidy popsané v americkém patentovém spise číslo 4 548744 (Connor, 22. října 1985).

Jakožto nejvýhodnější činidla podporující uvolňování špíny a bránící její redepozici se uvádějí ethoxylovaný tetramethylenpentamin a polyethylenglykoly o molekulové hmotnosti 4000 až 8000.

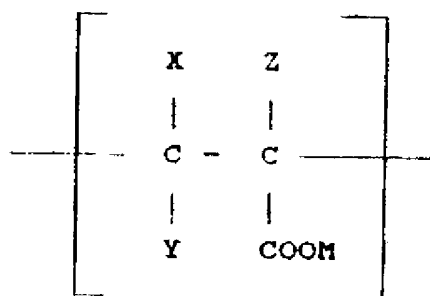
Granulované prací prostředky obsahují takové sloučeniny zpravidla ve hmotnostním množství přibližně 0,01 % až přibližně 10,0 % se zřetelem na činidlo pro odstraňování částicové špíny. Kapalně prací prostředky jich obsahují zpravidla hmotnostně přibližně 0,01 až přibližně 5,0 %.

Polymerní dispergační činidla

V pracích prostředcích podle vynálezu se mohou s výhodou používat polymerní polykarboxylátová dispergační činidla. Tato

Šinidla mohou napomáhat při odstranění vápenaté a hořečnaté tvrdosti vody. Mohou podporovat působení builderů podobně jako polykarboxyláty. Jakkoliv není zaměrem jakékoliv omezení na nějakou teorii, je domněnka, že polymerní dispergační šinidla podporují užítkově charakteristiky detergentních builderů, pokud se jich používá s jinými buildery (včetně nízkomolekulárních polykarboxylátů) inhibicí krystalového růstu, peptizací uvolňované částicové špíny a antiredepozicí.

Polykarboxylátové materiály, kterých se používá jakožto polymerních dispergačních šinidel v čisticích prostředcích podle vynálezu jsou polymery nebo kopolymery, které obsahují hmotnostně alespoň přibližně 60 % segmentů obecného vzorce



n

kde X, Y a Z jsou voleny vždy ze souboru, zahrnujícího atom kyslíku, methylovou skupinu, karboxyskupinu, karboxymethylovou skupinu, hydroxyskupinu a hydroxymethylovou skupinu; solitvorný kationt a n znamená přibližně 30 až přibližně 400. S výhodou znamená X atom vodíku nebo hydroxyskupinu, Y atom vodíku nebo karboxyskupinu, Z atom vodíku a M atom vodíku, alkalický kov, amoniovou skupinu nebo substituovanou amoniovou skupinu.

Polymerní karboxylátové materiály tohoto typu se mohou připravovat polymerací nebo kopolymerací vhodných nenasyčených monomerů, s výhodou ve formě jejich kyselin. Nenasyčené monomerní kyseliny které mohou být polymerovány na formu vhodného polymerního polykarboxylátu zahrnují kyselinu akrylovou, maleinovou (nebo maleinanhydrid), fumarovou, itakonovou, akonitovou, mesakonovou, citrakonovou a methylenmaleinovou kyselinu. Přítomnost v polymerních karboxylátech monomerních segmentů, prostých karboxylátových podílů, jako jsou například vinylmethyletherové, styre-

nové, ethylenové a podobné segmenty je vhodná, za předpokladu, že takové segmenty netvoří hmotnostně více než 40 %.

Obzvláště vhodné polymerní karboxyláty se mohou odvodit od akrylové kyseliny. Takové polymery na bázi akrylové kyseliny, které jsou užitečné podle vynálezu jsou ve vodě rozpustné soli polymerované akrylové kyseliny. Střední molekulová hmotnost takových polymerů v kyselinové formě je s výhodou přibližně 2000 až přibližně 10000, zvláště přibližně 4000 až přibližně 7000 a především 4000 až 5000. Jakožto ve vodě rozpustné soli takových polymerů kyseliny akrylové se příkladě uvádějí soli alkalických kovů, amoniové a substituované amoniové soli. Rozpustné polymery tohoto typu jsou o sobě známými materiály. Užitečné polyakryláty tohoto typu pro použití v čisticích prostředcích podle vynálezu jsou popsány v americkém patentovém spise číslo 3 308067 (Diehl, 3. března 1967).

Kopolymerů na akryryl/maleinové bázi se také může použít jakožto výhodných složek dispergačních/antiredepozičních činidel. Taková činidla zahrnují ve vodě rozpustné soli kopolymerů kyseliny akrylové a kyseliny maleinové. Střední molekulová hmotnost takových kopolymerů v kyselé formě je s výhodou přibližně 5000 až 100000, zvláště přibližně 6000 až 60000 a především přibližně 7000 až 60000. Poměr akrylátových k maleátovým segmentům v takových kopolymerech je obecně přibližně 30 : 1 až přibližně 1 : 1, zvláště přibližně 10 : 1 až 2 : 1. Ve vodě rozpustné soli takových kopolymerů kyseliny akrylové a kyseliny maleinové mohou zahrnovat například soli alkalických kovů, amoniové a substituované amoniové soli. Rozpustné kopolymery akrylátů a maleinátů tohoto typu jsou známy a jsou popsány v evropské přihlášce vynálezu, 66915 zveřejněné 15. prosince 1982.

Prací prostředky podle vynálezu obsahují popřípadě uvedená polymerní dispergační činidla ve hmotnostním množství obecně přibližně 0,2 až přibližně 10 %, s výhodou přibližně 1 až přibližně 5 %.

Zjasňovací činidla

Jakékoliv opticky zjasňující činidlo nebo jiné zjasňující

čínidlo nebo bělicí čínidlo se může včleňovat do čisticích prostředků podle vynálezu.

Volba zjasňovacího čínidla pro čisticí prostředky podle vynálezu závisí na různých faktorech, jako jsou například typ čisticího prostředku, povaha ostatních obsažených složek v čisticím prostředku, teplota prací lázně, stupeň míchání a poměr praného materiálu k velikosti nádoby.

Volba zjasňovacího čínidla závisí na typu čištěného materiálu, jako je například bavlna, syntetické vlákno. Jelikož většina pracích prostředků se používá k čištění nejrůznějších textilií, má prací prostředek obsahovat směs zjasňovacích čínidel, která je účinná pro různé typy textilií. Je ostatně důležité, aby jednotlivé složky takové směsi zjasňovacích čínidel byly kompatibilní.

Obchodní zjasňovací čínidla, kterých může být použito pro čisticí prostředky podle vynálezu se mohou klasifikovat na podskupiny, které zahrnují (bez záměru jakéhokoliv omezení) deriváty stilbenu, pyrazolinu, kumarinu, karboxylové kyseliny, methincyaninů, dibenzothiofen-5,5-dioxidu, azolů, pětičlenných a šestičlenných heterocyklů a jiná směsná čínidla. Příklady takových zjasňovacích čínidel jsou uvedeny v publikaci "The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents" (Produkce a použití fluorescenčních zjasňovacích čínidel), M. Zahradník, publikoval John Wiley & Sons, New York (1982).

Jakožto stilbenové deriváty, kterých se může použít v čisticích prostředcích podle vynálezu se bez záměru o jakékoliv omezení příkladně uvádějí: deriváty bis(triazinyl)aminostilbenů, bisacylaminoderiváty stilbenu, triazolové deriváty stilbenu, oxadiazolové deriváty stilbenu, oxazolové deriváty stilbenu a styrylové deriváty stilbenu.

Určité deriváty bis(triazinyl)aminostilbenu, které mohou být užitečné v čisticích prostředcích podle vynálezu, mohou být připraveny ze 4,4 diaminstilben-2,2'-disulfonové kyseliny.

Jakožto kumarinové deriváty, kterých se může použít v čisticích prostředcích podle vynálezu se bez záměru o jakékoliv omezení příkladně uvádějí: deriváty substituované v poloze 3, v poloze 7 a v poloze 3 a 7.

Jakožto deriváty karboxylové kyseliny, kterých se může použít v čistících prostředcích podle vynálezu se bez záměru o jakékoliv omezení příkladně uvádějí: deriváty kyseliny fumarové, deriváty kyseliny benzoové, deriváty kyseliny p-fenylen-bis-akrylové, deriváty kyseliny naftalendikarboxylové, deriváty heterocyklické kyseliny a deriváty skořicové kyseliny.

Deriváty kyseliny skořicové, kterých se může použít v čistících prostředcích podle vynálezu se mohou dále dělit na skupiny, které bez záměru o jakékoliv omezení zahrnují: deriváty kyseliny skořicové, styrylazoly, styrylbenzofurany, styryloxadiazoly, styryltriazoly a styrylpolyfenyly, jak je uvedeno na str. 77 shora uvedené Zahradnikovy publikace.

Styrylazoly se mohou dále dělit na podskupiny, které zahrnují styrylbenzoxazoly, styrylimidazoly a styrylthiazoly, jak je uvedeno na str. 78 shora uvedené Zahradnikovy publikace.

Uvedené tři podtřídy zjasňovacích činidel nejsou ovšem vyčerpávajícím přehledem podtříd do kterých mohou být styrylazoly podtříděny.

Opticky zjasňující činidla jsou deriváty dibenzothiofen-5,5-dioxidu, popsaného na str. 741 až 749 publikace The Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, svazek 3, a na str. 737 a 750 (John Wiley & Sons, Inc., 1962), přičemž je zahrnut 5,5-dioxid 3,7-diaminodibenzothiofen-2,8-disulfonové kyseliny.

Jakožto opticky zjasňující činidla se uvádějí azoly, které jsou deriváty pětičlenných heterocyklů. Tyto sloučeniny se dále dělí na podtřidu monoazolů a bisazolů. Příklady monoazolů a bisazolů jsou uvedeny v citované publikaci Kirk-Othmer.

Ještě dalšími opticky zjasňujícími činidly jsou deriváty šestičlenných heterocyklů, popsaných v citované publikaci Kirk-Othmer. Příklady takových činidel zahrnují opticky zjasňující činidla odvozená od pyridinu a opticky zjasňující činidla, odvozená od 4-aminonaftalamidu.

Vedle již shora popsaných opticky zjasňujících činidel se mohou použít nejrůznější další činidla. Příklady takových dalších možných opticky zjasňujících činidel jsou uvedeny na str. 93 až 95 shora uvedené Zahradnikovy publikace a zahrnují 1-hydroxy-3,6-

8-pyrentrisulfonovou kyselinu, 2,4-dimethoxy-1,3,5-triazin-6-yl-pyren, 4,5-difenylimidazolondisulfonovou kyselinu a deriváty pyrazolinchinolinu.

Další specifické příklady opticky zjasňujících činidel jsou uvedeny v americkém patentovém spise číslo 4 790 856 (Wixon, 13. prosince 1988). Jakožto taková opticky zjasňující činidla se uvádějí produkty řady PhorwhiteTM společnosti Verona. Jakožto další opticky zjasňující činidla se dále uvádějí: Tinopal UNPA, Tinopal CBS a Tinopal 5BM společnosti Ciba-Geigy; Arctic White CC a Arctic White CWD společnosti Hilton Davis, Itálie; 2-(4-styryl-fenyl)-2H-naftol[1,2-d]triazoly; 4,4'-bis-(1,2,3-triazol-2-yl)-stilbeny; 4,4'-bis(styryl)bisfenyly a γ -aminokumariny. Jakožto specifické příklady těchto opticky zjasňujících činidel se uvádějí 4-methyl-7-diethylaminokumarin; 1,2-bis(-benzimidazol-2-yl)ethylen; 1,3-difenylpyrazoliny; 2,5-bis-(benzoxazol-2-yl)thiofen; 2-styrylnaft[1,2-d]oxazol a 2-(stilben-4-yl)-2H-nafto[1,2-d]-triazol.

Další opticky zjasňující činidla, kterých lze použít v pracích prostředcích podle vynálezu jsou popsány v patentovém spise číslo 3 646 015 (Hamilton, 29. února 1972).

Případný obsah opticky zjasňujících činidel v pracích prostředcích podle vynálezu je hmotnostně přibližně 0,05 až přibližně 2,0 %, s výhodou přibližně 0,1 % až přibližně 1,0 %, vztaženo na hmotnost pracího prostředku.

Činidla potlačující pění

Známé sloučeniny nebo sloučeniny, které se uvádějí ve známost pro snižování nebo potlačování vytváření pěny se mohou vnášet do čistících prostředků podle vynálezu. Vnášení takových látek, označovaných jakožto činidla potlačující pění může být žádoucí, jelikož polyhydroxyamidy mastných kyselin jakožto povrchově aktivní činidla mohou zvyšovat stabilitu pěny. Činidla potlačující pění mohou být důležitá, pokud čistící prostředek obsahuje poměrně silně pěnicí povrchově aktivní činidlo spolu s polyhydroxyamidem mastných kyselin jakožto povrchovým činidlem. Potlačování pění je obzvláště žádoucí v případě čistících prost-

ředků určených pro použití v automatických pračkách plněných čelně. Takové pračky jsou charakterizovány bubnem pro prádlo a prací lázeň, s vodorovnou osou, který se otáčí kolem této osy. Tento typ míchání může vést k vysokému pění a následkem toho ke snížení pracího působení. Použití činidel snižujících pění může mít proto zvláštní význam za praní v horké lázni a za podmínek vysoké koncentrace pracího prostředku.

Jakožto činidel potlačujících pění se může použít nejrůznějších sloučenin. Činidla, potlačující pění, jsou v oboru široce známa. Obecně jsou popsána například v publikaci Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, třetí vydání, svazek 7, str. 430 až 447 (John Wiley & Sons, Inc., 1979). Jedna kategorie činidel potlačujících pění, která je zvláštního významu, zahrnuje monokarboxylové mastné kyseliny a jejich rozpustné soli. Tyto sloučeniny jsou popisovány v americkém patentovém spise číslo 2 954347 (Wayne St. John, 27. září 1960). Monokarboxylové mastné kyseliny a jejich soli pro použití jakožto přísad, snižujících pění, mají uhlovodíkový řetězec s 10 až přibližně 24 atomy uhlíku, s výhodou se 12 až 18 atomy uhlíku. Jakožto vhodné se uvádějí soli s alkalickým kovem, například sodné, draselné a lithné soli, dále amoniové soli a alkanolamoniové soli. Tyto sloučeniny jsou považovány za výhodná činidla snižující pění.

Prací prostředky mohou také obsahovat činidla potlačující pění nepovrchově aktivního charakteru. Taková činidla zahrnují například: vysoko molekulární uhlovodíky, jako jsou parafin, estery mastné kyseliny (například triglyceridy mastných kyselin), estery jednomocných alkoholů mastných kyselin, alifatické ketony s 18 až 40 atomy uhlíku (například stearon). Další činidla potlačující pění zahrnují N-alkylované aminotriaziny, například tri- až hexaalkylmelaminy nebo di- až tetraalkyldiaminchlorotriaziny, vytvořené jakožto produkty reakce kyanurchloridu se dvěma až třemi moly primárního nebo sekundárního aminu obsahujícího 1 až 24 atomy uhlíku, propylenoxidu a monostearylfosfátů, například monostearylalkoholfosfátester a monostearyl-dialkalický kovofosfát (například s draslíkem, sodíkem nebo lithiem jakožto alkalickým kovem) a fosfátestery. Uhlovodíky, jako například parafin a halo-

genovaný parafin, se mohou používat v kapalně formě. Kapalně uhlovodíky mohou být kapalnými při teplotě místnosti a za tlaku okolí a mají lící teplotu přibližně -40 až přibližně $+5$ °C a minimální teplotu varu ne nižší než přibližně 110 °C za tlaku okolí. Je také známé použití voskových uhlovodíků, s výhodou o teplotě tání pod přibližně 100 °C. Uhlovodíky představují výhodnou kategorii činidel potlačujících pění pro čisticí prostředky podle vynálezu. Uhlovodíková činidla potlačující pění jsou popsána například v americkém patentovém spise číslo 4 265779 (5. května 1981 (Gandolfo a kol.)). Tyto uhlovodíky zahrnují alifatické, cyklické, aromatické a heterocyklické nasycené nebo nenasyacené uhlovodíky s přibližně 12 až přibližně 70 atomy uhlíku. Zde používaným výrazem "parafin" se vždy míní v případě činidel potlačujících pění, směsi pravých parafinů a cyklických uhlovodíků.

Další výhodnou kategorií činidel potlačujících pění, jsou silikonová činidla potlačující pění. Tato kategorie zahrnuje použití polyorganosiloxanových olejů, jako je například polydimethylsiloxan, disperze nebo emulze polyorganosiloxanových olejů nebo pryskyřic a směsi polyorganosiloxanu s částicemi oxidu křemičitého, přičemž je polyorganosiloxan chemicky sorbován a nanesen na oxid křemičitý. Silikonová činidla potlačující pění, jsou v oboru dobře známa a jsou popsána například v americkém patentovém spise číslo 4 265779 (Gandolfo a kol., 5. května 1981) a v evropské přihlášce vynálezu číslo 89307851.9, zveřejněné 7. února 1990 (Starch M.S.).

Další silikonová činidla potlačující pění jsou popsána v americkém patentovém spise číslo 3 455839, který se týká činidel a způsobů omezujících pění vodných roztoků včleňováním malých množství polydimethylsiloxanových kapalin.

Směsi silikonů a silanovaného oxidu křemičitého jsou popsány například v německé zveřejněné přihlášce vynálezu DOS číslo 2 124526. Silikonové odpěňovače a silikonová činidla potlačující pění v granulovaných čisticích prostředcích jsou popsána v americkém patentovém spise číslo 3 933672 (Bartolotta a kol.) a v americkém patentovém spise číslo 4 652392 (Baginski a kol.,

24. března 1987).

Jakožto příkladné činidlo potlačující pění pro účely vynálezu se uvádí množství potlačují pění činidla ovládajícího pění, sestávajícího v podstatě z následujících složek:

- i) polydimethylsiloxanová kapalina mající viskozitu přibližně $20 \text{ mm}^2/\text{s}$ až přibližně $1500 \text{ mm}^2/\text{s}$ při teplotě 25°C ,
- ii) hmotnostně přibližně 5 až přibližně 50 dílů na 100 dílů (i) silikonové pryskyřice složené z jednotek $(\text{CH}_3)_3\text{Si}_{1/2}$ a jednotek oxidu křemičitého při hmotnostním poměru jednotek $(\text{CH}_3)_3\text{Si}_{1/2}$ a jednotek SiO_2 přibližně 0,6 : 1 až přibližně 1,2 : 1 a
- iii) hmotnostně přibližně 1 až přibližně 20 dílů na 100 dílů složky podle odstavce (i) pevného silikagelu.

Činidla potlačující pění případně použitá, se používají v množství "potlačujícím pění". "Množstvím potlačujícím pění" se míní, že pracovník v oboru formuluje čisticí prostředek za volby množství činidla, potlačujícího pění v požadované míře. Například v případě vysoce pěnicích povrchově aktivních činidel se používá poměrně více činidel potlačujících pění k dosažení žádoucího omezení pění než v případě málo pěnicích povrchově aktivních činidel.

Prací prostředky podle vynálezu obsahují obecně hmotnostně 0 až přibližně 5 % činidel, potlačujících pění. Pokud se jako činidel, potlačujících pění, použije monokarboxylových mastných kyselin a jejich soli, jsou obsaženy obecně ve hmotnostním množství přibližně až 5 %, vztaženo na hmotnost pracovního prostředku. S výhodou se používá hmotnostně přibližně 0,5 až přibližně 3 % monokarboxylátů mastných kyselin, jakožto činidel potlačujících pění. Pokud se jako činidel, potlačujících pění, použije silikonových činidel, jsou obsažena obecně ve hmotnostním množství přibližně 2,0 %, vztaženo na hmotnost pracovního prostředku jakkoliv se může použít i většího množství. Horní hranice má praktickou povahu, jelikož se předně uvažuje minimalizace nákladů a účinnost menšího množství pro účinné omezení pění. S výhodou se silikonových činidel proti pění používá ve hmotnostním množství přibližně 0,01 % až přibližně 1 % a především ve hmotnostním množství

ví přibližně 0,25 % až přibližně 0,50 %. Jak shora uvedeno, zahrnují tato hmotnostní procenta jakýkoliv oxid křemičitý, které ho se může použít spolu s polyorganosiloxanem, jakož také jakékoliv pomocné přísady. Mono^ostearyl^ofosfátů se obecně používá ve hmotnostním množství přibližně 0,1 až přibližně 2 %, vztaženo na hmotnost pracovního prostředku.

Uhlovodíkových činidel k potlačování pění se zpravidla používá ve hmotnostním množství přibližně 0,1 až přibližně 5,0 %, jakkoliv se může také použít většího množství.

Další složky

Čistící prostředek podle vynálezu může obsahovat další složky vhodné pro čistící prostředky včetně například jiných povrchově aktivních činidel, nosičů, hydrotropních přísad, pomocných přísad, barviv, pigmentů a rozpouštědel pro kapalně prostředky.

Kapalné čistící prostředky mohou obsahovat vodu a jiná rozpouštědla jakožto nosiče. Vhodné jsou nízkomolekulární primární a sekundární alkoholy, jako jsou například methanol, ethanol, propanol a isopropanol. Jednomocné alkoholy jsou výhodné pro solubilizační povrchově aktivní činidla, může se však používat také polyolů obsahujících 2 až přibližně 6 atomů uhlíku a 2 až přibližně 6 hydroxylových skupin (jako jsou například propylenglykol, ethylenglykol, glycerin a 1,2-propandiol).

Prací prostředky podle vynálezu se s výhodou formulují tak, aby v průběhu použití ve vodné čistící operaci měla prací lázeň hodnotu pH přibližně 6,5 až přibližně 11, s výhodou přibližně 7,5 až přibližně 10,5. Kapalné čistící prostředky mají hodnotu pH s výhodou přibližně 7,5 až přibližně 9,5, s výhodou přibližně 7,5 až přibližně 9,0. Způsoby řízení hodnoty pH a doporučená množství zahrnují použití například pufrů, alkálií a kyselin, jak je pracovníkům v oboru obecně známo.

Vynález se rovněž týká způsobu čištění substrátů, jako jsou například vlákna, látky, tvrdé povrchy, kůže uváděním takového substrátu do styku s čisticím prostředkem, obsahujícím detergentní enzym a jeden nebo několik aniontových, neiontových nebo kationtových povrchově aktivních činidel, přičemž takový čis-

ticí prostředek obsahuje účinnost enzymu podporující množství polyhydroxyamidu mastné kyseliny, zpravidla hmotnostně alespoň přibližně 1 % takového polyhydroxyamidu mastné kyseliny, vztaženo na hmotnost čistícího prostředku, v přítomnosti rozpouštědla, jako je například voda nebo s vodou mísitelné rozpouštědlo (například primární a sekundární alkoholy). S výhodou se čištění provádí za míchání, které čištění podporuje. Vhodnými prostředky pro takové míchání jsou tření rukou, avšak s výhodou použití kartáčku, houbičky, hadříku nebo jiného čistícího zařízení, automatické pračky na prádlo nebo automatické myčky nádobí.

Příklady provedení vynálezu

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

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

N-methylglukamin (195 g, 1,0 mol, Aldrich, M4700-O) a methyllaurát (Procter & Gamble CE 1270, 220,9 g, 1,0 mol) se vnesou do baňky. Směs pevné a kaplné látky se zahřívá za míchání a vymývání dusíkem k vytvoření taveniny (přibližně 125 minut). Když teplota taveniny dosáhne 145 °C, přidá se katalyzátor (bezvodý

práškový uhličitan sodný, 10,5 g, 0,1 mol, J.T. Baker). Zastaví se promývání dusíkem a odčávací a výstup dusíku se nastaví k získání vakua 16,95 kPa. Od této chvíle se reakční teplota udržuje na 150 °C nastavením Variacu a/nebo zvyšováním nebo spouštěním pláště.

V průběhu sedmi minut se první methanolové bublinky ukáží na menisku reakční směsi. Pak nastává brzy bouřlivá reakce. Methanol se oddestilovává, dokud se vytváří. Vakuum se nastaví na přibližně 33,86 kPa. Vakuum se zvyšuje přibližně následovně (v kPa po dobu danou v minutách): 33,86 kPa po 3 minuty, 67,72 kPa po 7 minut, 84,65 po 10 minut. Po jedenácti minutách od začátku vytváření methanolu se zahřívání a míchání přeruší současně s určitým pěněním. Produkt se ochladí a nechá se ztuhnout.

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

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

Nejprve se připraví pasta povrchově aktivního činidla smíšením příslušného povrchově aktivního činidla s vodou nebo s alkoholem. Povrchově aktivní činidla, obsažená v této pastě povrchově aktivního činidla, obsahují polyhydroxyamidy mastné kyseliny podle vynálezu. Ideálně má být pasta povrchově aktivního činidla čerpatelná při teplotě místnosti nebo při zvýšené teplotě. Odděleně se v mísící nádobě mísí nevodná rozpouštědla, pasta nebo roztok povrchově aktivních činidel, roztavené mastné kyseliny, vodný ethoxylovaný tetraethylenpentin, pufry, alkálie a voda. Hodnota pH produktu se upraví buď přidáním vodného roztoku kyseliny citronové nebo přidáním roztoku hydroxidu sodného na přibližně 8,5. Po nastavení hodnoty pH se přidají konečné složky, jako například činidla, podporující uvolňování špíny, enzymy, barviva a parfem. Získaná směs se míchá až do dosažení jednofázového produktu.

Příklad 1 a 2

Tyto příklady dokládají kapalně detergenční prostředky pro

vysoké nároky obsahující systém polyhydroxyamid mastné kyseliny/
přídavný neiontový povrchově aktivní systém.

Příklad číslo (procenta hmotnostní)

Složka	1	2
C ₁₂₋₁₄ alkyl- N-methylglukamid	10,00	15,00
C ₁₂₋₁₃ alkylethoxylát (středně 6,5)	15,00	10,00
kokosová mastná kyselina	3,00	3,00
dodecyltrimethylamoniumchlorid	0,18	0,18
kyselina citronová	1,00	1,00
monoethanolamin	2,50	2,50
ethoxylovaný tetraethylenpentamin	1,50	1,50
proteáza (1 AU/g)	0,53	0,53
voda & směs (rozpouštědla, polymery podporující uvolňování špíny, parfe- my, barviva a podobné přísady)	do	100 %

Příklad 3 až 7

Tyto příklady dokládají kapalně detergenční prostředky pro
vysoké nároky obsahující systém polyhydroxyamid mastné kyseliny/
přídavný neiontový povrchově aktivní systém.

Příklad číslo (procenta hmotnostní)

Složka	3	4	5	6	7
C ₁₂₋₁₄ alkyl-N- methylglukamid	4,20	5,62	16,88	6,25	5,00
C ₁₂₋₁₃ alkylethoxylát (středně 6,5)	3,40	2,50	2,50	7,50	2,50
C ₁₄₋₁₅ alkylethoxy- (středně 2,25)sulfát	12,60	16,88	5,62	-	7,50
C ₁₅₋₁₆ parafinsulfonát sodný	-	-	-	11,25	10,00
tartrátmonosukcinát/tar- trát disukcinát	3,40	-	-	-	-
kokosová mastná kyselina	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
dodecyltrimethyl- amoniumchlorid	0,51	0,18	0,18	0,18	0,18

kyselina citronová	3,40	1,00	1,00	1,00	1,00
monoethanolamin	1,05	2,50	2,50	2,50	2,50
ethoxylovaný tetraethyl- lenpentamin	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
zjasňovač	0,11	0,11	0,11	-	-
proteáza (1 AU/g)	0,80	0,51	0,51	0,53	0,53
amyláza (325M AmU)	-	0,24	0,24	-	-
propandiol	4,50	4,00	4,00	-	-
ethanol	1,18	3,00	3,00	-	-
hydroxid sodný (nasta- vení hodnoty pH)	3,00	1,50	1,50	-	-
kalciumpromát	0,29	0,89	0,89	-	-
natriumpromát	0,34	0,34	0,34	-	-
natriumtoluensulfonát/ natriumkumensulfonát	2,91	2,00	2,00	-	-
voda & směs (rozpuštědla, polymery, podporující uvolňování špíny, parfe- my, barviva a podobné přísady)				do 100	%

Příklad 8 až 10

Tyto příklady dokládají kapalně detergenční prostředky pro vysoké nároky obsahující systém polyhydroxyamid mastné kyseliny/ přídatné neiontové povrchově aktivní systémy spolu s aniontovými povrchově aktivními činidly.

Složka	Příklad číslo (procenta hmotnostní)		
	8	9	10
C ₁₂₋₁₄ alkyl-N- methylglukamid	3,10	3,10	4,10
C ₁₂₋₁₃ alkylethoxylát (středně 6,5)	9,30	3,10	2,10
C ₁₄₋₁₅ alkylethoxy- (středně 2,25)sulfát	-	3,00	4,00
C ₁₅₋₁₆ parafinsulfonát sodný	-	3,10	-
lineární C _{1,8} alkylbenzen- sulfonát	-	-	3,10

tartrátmonosukcinát/tar-			
trát disukcinát	-	10,00	-
kyselina citronová	-	10,00	20,00
oxydisukcinát	20,00	-	-
polyakrylát (molekulová			
hmotnost 4500)	1,50	1,50	1,50
monoethanolamin	1,00	1,00	1,00
zjasňovač	0,11	0,11	0,11
Maxacal	0,21	0,21	0,21
propandiol	5,50	5,50	5,50
ethanol	0,87	0,87	0,87
hydroxid sodný (nasta-			
vení hodnoty pH)	1,39	1,39	1,39
kalciumpromát	0,21	0,21	0,21
natriumpromát	0,34	0,34	0,34
natriumtoluensulfonát/			
natriumkumensulfonát	5,00	5,00	5,00
voda & směs (rozpuštědla, polymery,			
podporující uvolňování špíny, parfe-			
my, barviva a podobné přísady)		do 100	%

Příklad 8 až 10

Tyto příklady dokládají kapalně detergenční prostředky pro vysoké nároky obsahující alkylpolysacharid jakožto přídavné ne-
iontové povrchově aktivní činidlo v neiontovém povrchově aktivním
systému podle vynálezu. Příklady dokládají prací prostředky pro
teplostu prací lázně přibližně 50 °C za výhodné koncentrace
přibližně 2 000 ppm se zřetelem na hmotnost lázně, přičemž se
připravují stejně, jako je popsáno pro čisticí prostředky podle
příkladů 1 až 10.

Složka	Příklad číslo (procenta hmotnostní)		
	11	12	13
C ₁₂₋₁₄ alkyl-N-			
methyglukamid	15,00	10,00	8,00
C ₁₂₋₁₄ alkylpolyglykosid			
(středně 1,4)	10,00	10,00	-

C ₁₂₋₁₅ alkylethoxylát			
(středně 7,0)	-	-	10,00
C ₁₂₋₁₄ alkylethoxylát			
(středně 7,0)	-	5,00	-
dodecyldimethylaminoxid	-	-	4,00
C ₁₂₋₁₄ mastná kyselina	3,00	3,00	-
dodecyltrimethylamoniumchlorid	0,20	0,20	-
dimethylamoniumchlorid kyselin			
loje	-	-	3,60
kyselina citronová	1,00	1,00	-
monoethanolamin	2,50	2,50	-
ethoxylovaný tetraethylen-			
pentamin	1,50	1,50	1,50
případné složky a rozpouštědla		do 100	%

Příklad 14 až 15

Tyto příklady dokládají granulované detergenční prostředky pro vysoké nároky obsahující systémy polyhydroxyamid mastné kyseliny/ přídatné neiontové povrchově aktivní systémy. Příklady dokládají prací prostředky pro teplotu prací lázně přibližně 50 až 60 °C za koncentrace přibližně 800 ppm se zřetelem na hmotnost lázně. Tyto detergenční prostředky se připravují míšením koncentrované pasty obsahující polyhydroxyamid, alkylethoxylát, optické zjasňovací činidlo a přibližně hmotnostně 20 % vody s jakýmkoliv nutnými suchými složkami v mísiči s vysokým stříhem, například v mísiči Eirich RVO2. Do koncentrované pasty se mohou vmíchat další případné suché složky v granulované nebo práškové formě v uvedeném mísiči s vysokým stříhem nebo se mohou přidávat následně do mísiče s rotačním bubnem.

Složka	Příklad číslo (procenta hmotnostní)	
	14	15
C ₁₂₋₁₄ alkyl-N-		
methylglukamid	8,00	10,00
C ₁₂₋₁₅ alkylethoxylát		
(středně 7,0)	12,00	10,00

Zeolit A	30,00	15,00
natriumcitrát	-	30,00
natriumkarbonát	30,00	20,00
zjasňovač	1,00	1,00
případné složky	10,40	5,90
zbylá voda	8,60	8,10
celkem	100,00	100,00

Příklad 16

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

Použije se reakční směsi obsahující 84,87 g methylesteru mastné kyseliny (dodavatel Procter & Gamble, methylester CE1270), 75,00 g N-methyl-D-glukaminu (dodavatel Aldrich Chemical Company M4700-0), 1,04 g methoxidu sodného (dodavatel: Aldrich Chemical Company 16,499-2) a 68,51 g methylalkoholu (hmotnostně 30 % vztaženo na reakční směs). Reakční nádoba má standardní vybavení pro zpětný tok, sušicí trubku, kondenzátor a míchací tyčinku. Při tomto způsobu se směšuje N-methylglukamin s methanolem za míchání v prostředí argonu a zahřívání se začíná s dobrým mícháním (míchací tyčinka, zpětný tok). Po 15 až 20 minutách má roztok žádanou teplotu a přidá se ester a methoxid sodný jakožto katalyzátor. Vzorky se periodicky odebírají k monitorování průběhu reakce, přičemž se roztok dokonale vyčerpá za 63,5 minut. Soudí se, že v této chvíli je reakce prakticky kompletní. Reakční směs se udržuje na teplotě zpětného toku po dobu 4 hodin. Získaná reakční směs váží 156,16 g. Po vakuovém vysušení je celkový výtěžek 106,92 g granulovaného vyčištěného produktu, který lze snadno rozdrtit na malé částičky. Procentový výtěžek není vypočten na této bázi, jelikož odebírání vzorku v průběhu reakce celkový výtěžek ovlivňuje. Reakce se také může převádět za hmotnostně 80% nebo 90% koncentrace reakčních složek po dobu až 6 hodin, čímž se získají produkty za vzniku mimořádně malého obsahu vedlejších produktů.

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

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

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

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

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

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

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

Jak shora uvedeno, polyhydroxyamidy mastných kyselin, odvozené od vyšších sacharidů, jako je například maltóza a laktóza, jsou mnohem rozpustnější než jejich protějšky. Kromě toho se zdá, že rozpustnější polyhydroxyamidy mastných kyselin mohou napomáhat v různé míře solubilizaci jejich méně rozpustných protějšků. Pracovník v oboru může proto volit například jako surovinu místo kukuřičného sirupu s vysokým obsahem glukózy sirup obsahující malé

množství maltózy (například hmotnostně 1 nebo více procent %). Získaná směs polyhydroxymastných kyselin má obecně výhodnější charakteristiky rozpustnosti v širokém oboru teplot a koncentrací než polyhydroxyamid mastné kyseliny, odvozený od "čisté" glukosy. Vedle ekonomických předností použití směsi cukrů ve srovnání s čistým cukrem vykazují polyhydroxyamidy mastných kyselin, připravené ze směsi cukrů ještě výhody snadné manipulace při výrobě. V některých případech se však projevuje pokles odstraňování tuků (při mytí nádobí) při koncentraci maltamidu mastné kyseliny nad přibližně 25 % a určité ztráty pění při koncentraci nad přibližně 33 % (jde o procentový obsah od maltamidu odvozených polyhydroxyamidů mastných kyselin na rozdíl od polyhydroxyamidů mastných kyselin odvozených od glukosy). Určité změny jsou možné v závislosti na délce řetězce podílu mastné kyseliny. Pracovník v oboru může volit takové směsi, které považuje za výhodné pro polyhydroxyamidy mastných kyselin, které mají poměr monosacharidů (například glukózy) k disacharidům a k vyšším sacharidům (například k maltóze) přibližně 4 : 1 až přibližně 99 : 1.

Příprava výhodných necyklizovaných polyhydroxyamidů mastných kyselin z esterů mastných kyselin a z N-alkylpolyolů se může provádět v alkoholických rozpouštědlech při teplotě přibližně 30 až přibližně 90 °C a s výhodou přibližně 50 až 60 °C. Nyní se zjistilo, že pro pracovníka v oboru může být vhodné například při přípravě kapalných detergentů pracovat v 1,2-propylenglykolovém rozpouštědle, jelikož se glykolové rozpouštědlo nemusí z reakčního produktu dokonale odstraňovat před použitím pro přípravu hoto- vého čisticího prostředku. Podobně je pro pracovníka v oboru vhodné připravovat pevný, zpravidla granulovaný čisticí prostředek při teplotě 30 až 90 °C v rozpouštědlech, která obsahují ethoxylované alkoholy, například ethoxylované (EO 3-8) alkoholy s 2 až 14 atomy uhlíku, které jsou obchodním produktem NEODOL 23 EO6,5 (Shell). Jestliže se použije ethoxylátů, je výhodné, aby neobsahovaly podstatnější množství neethoxylovaného alkoholu a především aby neobsahovaly podstatnější množství monoethoxylova- ného alkoholu (označení "T").

Jakkoliv způsoby přípravy polyhydroxyamidů mastných kyselin

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

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

Příprava N-alkylpolyhydroxyaminu z cukerného sirupu, získaného z rostlin.

1. Příprava aduktu

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

Tabulka I

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

50

4

6

10

-

-

-

Ze shora uvedených hodnot je zřejmé, že Gardnerova barva pro adukt je mnohem horší, když se teplota zvyšuje nad 30 °C a při přibližně 50 °C je doba, po kterou má adukt Gardnerovu barvu pod 7 je pouze 30 minut. Pro delší reakci a/nebo dobu prodlevy má být teplota nižší než přibližně 20 °C. Gardnerova barva má být menší než přibližně 7 a s výhodou menší než přibližně 4 pro dosažení dobré barvy glukaminu.

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

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

Tabulka II

	Gardnerova barva (přibližně)						
kukuřičný sirup	1	1	1	1+	0	0	0+
adukt	3	4/5	7/8	7/8	1	2	1

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

II. Reakce s vodíkem

Adukt, získaný shora uvedeným postupem a s Gardnerovou

barvou 1 nebo nižší se hydrogenuje následujícím postupem:

Přibližně 539 g aduktu ve vodě a přibližně 23,1 g niklového katalyzátoru G49B (United Catalysts) se vnese do autoklávu o obsahu jeden litr a promyje se dvakrát vodíkem o přetlaku 1380 kPa při teplotě 20 °C. Tlak vodíku se zvýší na 9660 kPa a teplota se zvýší na 50 °C. Přetlak se zvýší na 11 040 kPa a teplota se udržuje na 50 až 55 °C po dobu tří hodin. V této chvíli je produkt hydrogenován z 95 %. Teplota se pak zvýší na přibližně 85 °C na dobu přibližně 30 minut a reakční směs se dekantuje a katalyzátor se odfiltruje. Z produktu se odstraní voda a methylamin odpařením, čímž se získá 95% N-methylglukamin ve formě bílého prášku.

Shora uvedený způsob se opakuje s přibližně 23,1 g Raneyova niklu jakožto katalyzátoru za následujících obměn. Katalyzátor se promyje třikrát a reaktor s katalyzátorem v reaktoru se promyje dvakrát vodíkem za přetlaku 1380 kPa, načež se tlak vodíku v autoklávu upraví na 11 040 kPa na dobu dvou hodin, v průběhu hodiny se tlak uvolní a v reaktoru se znova nastaví přetlak 11040 kPa. Adukt se pak čerpá do reaktoru o přetlaku vodíku 1380 kPa a o teplotě 20 °C a reaktor se propláchne vodíkem o přetlaku 1380 kPa, což se opakuje.

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

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

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

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

kterým je velmi lehce žlutý roztok.

Přibližně 190 g tohoto aduktu ve vodě a přibližně 9 g niklového katalyzátoru GE9B (United Catalyst) se vnese do autoklávu o obsahu 200 ml a promyje se třikrát vodíkem při teplotě přibližně 20 °C. Tlak vodíku se zvýší na přibližně 1380 kPa a teplota se zvýší na přibližně 50 °C. Tlak se zvýší na 1715 kPa a teplota se udržuje na přibližně 50 až 55 °C po dobu tři hodin. Teplota produktu, který je hydrogenován přibližně z 95 %, se zvýší na přibližně 85 °C po dobu přibližně 30 minut a produktem po odstranění vody a odpaření je přibližně 95% N-methylglukamin ve formě bílého prášku.

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

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

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

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

Reakce se provádí následujícím způsobem:

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

dobu jedné až dvou hodin.

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

Reakce glukaminového adukčního produktu se provádí následujícím způsobem:

1. Vnese se přibližně 134 g aduktu (Gardnerovo číslo barvy menší než 1) a přibližně 5,8 g niklového katalyzátoru G 49B do autoklávu o obsahu 200 ml,
- 2) reakční směs se propláchne vodíkem za tlaku přibližně 1380 kPa dvakrát při teplotě 20 až 30 °C,
- 3) tlak vodíku se zvýší na přibližně 2760 kPa a teplota se zvýší na přibližně 50 °C,
- 4) tlak se zvýší na přibližně 3,45 MPa, reakce se nechává probíhat po dobu tří hodin, teplota se přitom udržuje přibližně 50 až 55 °C a odebere se vzorek 1,
- 5) teplota se zvýší přibližně na 85 °C na dobu přibližně 30 minut,
- 6) dekantuje se a odfiltruje se katalyzátor, odebere se vzorek 2.

Podmínky pro reakci za konstantní teploty jsou následující:

1. Vnese se přibližně 134 g aduktu a přibližně 5,8 g niklového katalyzátoru do autoklávu o obsahu 200 ml,
- 2) reakční směs se propláchne vodíkem za tlaku přibližně 1380 kPa dvakrát při nízké teplotě,
- 3) tlak vodíku se zvýší na přibližně 2760 kPa a teplota se zvýší na přibližně 50 °C,
- 4) tlak se zvýší na přibližně 3,45 MPa, reakce se nechává probíhat po dobu tři a půl hodiny, teplota se přitom udržuje jak shora uvedeno,
- 5) dekantuje se a odfiltruje se katalyzátor. Vzorek 3 odpovídá přibližně teplotě 50 až 55 °C, vzorek 4 přibližně teplotě 75 °C a vzorek 5 přibližně teplotě 85 °C. (Reakční doba pro teplotu přibližně 85 °C je přibližně 45 minut.)

Všechny procesy poskytují N-methylglukamin podobné čistoty (přibližně 94%) a podobného čísla Gardnerovy barvy. Avšak jediné dvoustupňové tepelné zpracování poskytuje dobrou stálost barvy a

při reakci při teplotě 85 °C je jen nepatrné zabarvení bezprostředně po reakci.

Příklad 17

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

Stupeň 1: Reakční složky: monohydrát maltózy (Aldrich, partie O1318KW), methylamin (hmotnostně 40% roztok ve vodě)(Aldrich, partie O3325TM), Raneyův nikl, 50% suspenze (UAD 52-73D, Aldrich, partie 12921LW).

Reakční složky se vnesou do skleněné vložky (250 g maltózy, 428 g methylaminového roztoku, 1200 g katalyzátorové suspenze - 50 g Raneyova niklu) a vložka se vloží do kolébaného autoklávu o obsahu 3 litrů, který se promyje dusíkem (o přetlaku 3,45 MPa, třikrát) a vodíkem (o přetlaku 3,45 MPa, dvakrát) a autokláv se kolébá v prostředí vodíku při teplotě 28 až 50 °C po dobu weekendu. Surová reakční směs se filtruje ve vakuu dvakrát přes filtr ze skleněných mikrovláken se silikagelovou vrstvou. Filtrát se zkoncentruje za získání viskozního materiálu. Konečné stopy vody se odstraní azeotropicky rozpuštěním materiálu v methanolu a pak odstraněním systému methanol/voda na rotační odparce. Konečné vysušení se provádí za vysokého vakua. Surový produkt se rozpustí v refluxovaném methanolu, zfiltruje se, ochladí se ke krystalizaci, zfiltruje se a filtrační koláč se vysuší ve vakuu při teplotě 35 °C. To je řez # 1. Filtrát se zkoncentruje až do začátku vytváření sraženiny a uloží se do lednice přes noc. Pevná látka se odfiltruje a vysuší se ve vakuu. To je řez # 2. Filtrát se opět zkoncentruje na polovinu svého objemu a dojde ke krystalizaci. Vytvoří se velmi malé množství sraženiny. Přidá se malé množství ethanolu a roztok se nechá v mrazáku přes weekend. Pevný materiál se odfiltruje a vysuší se ve vakuu. Spojené pevné podíly obsahují N-methylmaltamin, který se používá ve stupni 2.

Stupeň 2.- Reakční složky: N-methylmaltamin (ze stupně 1), methylestery ztužených kyselin loje, methoxid sodný (25% roztok

v methanolu), absolutní methanol (rozpouštědlo) molový poměr amin : ester 1 : 1, počáteční koncentrace katalyzátoru 10 % molových (vztaženo na hmotnost maltaminu) se zvyšuje na 20 % molových, hmotnostní koncentrace rozpouštědla 50 %.

V utěsněné baňce se 20,36 g methylesteru kyselin loje zahřívá na teplotu bodu svého tání (ve vodní lázni) a vnese se do tříhrdlé baňky s kulatým dnem o objemu 250 ml za mechanického míchání. Baňka se zahřeje na teplotu přibližně 75 °C k předcházení ztuhnutí esteru. Odděleně se smíchá 25,0 g N-methylaminu se 45,36 g methanolu a získaná suspenze se přidá do esteru mastných kyselin loje za dobrého míchání. Přidá se 1,51 g 25% methoxidu sodného v methanolu. Po čtyřech hodinách se reakční směs nevyčeří, takže se přidá dalších 10 % molových katalyzátoru (na celkových 20 % molových) a reakce se nechává probíhat přes noc (přibližně při 68 °C), přičemž se po této době směs vyčeří. Reakční baňka se pak upraví pro destilaci. Teplota se zvýší na 110 °C. Destilace za tlaku okolí pokračuje po dobu 60 minut. Pak se započne s vysokovakuovou destilací, která se provádí 14 minut, přičemž se v této době stane produkt vysoce hustý. Produkt se ponechá v reakční baňce při teplotě 110 °C (vnější teplota) po dobu 60 minut. Produkt se vyjme z baňky a trituruje se v ethyletheru přes weekend. Ether se odstraní na rotační odparce a produkt se uloží v pícce přes noc a mele se na prášek. Jakýkoliv zbylý N-methylmaltamin se odstraní z produktu za použití silikagelu. Silikagelová suspenze ve 100% methanolu se vnese do nálevky a promyje se několikrát 100% methanolem. Koncentrovaný vzorek produktu (20 g ve 100 ml 100% methanolu) se vnese na silikagel a eluuje se několikrát za použití vakua a několikrát se promyje methanolem. Shromážděné eluační činidlo se odpaří k suchu (na rotační odparce). Jakýkoliv ester mystných kyselin loje se odstraní triturováním v ethylacetátu přes noc a zfiltruje se. Filtrační koláč se suší ve vakuu přes noc. Produktem je lojový alkyl N-methylmaltamid.

Při obměněném způsobu stupně 1 se shora uvedený reakční sled může provádět za použití obchodního kukuřičního sirupu, obsahujícího glukózu nebo směsi glukózy a zpravidla 5 % nebo více

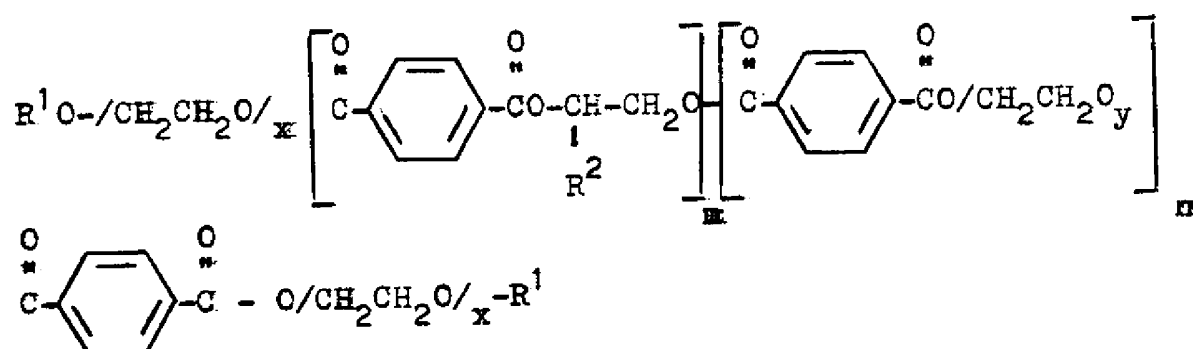
maltózy. Získané polyhydroxyamidy mastné kyseliny a směsi se mohou použít v jakémkoliv detergentu.

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

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

Pracovníci v oboru, připravující prací prostředky, obsahující přísady podporující uvolňování špíny, mohou volit z nejrozumnějších činidel (popsaných například v amerických patentových spisech číslo 3 962152, 4 116885, 4 238531 4 702857, 4 721580 a 4 877896). Přidavná činidla, podporující uvolňování špíny zahrnují neiontový oligomerní esterifikační produkt reakce směsi obsahující zdroj alkoxyskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku ukončených po-

lyethoxyjedenotek (například vzorce $\text{CH}_3[\text{OCH}_2\text{CH}_2]_{10}\text{OH}$), zdroj tereftaloylových jedenotek (například dimethyltereftalát), zdroj poly(oxyethylen)oxyjedenotek (například polyethylenglykol 1500), zdroj oxyisopropylenoxyjedenotek (například 1,2-propylenglykol) a zdroj oxyethylenoxyjedenotek (například ethylenglykol), zvláště za molového poměru oxyethylenoxyjedenotek : oxyisopropylenoxyjedenotek alespoň přibližně 0,5 : 1. Taková neiontová činidla ovlivňující, uvolňování špiny mají obecný vzorec



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

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

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

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

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

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

Kapalný prací prostředek pro vysoké nároky podle vynálezu se připravuje dále uvedeným způsobem. Je nutno uvážit, že stálost enzymů v takových kapalných pracích prostředcích je značně nižší než v granulovaných pracích prostředcích. Před odbouráním se však lipázové a celulázové enzymy mohou chránit použitím stabilizátorů enzymů, jako například formátu a kyseliny borité. Stabilita lipázy je však poměrně špatná v přítomnosti alkylbenzensulfonátových (LAS) povrchově aktivních činidel. Zřejmě alkylbenzensulfonátová povrchově aktivní činidla denaturují lipázu a dále se zdá, že denaturovaná lipáza je mnohem zranitelnější napadání proteázou.

Se zřetelem na shora uvedené úvahy, zvláště, jak připomenuto, se zřetelem na svizele v případě kapalných prostředků, je třeba vyřešit kapalně čisticí prostředky obsahující současně lipázu, proteázu a celulázu jakožto enzymy. Je třeba vyvinout takové terciární enzymové systémy ve stabilních kapalných čisticích prostředcích spolu s účinnou směsí povrchově aktivních činidel. Kromě toho je obtížné vnášet enzymy peroxidázu a/nebo amylázu, aby byly stále v takových čisticích prostředcích.

Nyní se zjistilo, že různé směsi lipáz, proteáz, celuláz, amyláz a peroxidáz jsou přiměřeně stále v přítomnosti určitých nealkylbenzensulfonátových povrchově aktivních systémů, takže se mohou formulovat účinné pevné a dokonce i tekuté čisticí prostředky pro vysoké nároky. Ve skutečnosti formulace stálých, kapalných, enzym obsahujících čisticích prostředků je vysokou výhodou výhodných provedení vynálezu.

Podle známého stavu techniky obsahují kapalně čisticí prostředky, které obsahují zpravidla LAS nebo směsi LAS s povrchově aktivními činidly typu $RO(A)_nSO_3M$ označované jako "AES" a jde tedy o směsi LAS/AES. Na rozdíl od toho kapalně čisticí prostředky podle vynálezu obsahují binární směsi AES a polyhydroxyamidů mastných kyselin podle vynálezu. Jakkoliv může být obsaženo minimální množství LAS, je nutno uvážit, že jsou touto přítomností enzymy poškozovány. Proto je výhodné, aby byly kapalně čisticí prostředky v podstatě prosté LAS (to znamená, aby jich obsahovaly méně než hmotnostně přibližně 1 % a především 0 %).

Vynález se proto také týká kapalných čisticích prostředků,

které sestávají hmotnostně:

- a) z přibližně 1 až přibližně 50 %, s výhodou z přibližně 4 až přibližně 40 % aniontového povrchově aktivního činidla,
- b) z přibližně 0,001 % až přibližně 2 % detergenčně aktivního enzymu,
- c) z polyhydroxyamidu mastné kyseliny obecného vzorce I



kde znamená

R¹ atom vodíku, uhlovodíkovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, 2-hydroxyethylovou skupinu, 2-hydroxypropylovou skupinu nebo jejich směs

R² uhlovodíkovou skupinu s 5 až 31 atomy uhlíku a

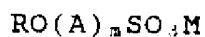
Z polyhydroxyuhlovodíkovou skupinu s lineárním uhlovodíkovým řetězcem s alespoň třemi hydroxylovými skupinami, přímo vázanými na řetězec nebo její alkoxylovaný derivát, přičemž je tento prostředek v podstatě prostý alkylbenzensulfonátu,

v množství účinném k podpoře enzymu, s výhodou v množství hmotnostně přibližně 0,5 až 12 %,

- d) z neiontového povrchově aktivního činidla, obsaženého s výhodou ve hmotnostním množství přibližně 1 až přibližně 20 % se zřetelem na alkoxylovaný alkohol s 12 až 18 atomy uhlíku se 3 až 10 ethylenoxidovými skupinami,

přičemž jsou prostředky v podstatě prosté alkylbenzensulfonátu.

Ve vodě rozpustným aniontovým povrchově aktivním činidlem je pro tento účel s výhodou ("AES")) sloučenina obecného vzorce



kde znamená R nesubstituovanou alkylovou skupinu s 10 až 24 atomy uhlíku nebo hydroxyalkylovou skupinu s 10 až 24 atomy uhlíku, A ethoxyjednotku nebo propoxyjednotku, m celé číslo větší než 0 a M atom vodíku nebo kationt. S výhodou znamená R nesubstituovanou alkylovou skupinu s 12 až 18 atomy uhlíku, A ethoxyjednotku, m přibližně 0,5 až přibližně 6 a M kationt. Kationtem je s výhodou kovový kationt (například draslík, lithium, vápník, a hoř-

čík, především však sodík) nebo amoniový nebo substituovaný amoniový kationt.

Je výhodné, aby poměr shora uvedeného povrchově aktivního činidla ("AES") k polyhydroxyamidu mastné kyseliny byl přibližně 1 : 2 až přibližně 8 : 1, s výhodou přibližně 1 : 1 až přibližně 5 : 1 a především přibližně 1 : 1 až přibližně 4 : 1.

Kapalné čisticí prostředky mohou alternativně obsahovat polyhydroxyamid mastné kyseliny, AES a hmotnostně přibližně 0,5 až přibližně 5 % kondenzačního produktu lineárního alkoholu s 8 až 22 atomy uhlíku (s výhodou s 10 až 20 atomy uhlíku s přibližně 1 až přibližně 25, zvláště přibližně 2 až přibližně 18 mol ethylenoxidu na mol alkoholu.

Jak shora uvedeno, mají kapalné čisticí prostředky podle vynálezu s výhodou hodnotu pH 10% vodného roztoku o teplotě 20 °C přibližně 6,5 až přibližně 11,0, s výhodou přibližně 7,0 až přibližně 8,5.

Instantní čisticí prostředky podle vynálezu s výhodou dále obsahují přibližně 0,1 až přibližně 50 % detergenčního builderu. Takové prostředky obsahují s výhodou přibližně 0,1 až přibližně 20 % kyseliny citronové nebo její ve vodě rozpustné soli, a přibližně 0,1 až přibližně 20 % ve vodě rozpustného sukcinátu, tart-rátu a zvláště jejich sodné soli a jejich směsi, nebo hmotnostně přibližně 0,1 až přibližně 20 % oxydisukcinátu nebo jejich směsi se shora uvedenými buildery, Může se tedy používat hmotnostně 0,1 až 50 % alkenylsukcinátu.

Výhodná kapalná činidla podle vynálezu obsahují hmotnostně přibližně 0,0001 až přibližně 2 %, s výhodou hmotnostně přibližně 0,0001 až přibližně 1 % a především hmotnostně přibližně 0,001 až přibližně 0,5 %, vztaženo na aktivní část detergenčního enzymu. Enzymy se s výhodou volí ze souboru zahrnujícího proteázu (jakožto výhodný enzym), lipázu (rovněž jakožto výhodný enzym), amylázu, cellulázu, peroxidázu a jejich směsi. Výhodné jsou čisticí prostředky se dvěma nebo několika třídami enzymů, přičemž alespoň jedním z enzymů je proteáza.

Jakkoliv jsou z literatury znamy například detergenční proteasy a cellulázy, může být detergenční lipáza poněkud méně běž-

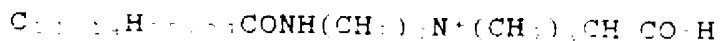
ná. Jakožto použitelná lipáza se uvádí Amano AKG a Bacillis Sp lipáza (například enzymy Solvay). Lipázy jsou popsány například v evropské přihlášce vynálezu číslo EP A O 399681, zveřejněné 28. listopadu 1990, v evropské přihlášce vynálezu EP A O 218272, zveřejněné 15. dubna 1987 a v přihlášce vynálezu PCT/DK 88/00177, zveřejněné 18. května 1989.

Jakožto vhodné houbové lipázy se uvádějí lipázy produkované *Humicola lanuginosa* a *Thermomyces lanuginosus*. Nejvýhodněji se lipázy získávají klonováním genu z *Humicola lanuginosa* a expresí genu v *Aspergillus oryzae*, jako je popsáno v evropském patentovém spise číslo O 258068, známé na trhu pod označením LIPOLASA.

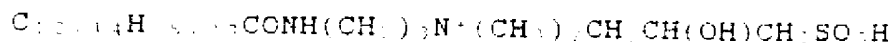
V čisticích prostředcích podle vynálezu se může používat hmotnostně přibližně 2 až přibližně 20000, s výhodou přibližně 10 až přibližně 6000 lipázových jednotek lipázy na gram (LU/g) produktu. Lipázovou jednotkou je množství lipázy, které produkuje 1 mikromol titrovatelné kyseliny mléčné za minutu v pH statu kde je hodnota pH 7,0, teplota 30 °C a substrátem je emulze tributyrinu a arabské klovatiny v přítomnosti vápenatých iontů a chloridu sodného ve fosfátovém pufru.

Příklad 18 A až C

Následující příklady objasňují čisticí prostředky pro nízké nároky lehkého ("light duty"), které jsou obzvláště vhodné pro mytí nádobí a pro čištění jiných pevných povrchů. Podle příkladu A až C obsahuje povrchově aktivní činidlo různá alkylethoxysulfátová povrchově aktivní činidla za použití standardní terminologie a označovaná zkratkovitě k udání jejich středního stupně ethoxylace. Tak znamená označení C₁₂₋₁₃(EO(O,68)sulfát sulfatovanou směsnou alkoholovou frakcí s 12 až 13 atomy uhlíku o středním stupni ethoxylace 0,8. Tyto aniontové ethoxysulfáty se s výhodou používají ve formě svých sodných nebo amoniových solí. Označením C₁₂₋₁₃aminoxid se míní směsný dimethylaminoxid se středním obsahem atomů uhlíku 12 až 13. Označením C₁₂₋₁₄AP betain se míní



Označením C₁₂₋₁₄APSultain se míní



Označením C₁₂₋₁₄DM betain se míní



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

Složka	Hmotnostní množství (%)		
	A	B	C
C ₁₂₋₁₄ N-methylglukamid	11,0	8,0	12,7
C ₁₂₋₁₃ EO(0,8)sulfát	-	16,0	10,0
C ₁₂₋₁₄ EO(3)sulfát	11,0	-	2,7
C ₁₂₋₁₃ EO(6,5)sulfát	-	-	-
C ₁₂₋₁₄ AP betain	-	-	2,0
C ₁₂₋₁₄ AP sultain	-	-	-
C ₁₂₋₁₃ aminoxid	2,5	-	-
C ₁₂₋₁₄ DM betain	-	2,0	-
C ₉₋₁₁	0,5	8,0	7,0
Ca ⁺⁺	-	-	0,5
Mg ⁺⁺	0,9	0,25	-
vyvážení	do 100 %		

Příklad 19

Kapalný prací prostředek, použitelný v širokém oboru teplot, vhodný pro použití při poměrně vysokých koncentracích v automatických pračkách, čelně plněných, používaných zvláště v Evropě, má toto složení.

Množství (procenta hmotnostní)	
kokosový (C ₁₂₋₁₄)N-methylglukamid	14,00
C ₁₄₋₁₅ EO(2,25)sulfát, sodná sůl	10,00
C ₁₄₋₁₅ EO(7)	4,00
anhydrid C ₁₂₋₁₄ alkylglukarové kyseliny	4,00

C11-14 mastná kyselina *	3,00
kyselina citronová (bezvodá)	4,60
Proteáza (enzym) ²	0,37
Termamyl (enzym) ³	0,12
Lipoláza (enzym) ⁴	0,36
Carezyme (enzym) ⁵	0,12
Dequest2060S ⁶	1,00
hydroxid sodný (do hodnoty pH 7,6)	5,50
1,2-propandiol	4,70
ethanol	4,00
metaborát sodný	4,00
chlorid vápenatý	0,014
ethoxylovaný tetraethylenpentin ⁷	0,40
zjasňovadlo ⁸	0,13
silan ⁹	0,04
polymer podporující uvolňování špíny ¹⁰	0,20
silikon (k potlačování pěnění) ¹¹	0,40
dispergační činidlo pro silikon ¹²	0,20
voda a složky obsažené v malém množství	do 100 %

- 1 jakožto Synprax 3 společnosti ICI nebo DTSA společnosti Monsanto
- 2 jakožto Protease B podle evropského patentového spisu EPO 034177 (15. listopadu 1989), procento při 40 g/l
- 3 jakožto Amylase společnosti NOVO, procento při 300 KNU/g
- 4 jakožto Lipase společnosti NOVO, procento při 100 KLU/g
- 5 jakožto Cellulase společnosti NOVO, procento při 5000 CEVU/g
- 6 produkt společnosti Monsanto
- 7 produkt společnosti BASF obchodního názvu Lutensol PG105
- 8 Blankophor CPG766 společnosti Bayer
- 9 silanový inhibitor koroze obchodního označení A1130 společnosti Union Carbide nebo Dynasylan triamino společnosti Hüls
- 10 polyester podle amerického patentového spisu číslo 4 711 730
- 11 silikonové činidlo omezující pění obchodního označení Q2-3302 společnosti Dow Corning
- 12 dispergační činidlo pro silikonové činidlo k omezení pění

- obchodního označení DC-3225C společnosti Dow Corning
- * výhodná mastná kyselina je z palmojádrového oleje a obsahuje hmotnostně 12 % kyseliny olejové a 2 % vždy kyseliny stearové a kyseliny linolové

Příklad 20

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

Složka	Hmotnostní množství (%)
SOKALAN CP5 (100% aktivní jako Na sůl) ¹	3,52
DEQUEST 2066 (100% aktivní jako kyselina) ²	0,45
TINOPAL DMS ³	0,28
síran hořečnatý	0,49
Zeolit A (bezvodý)	17,92
karboxymethylcelulóza (100% aktivní) ⁴	0,47
uhličitan sodný	9,44
kyselina citronová	3,50
silikát SKS-6	12,90
lojový alkylsulfát (100% aktivní , Na sůl)	2,82
C ₁₄₋₁₅ alkylsulfát (100% aktivní , Na sůl)	3,50
C ₁₂₋₁₅ alkyl(EO(3)sulfát	1,76
C ₁₆₋₁₈ N-methylglukamid	4,10
DOBANOL C ₁₂₋₁₅ EO(3)	3,54
LIPOLASE (100000 LU/g) ⁵	0,42
SAVINASE (4,0 KNPU) ⁶	1,65
parfem	0,53
X2-3419	0,22
škrob	1,08
stearylalkohol	0,35
natriumperoxykarbonát (povlečený)	22,30
tetraaethylethylendiamin (TAED)	5,90
ftalocyanin zinečnatý	0,02
voda (ex zeolit)	do 100 %

- ¹ SOKALAN je natriumpolyakrylát/maleát společnosti Hoechst
- ² pentafosfonomethyldiethylentriamin společnosti Monsanto
- ³ optické zjasňovače společnosti Ciba Geigy
- ⁴ produkt FINNFIS společnosti Metasaliton
- ⁵ LIPOLASE lipolytický enzym společnosti NOVO
- ⁶ Savinase proteasový enzym společnosti NOVO
- ⁷ X2-3419 je silikonový prostředek proti pění společnosti Dow Corning

Způsob přípravy granulí zahrnuje například různé sušení ve věži, agomeraci, přimíšení za sucha. Procenta jsou míněna hmotnostně.

A.. Drceno a sušeno rozprašováním

Za použití obvyklých způsobů se drtí a suší rozprašováním:

SOKALAN CP5	3,52 %
DEQUEST 2066	0,45 %
TINOPAL DMS	0,28 %
síran hořečnatý	0,49 %
Zeolit A v bezvodé formě	7,10 %
karboxymethylcelulóza	0,47 %

B. Aglomeráty povrchově aktivních činidel

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

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

lojový alkylsulfát	2,72 %
$C_{12-15}EO(3)$ sulfát	1,18 %
Zeolit A	5,30 %
uhličitan sodný	4,50 %

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

Glukosamidový neiontový materiál s 16 až 18 atomy uhlíku se syntetizuje s Dobanol $C_{12-15}EO(3)$ obsaženým v průběhu reakce methylesteru a N-methylglukaminu. $C_{12-15}EO(3)$ působí jako činid-

lo snižující teplotu tání, což umožňuje provádět reakci bez vytváření nežádoucích cyklických glukosamidů.

Připraví se povrchově aktivní směs 20% Dobanol C₁₂₋₁₅ EO(3) a 80% N-methylglukosamidu s 16 až 18 atomy uhlíku a koaglomeruje se s 10 % uhličitanu sodného.

Uvedené částice se pak koaglomerují s vysoce aktivní pastou (70%) sodné soli alkylsulfátu se 14 až 15 atomy uhlíku, s Dobanol C₁₂₋₁₅ EO(3), se Zeolitem A a s extra uhličitanem sodným. Získané částice vykazují dobrou rozpustnost ve studené vodě N-methylglukosamidu s 16 až 18 atomy uhlíku.

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

C ₁₆₋₁₈ N-methylglukosamid	4,10 %
Dobanol C ₁₂₋₁₅ EO(3)	0,94 %
uhličitan sodný	4,94 %
Zeolit A	5,30 %
Na C ₁₄₋₁₅ alkylsulfát	3,50 %
Na C ₁₂₋₁₅ EO(3)sulfát	0,59 %
C. Suché přísady	
Přidávají se následující složky	
peroxyuhličitan	22,30 %
TAED (tetraacetylethylendiamin)	5,90 %
silikát SKS 6 společnosti Hoechst	12,90 %
kyselina citronová	3,50 %
Lipolasa	0,42 %
	100000 LU/g
SAVINASE 4,0 KNP	1,65 %
ftalocyanin zinečnatý (bělidlo)	0,02 %
D. Nástrik	
DOBANOL C ₁₂₋₁₅ EO(3)	2,50 %
parfem	0,53 %
E. Činidlo potlačující pění	

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

Tyto částice mají následující složení:

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

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

Příklad 21

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

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

Příklad 22 A až D

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

kokoamidopropylhydroxysultain	-	1,0	3,0	-
kokoamidopropylbetain	2,0	-	-	-
Mg ⁺⁺	-	-	1,0	1,0
Ca ⁺⁺	0,5	1,0	-	-
natriumtoluensulfonát	3,0	3,0	3,0	3,0
ethanol	4,0	4,0	4,0	4,0
voda		do	100	%

Pro čisticí prostředky, kdy je ¹žádáno vysoké pění (například v případě prostředků na mytí nádobí) je výhodné, aby obsahovaly méně než přibližně 5 %, s výhodou méně než přibližně 2 % především aby neobsahovaly žádné mastné kyseliny se 14 nebo více atomy uhlíku, jelikož tyto mastné kyseliny potlačují pění. Proto se pracovníci v oboru v případě čisticích vysoce pěnících prostředků vyvarovávají zavádění množství takových mastných kyselin, potlačující pění, do vysoce pěnících čisticích prostředků, obsahujících polyhydroxyamidy mastných kyselin a/nebo se vyvarovávají vytváření mastných kyselin se 14 a více atomy uhlíku při skladování hotových čisticích prostředků podle vynálezu. Jednoduchým způsobem je použití esterových reakčních činidel se 12 atomy uhlíku pro přípravu polyhydroxyamidů mastných kyselin. Na štěstí použití aminoxidových nebo sulfobetainových povrchově aktivních činidel může předcházet negativním vlivům na pění způsobených mastnými kyselinami.

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

Polyglutamové kyseliny nebo polyasparagové kyseliny se může účelně použít jako dispergačních činidel se systémem dispergačních činidel zeolit-builder. Jakožto další příklady užitečných činidel pro potlačování pění se uvádějí kapalina AE nebo vločky

DC-544 (společnosti Dow Corning).

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

Průmyslová využitelnost

Neiontový povrchově aktivní systém obsahující polyhydroxyamid mastné kyseliny a alespoň jedno další neiontové povrchově aktivní činidlo zlepšuje neočekávatelně schopnost čisticích například pracích prostředků odstraňovat tukové a olejové skvrny.

P A T E N T O V Ě M A R C H

1. Způsob zlepšování schopnosti čistícího prostředku obsahujícího jedno nebo několik neiontových detergentních povrchově aktivních činidel a případných detergentních pomocných činidel, odstraňovat tukové a olejové skvrny, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že se do čistícího prostředku včleňuje neiontový povrchově aktivní systém, obsahující jeden nebo několik polyhydroxyamidů mastné kyseliny obecného vzorce I



kde znamená

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

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

Z polyhydroxyuhlovodíkovou skupinu s lineárním uhlovodíkovým řetězcem s alespoň třemi hydroxylovými skupinami, přímo vázanými na řetězec, s výhodou N-methylglukamidovou skupinu s 11 až 17 atomy uhlíku, N-methylmaltamidovou skupinu s 11 až 17 atomy uhlíku nebo směs glukamidové a maltamidové skupiny nebo jejich směs nebo jejich alkoxylovaný derivát a

jedno nebo několik přídatných neiontových povrchově aktivních činidel za hmotnostního poměru polyhydroxyamidu mastné kyseliny k přídatnému neiontovému povrchově aktivnímu činidlu 1:5 až 5:1.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že v obecném vzorci I znamená Z podíl odvozený od směsných monosacharidů, disacharidů a polysacharidů z rostlinných zdrojů.

3. Způsob podle nároku 1, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že v obecném vzorci I znamená R-alkylovou nebo alkenylovou skupinu s 15 až 17 atomy uhlíku nebo jejich směs.

4. Způsob odstraňování tukových a olejových skvrn z látek, v y z n a š u j í c í s e t í m , že se látky uvádějí do styku s čisticím prostředkem, jehož schopnost odstraňovat mastné a olejové skvrny je podpořena způsobem podle nároku 1.

5. Způsob odstraňování tukových a olejových zbytků z tvrdých povrchů, v y z n a š u j í c í s e t í m , že se tvrdé povrchy uvádějí do styku s čisticím prostředkem, jehož schopnost odstraňovat tuky a oleje je podpořena způsobem podle nároku 1.

[Handwritten signature and crossed-out text]