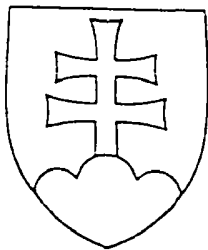


SLOVENSKÁ  
REPUBLIKA

(19)



ÚRAD  
PRIEMYSELNÉHO  
VLASTNÍCTVA

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA  
VYNÁLEZU

(21) 258-93

(13) A3

5(51) C 11 D 1/52, 1/86,  
3/37

(22) 26.03.93

(32) 28.09.90, 06.09.91

(31) 590618, 756094

(33) US

(40) 12.01.94

(71) THE PROCTER AND GAMBLE COMPANY, Cincinnati, Ohio,  
US;

(72) MURCH Bruce Prentis, Cincinnati, Ohio, US;

(54) Detergenčné kompozície s povrchovo aktívnym činidlom z amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny a polymérnym dispergačným činidlom

(57) Detergenčné kompozície obsahujú (a) najmenej 1 % polyhydroxy-mastnej kyseliny vzorca (I), kde  $R^1$  je H,  $C_1-C_4$  hydrokarbyl, 2-hydroxyetyl, 2-hydroxypropyl, alebo ich zmes,  $R^2$  je  $C_7-C_{31}$  hydrokarbyl a Z je polyhydroxyhydrokarbyl majúci lineárny hydrokarbylový reťazec s najmenej 3 hydroxykarbylovými skupinami priamo pripojenými k uvedenému reťazcu alebo jeho alkoxylovaný derivát, (b) najmenej 1 hmot. % čistiacého povrchovo aktívneho činidla, iného než je uvedený amid polyhydroxy-mastnej kyseliny, zvoleného zo skupiny pozostávajúcej z aniónových a neiónových čistiacich povrchovo aktívnych činidiel a ich zmesí, a (c) najmenej 0,5 % polymérneho dispergačného činidla zvoleného zo skupiny pozostávajúcej z polykarboxylátu alebo polyetylén glykolových polymérov.

Detergenčné kompozície s povrchovo aktívnym činidlom z amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny a polymérnym dispergačným činidlom

### Oblasť techniky

Vynález sa týka detergenčných kompozícií obsahujúcich čistiace povrchovo aktívne činidlo a polymérne dispergačné činidlo. Najmä sa vynález vzťahuje na detergenčné kompozície obsahujúce čistiace povrchovo aktívne systémy zahrňujúce amid polyhydroxy-mastnej kyseliny.

### Doterajší stav techniky

Detergenčné kompozície, vhodné pre čistiace účely, ako je pranie textílií, bežne používali až doteraz rad povrchovo aktívnych činidiel, prídavné čistiace zložky konkrétne prispôsobené typu čistenia, aký je potrebný, ako i ďalšie zložky pridávané pre spracovanie alebo estetické účely.

Jeden z typov prídavných čistiacich zložiek, ktorý sa bežne pridáva do detergenčných kompozícií pre použitie na pranie a čistenie textílií, je polymérne dispergačné činidlo, ako sú polykarboxylátové dispergačné činidlá a polyetylén glykolové dispergačné činidlá, pre napomáhanie odstraňovania časticovej špiny z textílií a pod. látok. Tieto polymérne dispergačné činidlá sa používajú v spojení s čistiacími povrchovo aktívnymi činidlami a inými voliteľnými detergenčnými doplnkami, známymi v odbore.

Mnoho z najbežnejšie používaných povrchovo aktívnych činidiel v posledných rokoch bolo odvodených od surovín na bázi ropy. Tie zahŕňajú prevažne povrchovo aktívne činidlá, ako sú lineárne alkylbenzénsulfonáty, ktoré môžu poskytovať výborný celkový čistiaci účinok v širokej škále podmienok. Najmä alkylbenzénsulfonáty poskytujú výborne čistenie od mastnoty a olejov bez potreby buď vysokých teplôt prania alebo vysokej

aktívnych činidiel, ktoré môžu byť použité alternatívne pre čistenie od mastnoty a oleja, avšak vyžadujú vysokú teplotu prania alebo vysokú koncentráciu prania. I keď tieto povrchovo aktívne činidlá poskytujú obdivuhodné výsledky, ukazuje sa ako žiadúce znížiť obsah povrchovo aktívneho materiálu v kompozíciách založeného na ropných surovinách, pri zachovávaní porovnateľného celkového čistiaceho účinku.

Okrem toho sa formulátori detergentov tradične stretávajú s problémom ako vytvoriť detergenčnú kompozíciu, ktorá zaistuje ako dobrú schopnosť čistenia od mastnoty a oleja, tak i dobré odstraňovanie časticových nečistôt, nakoľko bežné postupy pre zlepšenie čistenia od mastnôt a olejov môže negatívne ovplyvniť odstránenie časticových nečistôt a naopak. Iné povrchovo aktívne činidlá, ktoré môžu kolidovať s účinkom odstraňovania časticových nečistôt, zahŕňujú alkyletoxyláty a alkylfenoletoxyláty.

V obore je ďalej opísaný rad amidov polyhydroxy-mastných kyselín. Napríklad N-acyl, N-metyl glukamidy sú opísané J.W.Goodbyom, M.A.Marcusom, E.Chinom a P.L.Finnom v "The Thermotropic Liquid-Crystalline Properties of Some Straight Chain Carbohydrate Amphiphiles" v Liquid Crystals, 1988, z. 3, č. 11, str. 1569-1581, a A. Muller-Fahrnovom, V. Zabelom, M.Steifom a R. Hilgenfeldom v "Molecular and Crystal Structure of a Nonionic Detergent" Nonaoyl-N-methylglukamid" v J.Chem. Soc.Chem.Comm., 1986, str. 1573-1574. Použitie N-alkyl polyhydroxyamidových povrchovo aktívnych činidiel bolo v nedávnej dobe predmetom zvláštneho záujmu pre použitie v biochémií, napríklad pri disociácii biologických membrán (viď tiež napr. časopisový článok "N-D-Gluco-N-methyl-alkamid Compounds, a New Class of Non-Ionic Detergents for Membrane Biochemistry" v Biochem. J., 1982, zv. 207, str. 363-366, autora J.E.K.Hildretha.

V literatúre bolo tiež rozobrané použitie N-alkyl-glukamidov v detergenčných kompozíciách. Patentový spis USA č.2 965 576, vydaný 20 12 1960, a patentovaný spis Veľkej Británie č. 809 060, zverejnený 18 02 1959, opisujú detergenčné kompozície, obsahujúce

aniónové povrchovo aktívne činidlá a určité amidové povrchovo aktívne činidlá, ktoré môžu zahrňovať N-metylglukamid, pridávaný ako činidlo podporujúce penenie pri nízkych leplotách. Tieto zlúčeniny zahŕňajú N-acylový radikál vyššej mastnej kyseliny s priamym reťazcom a majúci 10 až 14 atómov uhlíka. Tieto zlúčeniny môžu tiež obsahovať pomocné materiály ako fosfáty alkalických kovov, silikáty alkalických kovov, sulfáty a uhličitany. Je tu tiež všeobecne uvedené, že v kompozíciách môžu byť zahrnuté prídavné zložky pre udeľovanie požadovaných vlastností kompozície, ako sú fluorescenčné farbivá, bieliace činidlá, vonné látky atď.

Patentový spis USA č. 703 798, vydaný 08 03 1955, sa vzťahuje na vodné detergenčné kompozície obsahujúce kondenzačný reakčný produkt N-alkylglukamidu a alifatického esteru mastnej kyseliny. Produkt tejto reakcie je označný ako použiteľný vo vodných detergenčných kompozíciách bez ďalšieho čistenia. Je tiež známe pripravovať sírový ester acylovaného glukamidu, ako je opísané v patentovom spise USA č. 717 894, vydanom 13 09 1955.

PCT Medzinárodná patentová prihláška WO 83/04412, zverejnená 22 12 1983 opisuje amfifilné zlúčeniny obsahujúce polyhydroxyalifatické skupiny, označené ako použiteľné pre rad účelov vrátane použitia ako povrchovo aktívne činidlo v kozmetike, výrobe liekov, šampónov, pleťových vôd, očných masť, ako emulgátorov a dávkovacích činidiel v lekárstve, a v biochémii pre solubilizáciu membrán, celých buniek a iných tkanivových vzoriek a pre prípravu liposomov. V tomto dokumente sú zahrnuté zlúčeniny vzorca  $R'CON(R)CH_2R''$  a  $R'CON(R)R'$ , kde je R vodík alebo organická skupina, R' je alifatická uhlíkovodíková skupina s najmenej tromi atómami uhlíka, a R'' je zbytok aldózy.

Európsky patentový spis č. 0 285 768, zverejnený 12 10 1988, sa vzťahuje na použitie amidov N-polyhydroxy-mastných kyselín ako zahusťovacích činidiel vo vodných detergenčných systémoch. Zahrnuté sú amidy vzorca  $R_1C(O)N(X)R_2$ , kde  $R_1$  je C<sub>1</sub>-C<sub>17</sub> (s výhodou C<sub>7</sub>-C<sub>17</sub>) alkyl,  $R_2$  je vodík, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> (s výhodou C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) alkyl,

alebo alkylénoxid, a X je polyhydroxyalkyl majúci štyri až sedem atómov uhlíka, napr. N-metylglukamid mastnej kyseliny kokosového tuku. Zahusťovacie vlastnosti amidov sú označené ako zvlášť vhodné pre použitie v kvapalných povrchovo aktívnych systémoch obsahujúcich parafínsulfonát, i keď vodné povrchovo aktívne systémy môžu obsahovať ďalšie aniónové povrchovo aktívne činidlá ako sú alkylarylsulfonáty, olefinsulfonáty, soli polovičných esterov kyseliny sulfojantarovej a étersulfonáty mastného alkoholu, a neiónové povrchovo aktívne činidlá ako polyglykoéter mastného alkoholu, polyglykolester mastnej kyseliny, polypropylenoxidové-polyetylénoxidové zmesné polyméry atď. Príkladom sú formulácie parafín-sulfonát/N-metylglukamid mastnej kyseliny kokosového tuku/neiónové povrchovo aktívne činidlo pre šampón. Okrem zahusťovacích schopností sa uvádza, že amidy N-polyhydroxymastných kyselín majú lepšie vlastnosti z hľadiska znášanlivosti pri pôsobení na kožu.

Patentový spis USA č.2 982 737, vydaný 02 05 1961, opisuje detergenčné tyčinky obsahujúce močovinu, aniónové povrchovo aktívne činidlo na bázi laurylsulfátu sodného, a N-alkylglukamidové neiónové povrchovo aktívne činidlo, ktoré je zvolené z N-metyl, N-sorbityl-aluramidu a N-metyl,N-sorbityl-myristamidu.

Iné glukamidové povrchovo aktívne látky sú opísané napríklad v nemeckom patentovom spise č.2 226 872, zverejneného 20 12 1972, ktorý sa vzťahuje na prácu kompozície obsahujúcej jedno alebo viac povrchovo aktívnych činidiel a aktívnych solí zvolených z polymérnych fosfátov, tieniacich činidiel, a pracích alkálií, zlepšených pridaním N-acylpolyhydroxy-alkyl-aminu vzorca  $R_1C(O)N(R_2)CH_2(CHOH)_nCH_2OH$ , kde  $R_1$  je  $C_1-C_3$  alkyl,  $R_2$  je  $C_{10}-C_{22}$  alkyl, a  $n$  je 3 alebo 4. N-acylpolyhydroxylalkyl-amin sa pridáva ako činidlo suspendujúce nečistoty.

Patentový spis USA č.3 654 166, vydaný 04 04 1972, opisuje detergenčné kompozície obsahujúce najmenej jedno povrchovo aktívne činidlo zvolené zo skupiny aniónových povrchovo aktívnych činidiel, činidiel s obojetnými iónmi a neiónových povrchovo

aktívnych činidiel, a textilného zmäkčovadla, N-acyl, N-alkyl-polyhydroxyalkylovej zlúčeniny vzorca  $R_1N(Z)C(O)R_2$ , kde  $R_1$  je  $C_{10}$ - $C_{22}$  alkyl,  $R_2$  je  $C_7$ - $C_{21}$  alkyl,  $R_1$  a  $R_2$  majúce celkom od 23 do 39 atómov uhlíka a Z je polyhydroxylalkyl, ktorý môže byť  $-CH_2(CHOH)_mCH_2$ , kde m je 3 alebo 4.

Patentový spis USA č.4 021 539 vydaný 03 05 1977 opisuje kozmetické kompozície pre ošetrovanie kože, obsahujúce N-polyhydroxylalkyl-amíny, ktoré zahŕňajú zlúčeniny vzorca  $R_1N(R)CH(CHON)_mR_2$ , kde  $R_1$  je H, nižší alkyl, hydroxy-nižší alkyl alebo aminoalkyl, ako aj heterocyklický aminoalkyl, R je to isté ako  $R_1$ , ale oba nemôžu byť H,  $R_2$  je  $CH_2OH$  alebo  $COOH$ .

Francúzsky patentový spis č. 1 360 018 vydaný 26 04 1963 sa týka roztokov formaldehydu stabilizovaných proti polymerácii pridaním amidu vzorca  $RC(O)N(R_1)G$ , kde R je funkčná skupina karboxylovej skupiny majúca najmenej sedem atómov uhlíka,  $R_1$  je vodík alebo nižšia alkylová skupina a G je glycitolový radikál s najmenej 5 atómami uhlíka.

Nemecký patentový spis č.1 261 851 z 29 02 1968 sa týka glukamínových derivátov, vhodných ako zmáčacie a dispergačné činidlá vzorca  $N(R)(R_1)(R_2)$ , kde R je cukrový zbytok glukamínu,  $R_1$  je  $C_{10}$ - $C_{20}$  alkylový radikál, a  $R_2$  je  $C_1$ - $C_5$  acylový radikál.

Britský patent č. 745 036, zverejnený 15 02 1956, sa týka heterocyklických amidov a ich karboxylových esterov, ktoré sú uvedené ako hodiace sa ako chemické sprostredkujúce činidlá, emulgátory, zmáčacie a dispergačné činidlá, zmäkčovadlá textílií atď. Zlúčeniny sú vyjadrené vzorcom  $N(R)(R_1)C(O)R_2$ , kde R je zbytok hexanpentolu alebo jeho esteru karboxylovej kyseliny, zbavený vody,  $R_1$  je monovalentný uhlíkovodíkový radikál a  $-C(O)R_2$  je acylový radikál karboxylovej kyseliny majúci 2 až 25 atómov uhlíka.

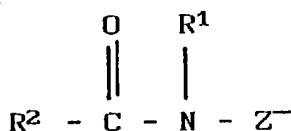
Patentový spis USA č.3 312 627, vydaný 04 04 1967, opisuje pevné toaletné kocky, ktoré sú v podstate zbavené aniónových

derivátov a alkalických aktivačných látok a ktoré obsahujú lihlé mydlo určitých mastných kyselín, povrchovo aktívne činidlo zvolené z určitých propylén-oxid-etyléndiamín-etylénoxidových kondenzátov, propylén-oxid-propylénglykol-etylénoxidových kondenzátov a polymerovaného etylénglykolu, a tiež obsahujú neiónovú peniacu zložku, ktorá môže zahŕňať polyhydroxyamid vzorca  $RC(O)NR^1(R^2)$ , kde  $RC(O)$  obsahuje od okolo 10 do okolo 14 atómov uhlíka, a  $R^1$  a  $R^2$  majú každý II alebo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkylovej skupiny, pričom tieto alkylové skupiny obsahujú celkové množstvo atómov uhlíka od 2 do okolo 7 celkový počet substitučných hydroxylových skupín od 2 do okolo 6. V podstate podobné riešenie je uvedené v patentovom spise USA č.3 312 626, tiež vydanom 04 04 1967.

### Podstata vynálezu

Vynález vychádza zo zistenia, že určité povrchovo aktívne činidlá z amidov polyhydroxy-mastných kyselín môžu zaistiť výborný celkový čistiaci účinok, vrátane výborného účinku čistenia od mastnoty a oleja v širokom rozpätí pracích podmienok, zvlášť keď sú kombinované s inými aniónovými alebo neiónovými povrchovo aktívnymi činidlami. Detergenčná kompozícia obsahujúca tieto amidy polyhydroxy-mastných kyselín v kombinácii s jedným alebo viac polymetnými dispergačnými činidlami môže ďalej zaistiť výborné odstraňovanie časticových ílovitých nečistôt.

Podstatou vynálezu je detergenčná kompozícia s dispergačným činidlom, obsahujúca (a) najmenej 1 % amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny vzorca



kde  $R^1$  je H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> hydrokarbyl, 2-hydroxyetyl, 2-hydroxypropyl, alebo ich zmes,  $R^2$  je C<sub>7</sub>-C<sub>31</sub> hydrokarbyl, a Z je polyhydroxyhydrokarbyl majúci lineárne hydrokarbylový reťazec s najmenej 3

hydroxylovými skupinami priamo pripojenými k uvedenému reťazcu, alebo jeho alkoxylovaný derivát, (b) 1 hmot.% čistiaceho povrchovo aktívneho činidla, iného, ako je uvedený amid polyhydroxy-mastnej kyseliny, zvoleného zo skupiny pozostávajúcej z aniónových a neiónových čistiacich povrchovo aktívnych činidiel a ich zmesí, a ďalej obsahujúcich (c) najmenej 0,5 % polymérneho dispergačného činidla, pričom hmotnostné uvedené dispergačného činidla k uvedenému amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny je od 1 : 10 do 10 : 1 . Polymérne dispergačné činidlá kompozície podľa vynálezu zahŕňajú polykarboxylátové a polyetylén glykolové polyméry.

Vynález sa ďalej vzťahuje na spôsob zlepšovania účinnosti detergentov obsahujúcich polymérne dispergačné činidlo a detergenčné povrchovo aktívne činidlo tým, že sa prídavkom vpraví do takej kompozície najmenej okolo 1 hmot. % povrchovo aktívneho činidla z amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny, opísaného vyššie.

Vynález sa ďalej vzťahuje na spôsob čistenia substrátov, ako sú vlákna, textílie, tvrdé povrchy, koža, atď., kontaktovaním uvedeného substrátu, detergenčnú kompozíciu obsahujúce jedno alebo viac aniónových, neiónových alebo katiónových povrchovo aktívnych činidiel, najmenej okolo 0,5 hmot % polymérneho dispergačného činidla a najmenej 1 % amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny.

#### Uskutočnenie vynálezu

Teraz budú najprv podrobnejšie opísané jednotlivé zložky detergenčných kompozícií podľa vynálezu. Najprv budú podrobnejšie opísané amidové povrchovo aktívne činidlá na bázi amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny.

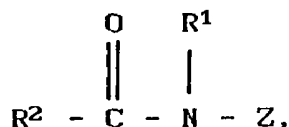
Kompozície podľa vynálezu budú obsahovať najmenej okolo 1 % a v typickom prípade od okolo 3 % do okolo 50 % a s výhodou od okolo 3 % do okolo 30 % nižšie opísaného povrchovo aktívneho



čínidla z amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny.

Amidová povrchovo aktívna zložka podľa vynálezu z amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny má stručný vzorec:

(I)



kde  $\text{R}^1$  je H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> hydrokarbyl, 2-hydroxyetyl, 2-hydroxypropyl alebo ich zmes, s výhodou C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl, výhodnejšie C<sub>1</sub> alebo C<sub>2</sub> alkyl, najvýhodnejšie C<sub>1</sub> alkyl (t.j. metyl) a  $\text{R}^2$  je C<sub>5</sub>-C<sub>31</sub> hydrokarbyl, s výhodou C<sub>9</sub>-C<sub>17</sub> alkyl alebo alkenyl s priamym reťazcom, výhodnejšie C<sub>9</sub>-C<sub>17</sub> alkyl alebo alkenyl s priamym reťazcom a najvýhodnejšie C<sub>11</sub>-C<sub>17</sub> alkyl alebo alkenyl s priamym reťazcom, alebo ich zmes, a Z je polyhydroxyhydrokarbyl majúci lineárny hydrokarbylový reťazec s najmenej 3 hydroxylovými skupinami priamo pripojenú k reťazci, alebo jej alkoxylovaný (s výhodou etoxylovaný alebo popoxylovaný) derivát. Časť Z bude s výhodou odvodená od redukujúceho cukru v redukčnej aminačnej reakcii, výhodnejšie je Z glycetyl. Vhodné redukujúce cukry zahŕňajú glukózu, maltózu, galaktózu, mannózu a xylózu. Ako suroviny môžu byť použité obilný sirup s vysokým obsahom dextrózy, obilný sirup s vysokým obsahom fruktózy a obilný sirup s vysokým obsahom maltózy, ako i jednotlivé cukry vyššie uvedené. Tieto obilné sirupy môžu poskytnúť zmes cukrových zložiek pre Z. Z sa bude s výhodou voliť zo skupiny pozostávajúcej zo  $\text{CH}_2-(\text{CHOH})_2-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-(\text{CHOH})_{n-1}-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_2(\text{CHOR}^1)(\text{CHOH})-\text{CH}_2\text{OH}$  a ich alkoxylovaných derivátov, kde n je celé číslo od 3 do 5 vrátane,  $\text{R}^1$  je H alebo cyklický alebo alifatický monosacharid. Najvýhodnejšie sú glycityly, kde je n 4, zvlášť  $-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$ .

Vo vzorci (I) môže byť  $\text{R}^1$  napríklad N-metyl, N-etyl, N-propyl, N-izopropyl, N-butyl, N-2-hydroxyethyl alebo N-2-hydroxypropyl.

$R^2-CO-N<$  môže byť napríklad amid mastnej kyseliny kokosového tuku, stearamid, oleamid, lauramid, kaprinamid, palmitamid, amid lojovej kyseliny, atď.

Z môže byť 1-deoxyglucityl, 2-deoxyfruktityl, 1-deoxymaltityl, 1-deoxylaktityl, N-1-deoxygalaktityl, N-1-deoxymannityl, 1-deoxymaltotriolityl, atď.

Spôsoby výroby amidov polyhydroxy-mastných kyselín sú v obore známe. Všeobecne môžu byť vyrábané reakciou pre vytvorenie zodpovedajúceho N-alkyl-polyhydroxyamínu, a potom reagovaním N-alkylpolyhydroxyamínu s mastným alifatickým esterom alebo triglyceridom v kondenzačnom/aminačnom pochode pre vytvorenie amidového produktu vo forme amínu N-alkyl, N-polyhydroxy-mastnej kyseliny. Spôsoby výroby kompozícií obsahujúcich amidy polyhydroxy-mastných kyselín sú opísané napríklad v patentovom spise Veľkej Británie č.809 060, zverejnenom 18 02 1959, v patentovom spise USA č.2 965 576, vydanom 20 12 1960, v patentovom spise USA č.703 798, vydanom 08 03 1955 a v patentovom spise USA č.1 985 424, vydanom 25 12 1934, na ktoré sa tu odvolávame ako na súčasť popisu.

V jednom spôsobe výroby N-alkyl alebo N-hydroxyalkyl, N-deoxyglucityl amidov mastných kyselín, kde je glycitylová zložka odvodená od glukózy a N-alkylová alebo N-hydroxyalkylová funkčná skupina je N-metyl, N-etyl, N-propyl, N-butyl, N-hydroxyetyl, alebo N-hydroxypropyl, sa produkt získa reakciou N-alkyl- alebo N-hydroxyalkyl-glukamínu s mastným esterom zvoleným z mastných metylesterov, mastných etylesterov, a mastných triglyceridov v prítomnosti katalyzátoru zvoleného zo skupiny pozostávajúcej z fosforečnanu trilitného, fosforečnanu trisodného, fosforečnanu tridraselného, pyrofosforečnanu tetrasodného, tropolyfosforečnanu pentadraselného, hydroxidu litného, hydroxidu sodného, hydroxidu draselného, hydroxidu vápenatého, uhličitanu litného, uhličitanu sodného, uhličitanu draselného, tartaratu disodného, tartaratu didraselného, tartaratu sodno-draselného, citrátu trisodného,

citrátu tridraselného, zásaditých kremičitanov sodných, zásaditých kremičitanom draselných, zásaditých aluminosilikátov sodných a zásaditých aluminosilikátov draselných solí a ich zmesí. Množstvo katalyzátoru je s výhodou od okolo 0,5 mol. % do okolo 50 mol. %, výhodnejšie od okolo 2,0 mol. % do okolo 10 mol. %, vzťahujúce sa na N-alkyl alebo N-hydroxyalkyl-glukamínový molárny základ. Reakcia sa s výhodou uskutočňuje pri teplote od okolo 138 °C do okolo 170 °C po typicky od okolo 20 do okolo 90 minút. Keď sa v reakčnej zmesi použijú glyceridy ako zdroj mastného esteru, reakcia sa tiež s výhodou uskutočňuje pri použití od okolo 1 do okolo 10 hmot. % činidla fázového prechodu, vypočítaného na bázi hmotnostného percentuálneho podielu celej reakčnej zmesi, zvoleného z polyetoxylátov mastných alkoholov, alkylpolyglykozidov, povrchovo aktívneho činidla na bázi leineárneho glykamidu a ich zmesí.

S výhodou sa tento postup uskutočňuje nasledovne: Najprv sa predhrieva mastný ester na teplotu od okolo 138 °C do okolo 170 °C. Potom sa pridá k zahriatemu esteru mastnej kyseliny N-alkyl alebo N-hydroxyalkyl-glukamín a zmiešajú sa v rozsahu potrebnom pre vytvorenie dvojfázovej zmesi kvapalina - kvapalina. Po tom sa vmieša katalyzátor do reakčnej zmesi a zmes sa mieša počas udanej reakčnej doby.

Tiež výhodne sa do reakčnej zmesi pridáva od okolo 2 % do okolo 20 % vopred vytvorený amidový produkt N-alkyl/N-hydroxyalkyl, N-lineárny glukozyl-mastnej kyseliny, vzťahujúce sa na hmotnosť reaktantov, ako činidlo fázového prechodu, ak je mastný ester triglycerid. To tiež očkuje reakciu, čím zvyšuje reakčnú rýchlosť. Podrobný experimentálny postup je uvedený nižšie.

Amidové materiály vo forme amidov polyhydroxy-mastných kyselín tu používané tiež poskytujú výhody pre formulátora detergentu v tom, že môžu byť pripravené celkom alebo primárne z prírodných, obnoviteľných východiskových surovín a že sú odbúrateľné. Vyznačujú sa tiež nízkou toxicitou na vodný život.

Je treba vziať do úvahy, že spolu s amidami polyhydroxy-mastných kyselín vzorca (I) vytvárajú precesy pre ich výrobu tiež v typickom prípade množstvo netekavých vedľajších produktov, ako esteramidy a cyklický amid polyhydroxy-mastných kyselín. Hladina týchto vedľajších produktov sa bude líšiť v závislosti na obzvlášť reakčných látkach a podmienkach procesu. S výhodou bude amid polyhydroxy-mastnej kyseliny, zaradený do detergentných kompozícií podľa vynálezu, použitý v takej forme, že kompozície obsahujúci amid polyhydroxy-mastnej kyseliny pridávaná do detergentu obsahuje menej než 10 % a s výhodou menej než 4 % cyklyckého amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny. Prednosť postupy opísané vyššie sú výhodné v tom, že prinášajú pomerne nízke výťažky vedľajších produktov, vrátane takých cyklických amidových vedľajších produktov.

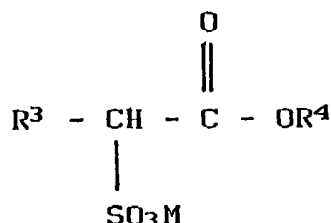
Okrem amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny môžu kompozície obsahovať iné čistiace povrchové činidlá. V typickom prípade budú kompozície obsahovať od 1 % do okolo 45 % takých iných povrchovo aktívnych činidiel, s výhodou od okolo 5 % do okolo 40 %, typickejšie od okolo 5 % do okolo 25 % takých iných povrchovo aktívnych činidiel. Tieto prídavné povrchovo aktívne činidlá môžu zahŕňať akékoľvek povrchovo aktívne činidlá použiteľné pre čistiace účely. Zahŕňajú aniónové a neiónové povrchovo aktívne činidlá, ako aj iné povrchovo aktívne činidlá, ako kationové, s obojetnými iónmi, a amfolytické povrchovo aktívne činidlá.

Vynález je obzvlášť užitočný, keď detergentné kompozície obsahujú aniónové povrchovo aktívne činidlá, ktoré sú relatívne citlivé na tvrdosť paracej vody, ako sú alkylbenzénsulfonáty, alkylsulfáty, alkylestersulfonáty a alkylalkoxylované sulfonáty. Môžu byť použité tiež iné povrchovo aktívne činidlá, zvlášť bežne používané, ako sú alkyletoxyláty, alkylpolyglykozidy a parafínsulfonáty. Všeobecne môže použitie amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny pomáhať vo formulácii detergentných kompozícií obsahujúcich tiež povrchovo aktívne činidlá.

Teraz budú opísané alkylestersulfonátové povrchovo aktívne

čínidlá. Alkylestersulfonátové aniónové povrchovo aktívne čínidlá detergentných kompozícií podľa vynálezu zahŕňajú lineárne estery C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> karboxylových kyselín (t.j. mastných kyselín), ktoré sú sulfonované plynným SO<sub>3</sub> podľa "The Journal of the American Oil Chemists Society", 52 (1975), str. 323-329. Vhodné východiskové materiály zahŕňajú prírodné masťné látky od ľoja, palmového a kokosového oleja atď.

Výhodné alkylestersulfonátové povrchovo aktívne čínidlo, obzvlášť pre použitie pre pranie, je tvorené alkylestersulfonátovými povrchovo aktívnymi čínidlami štruktúrneho vzorca:



kde R<sup>3</sup> je C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> hydrokarbyl, s výhodou alkyl, alebo ich kombinácia, R<sup>4</sup> je C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> hydrokarbyl, s výhodou alkyl, alebo ich kombinácia, a M je kation tvoriaci vo vode rozpustnú soľ s alkylestersulfonátom. Vhodné kationy tvoriace soli zahŕňajú kovy ako sodík, draslík a lítium, a substituované alebo nesubstituované amonné kationy, ako metyl-, dimetyl-, trimetyl- a kvarérne amonné kationy, napríklad tetrametyl-amonium<sup>++</sup> a dimetyl-piperdinium, a kationy odvodené od alkanolaminov, napríklad monoetanolamín, dietanolamín a trietanolamín. S výhodou R<sup>3</sup> C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> alkyl, a R<sup>4</sup> je metyl, etyl alebo isopropyl. Obzvlášť výhodné sú metylestersulfonáty, kde R<sup>3</sup> je C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub> alkyl.

Alkylsulfátové povrchovo aktívne čínidlá používané v kompozíciách podľa vynálezu sú vo vode rozpustné soli alebo kyseliny vzorca ROSO<sub>3</sub>M, kde R je s výhodou C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub> hydrokarbyl, s výhodou alkyl alebo hydroxyalkyl majúci C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> alkylovú zložku, výhodnejšie C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> alkyl alebo hydroxyalkyl, a M je H alebo kation, napr. kation alkalického kovu (napr. sodíku, draslíku a lítia), substituované alebo nesubstituované amonné kationy ako

metyl, dimetyl, a trimetylamónium a dimetylpiperdínium, a katióny odvodené od alkanolamínov ako etanolamínu, dietanolamínu, trietanolamínu a ich zmesí a pod. V typickom prípade je dávaná prednosť alkylovým reťazcom s C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> pre nižšie teploty prania (napríklad pod 50 °C) a C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> alkylovým reťacom je dávaná prednosť pri vyšších teplotách prania (napríklad nad okolo 50 °C).

Povrchovo aktívne činidlá vo forme alkylalkoxylovaných solfátov použité v kompozíciách podľa vynálezu sú vo vode rozpustné soli alebo kyseliny vzorca  $RO(A)_mSO_3M$ , kde je R nesubstituovaná C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub> alkylová alebo hydroxyalkylová skupina, majúca C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub> alkylovú zložku, s výhodou C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> alkyl alebo hydroxyalkyl, výhodnejšie C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> alkyl alebo hydroxyalkyl, A je etoxylová alebo propoxylová jednotka, m je väčšie ako nula, v typickom prípade medzi okolo 0,5 a okolo 6, výhodnejšie medzi okolo 0,5 a 3, a M je H alebo kation, ktorý môže byť napríklad kovový kation (napríklad sodíkový, draslíkový, lítiový, vápnikový, horčíkový atď.), amoniový alebo substituovaný amónny kation. Sú tu uvažované alkyletoxylované sulfáty, ako i alkylpropoxylované sulfáty. Konkrétne príklady substituovaných amónnych katiónov zahŕňajú metyl-, dimetyl, trimetylaoniové katióny a kvartérne amónne ióny ako tetrametylamónium a dimetylpiperdínium a katióny odvodené od alkanolamínov, napr. monoetanolamínu, dietanolamínu a trietanolamínu, a ich zmesí. Príkladné povrchovo aktívne látky sú C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> alkylpolyetoxylát-(1,0) sulfát, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> alkylpolyetoxylát-(2,25) sulfát, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> alkylpolyetoxylát-(3,0) sulfát a C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> alkylpolyetoxylát-(4,0) sulfát, kde M sa obvykle volí zo sodíku a draslíku.

Do detergentných kompozícií podľa vynálezu môžu byť zahrnuté tiež iné aniónové povrchovo aktívne činidlá, užitočné pre čistiace účely. Tie môžu zahŕňať soli (vrátane napríklad sodných, draselných, amónnych a substituovaných amónnych solí, jako mono-, di- a trietanolamínové soli) mydlá, C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub> lineárne alkylbenzénsulfonáty, C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> primárne a sekundárne alkansulfonáty, C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub> olefinsulfonáty, sulfonované

polykarboxylové kyseliny pripravené sulfonovaním pyrolyzovaného produktu citrátu kovov alkalických zemín, napríklad ako je opísané v Britskom patentovom spise č.1 082 179, alkylglycerolsulfonáty, masťné acylglycerolsulfonáty, masťné oleyglycerolsulfáty, alkylfenoletylénoxidétersulfáty, parafínsulfonáty, isetionáty, ako N-acylsetionáty, acyltauraty, amidy masťných kyselín alebo metylaurid, alkylsukcinamáty a succináty, monoestery sulfosukcinátu (napríklad nasýtené a nenasýtené C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> monoestery). diestery sulfosukcinátu (zvlášť nasýtené a nenasýtené C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> monoestery) diestery sulfokcinátu (obzvlášť nasýtené a nenasýtené C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> diestery), N-acylsarkosináty, sulfáty alkylpolysacharidov ako sulfáty alkylpolyglukozidov (neiónové nesulfátované zlúčeniny sú opísané nižšie), rozvetvené primárne alkylsulfáty a alkylpolyetoxycarboxyláty ako zlúčeniny vzorca  $RO(CH_2CH_2O)_kCH_2COO-M^+$ , kde R je C<sub>8</sub>- C<sub>22</sub> alkyl, k je celé číslo od 0 do 10 a M je kationt tvoriaci rozpustnú soľ, a masťné kyseliny esterifikované isetionovou kyselinou a neutralizované hydroxidom sodným. Živicové kyseliny a hydrogenované živicové kyseliny sú tiež vhodné, ako kolofónia, hydrogenovaná kalafúna a živicové kyseliny a hydrogenované živicové kyseliny prítomné v tálovom oleji alebo z neho odvodené. Ďalšie príklady sú opísané v "Surface Active Agents and Detergents" (zv.I a II autorov Schwartz, Perryho a Bercha). Rad takých povrchovo aktívnych látok je tiež všeobecne opísaná v patentovom spise USA č.3 929 678, vydanom 3 12 1975, sl. 23, r. 58 až sl. 29 r. 23, na ktorý sa tu odvolávame ako na súčasť popisu.

Vhodné neiónové detergenčné povrchovo aktívne činidlá sú všeobecne opísané v patentovom spise USA č.3 929 678 vydanom 30 12 1975, sl. 13, r. 14 až sl. 16 r. 6, na ktorý sa tu odvolávame ako na súčasť popisu. Príkladne, avšak neobmedzujúce triedy vhodných neiónových povrchovo aktívnych činidiel sú uvedené nižšie.

1. Polyetylén-, polypropylén- a polybutylénoxidové kondenzáty alkylfenolov. Všeobecne je dávaná prednosť

polyetylénoxidovým kondenzátom. Tieto zlúčeniny zahŕňajú kondenzačné produkty alkylfenolov majúcich alkylovú skupinu obsahujúcu od okolo 6 do okolo 12 atómov uhlíka buď v priamom reťazci alebo v rozvetvenom reťazcovom usporiadaní s alkylénoxidom. Vo výhodnom prevedení je etylénoxid prítomný v množstve rovnakom od okolo 5 do okolo 25 molov etylénoxidu na mol alkylfenolu. Na trhu dostupné neiónové povrchovo aktívne činidlá tohto typu zahŕňajú Igepal™ CO-630, dodávaný GAF Corporation, a Triton™ X-45, X-114, X-100 a X-102, všetky dodávané spoločnosťou Rohm and Haas Company. Tieto povrchovo aktívne látky sú všeobecne označované ako alkylfenolalkoxyláty, napr. alkylfenoletoxyláty.

2. Kondenzačné produkty alifatických alkoholov s od okolo 1 do okolo 25 molov etylénoxidu. Alkylový reťazec alifatického alkoholu môže byť buď priamy alebo rozvetvený, primárny alebo sekundárny, a spravidla obsahuje od okolo 10 do okolo 20 atómov uhlíka. Obzvlášť výhodné sú kondenzačné produkty alkoholov, majúcich alkylovú skupinu obsahujúcu od okolo 10 do okolo 20 atómov uhlíka s od okolo 2 do okolo 18 molmi etylénoxidu. Príklady na trhu dostupných neiónových povrchovo aktívnych činidiel tohto typu zahŕňajú Tergitol™ 15-S-9 (kondenzačný produkt C<sub>11</sub>-C<sub>15</sub> lineárneho sekundárneho alkoholu s 9 molmi etylénoxidu), Tergitol™ 24-L-6 NMV (kondenzačný produkt C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> primárneho alkoholu so 6 molmi etylénoxidu s úzkym rozdelením molekulovej hmotnosti), dodávané oba Union Carbide Corporation, Neodol™ 45-9 (kondenzačný produkt C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub> lineárneho alkoholu s 9 molmi etylénoxidu), Neodol™ 23-6.5 (kondenzačný produkt C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub> lineárneho alkoholu s 6,5 molmi etylénoxidu), Neodol™ 45-7 (kondenzačný produkt C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub> lineárneho alkoholu so 7 molmi etylénoxidu), Neodol™ 45-4 (kondenzačný produkt C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub> lineárneho alkoholu so 4 molmi etylénoxidu), dodávané spoločnosťou Shell Company, a Kyro™ EOB (kondenzačný produkt C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub> alkoholu s 9 molmi etylénoxidu), dodávaný Procter and Gamble Co. Tieto povrchovo aktívne činidlá sú všeobecne označované ako alkyletoxylátové povrchovo aktívne činidlá.

Kondenzačné produkty etylénoxidu s hydrofóbnou zásadou,



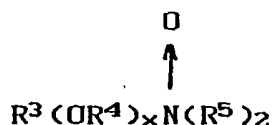
tvorené kondenzáciou propolyenoxidu s propylénglykolom. Hydrofóbná časť týchto zlúčenín má s výhodou relatívnu molekulovú hmotnosť od okolo 1500 do okolo 1800 a vykazuje nerozpustnosť vo vode. Pridanie polyoxietylénových častí do tejto hydrofóbnej časti má sklon k zvýšenej rozpustnosti molekuly ako celku vo vodne a kvapalný charakter výrobku sa udržiava až do doby, keď obsah polyoxyetylénu je okolo 50 % celkovej hmotnosti kondenzačného produktu s až okolo 40 molmi etylénoxidu. Príklady zlúčenín tohto typu zahŕňajú určité na trhu dostupných povrchovo aktívnych činidiel Pluronic™, dodávané BASF.

4. Kondenzačné produkty etylénoxidu s produktom vyplývajúcim z reakcie propylénoxidu a etyléndiamínu. Hydrofóbná časť týchto produktov pozostáva z reakčného produktu etyléndiamínu a prebytočného propylénoxidu a má všeobecne relatívnu molekulovú hmotnosť od okolo 2500 do okolo 3000. Táto hydrofóbná časť sa kondenzuje s etylénoxidom do tej miery, že kondenzačný produkt obsahuje od okolo 40 % do okolo 80 % hmotnosti polyoxyetylénu a má relatívnu molekulovú hmotnosť od okolo 5.000 do okolo 11.000. Príklady tohto typu neiónového povrchovo aktívneho činidla zahŕňajú určité z na trhu dostupných zlúčenín Tetronic™, dodávané BASF.

5. Semi-polárne neiónové povrchovo aktívne činidlá sú zvláštnou kategóriou, ktorá zahŕňa vo vode rozpustné aminoxidy, obsahujúce jednu alkylovú časť s od okolo 10 do okolo 18 atómami uhlíka a 2 časti zvolené zo skupiny pozostávajúcej z alkylových skupín a hydroxyalkylových skupín s 1 až 3 atómami uhlíka, ďalej vo vode rozpustné fosfinoxidy obsahujúce jednu alkylovú časť s od okolo 10 do okolo 18 atómami uhlíka a 2 časti zvolené zo skupiny pozostávajúcej z alkylových skupín a hydroxyalkylových skupín s od 1 do okolo 3 atómov uhlíka, a vo vode rozpustné sulfoxidy obsahujúce jednu alkylovú časť s od okolo 10 do okolo 18 atómami uhlíka a časť zvolenú zo skupiny pozostávajúcej z alkylových a hydroxyalkylových častí s od okolo 1 do okolo 3 atómov uhlíka.

Semipolárne neiónové detergentné povrchovo aktívne činidlá

zahrňajú aminoxidové povrchovo aktívne činidlá vzorca



kde  $\text{R}^3$  je alkylová, hydroxyalkylová alebo alkylfenylová skupina alebo ich zmesi obsahujúce od okolo 8 do okolo 22 atómov uhlíka,  $\text{R}^4$  je alkylénová alebo hydroxylalkylénová skupina, obsahujúca od okolo 2 do okolo 3 atómov alebo ich zmesi,  $x$  je od 0 do 31 a každé  $\text{R}^5$  je alkylová alebo hydroxylalkylová skupina obsahujúca od okolo 1 do okolo 3 atómov uhlíka alebo polyetylénoxidová skupina obsahujúca od okolo 1 do okolo 3 atómov uhlíka. Skupiny časti  $\text{R}^5$  môžu byť pripojené k sebe navzájom, napríklad prostredníctvom kyslíkového alebo dusíkového atómu a vytvárať tak kruhovú štruktúru.

Tieto aminoxidové povrchovo aktívne činidlá najmä zahŕňajú  $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{18}$  alkyl dimetylamin oxidy a  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{12}$  alkoxyetyl dihydroxyetylamin oxidy.

6. Alkylpolysacharidy opísané v patentovom spise USA 4.4 565 647, vydanom 21.01.1986, majúce hydrofóbnu skupinu obsahujúcu od okolo 6 do okolo 30 atómov uhlíka s výhodou od okolo 10 do okolo 16 atómov uhlíka a polysacharid, napr. polyglykozid, hydrofilnú skupinu obsahujúcu od okolo 1,3 do okolo 10, s výhodou od okolo 1,3 do okolo 3, najvýhodnejšie od okolo 1,3 do okolo 2,7 sacharidových jednotiek. Je možné použiť akýkoľvek redukujúci sacharid obsahujúci 5 alebo 6 atómov uhlíka, napríklad glukóza, galaktóza a za glukozylové časti môžu byť substituované galaktozylové časti (poprípade je hydrofóbná skupina pripojená na polohách 2-, 3-, 4 atď., čím sa získa glukóza alebo galaktóza na rozdiel od glukozidu alebo galaktozidu). Medzisacharidové väzby môžu byť napríklad medzi jednou polohou prídavných sacharidových jednotiek a polohami 2-, 3-, 4- alebo 6- predchádzajúcich

sacharidových jednotiek.

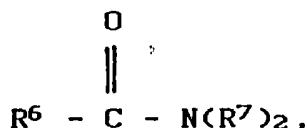
Poprípade, čo je však menej žiadúce, tu môže byť polyalkylénoxidový reťazec spájajúci hydrofóbnu časť a polysacharidovú časť. Výhodný alkylénoxid je etylénoxid. Typické hydrofóbne skupiny zahŕňajú alkylové skupiny, buď nasýtené alebo nenasýtené, rozvetvené alebo nerozvetvené, obsahujúce od okolo 8 do okolo 18, s výhodou od okolo 10 do okolo 16 atómov uhlíka. S výhodou je alkylová skupina nasýtená alkylová skupina s priamym reťazcom. Alkylová skupina môže obsahovať až okolo 3 hydroxylové skupiny alebo polyalkylénoxidový reťazec môže obsahovať až okolo 10, s výhodou menej než 5 alkylénoxidových častí. Vhodné alkylpolysacharidy sú oktyl, nonydecyl, undecyldodecyl, tridecyl, tetradecyl, pentadecyl, hexadecyl, heptadecyl a oktadecyl, di-, tri-, tetra-, penta- a hexaglukozidy, galaktozidy, laktozidy, glukózy, fruktozidy, fruktózy alebo galaktózy. Vhodné zmesi zahŕňajú kokosové alkyl, di-, tri-, tetra- a pentaglukozidy a lojové alkyltetra-, penta- a hexaglukozidy.

Výhodné alkylpolyglykozidy majú vzorec



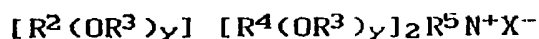
kde  $R^2$  sa volí zo skupiny zahŕňajúcej alkyl, alkylfenyl, hydroxyalkyl, hydroxyalkylfenyl a ich zmesi, kde alkylové skupiny obsahujú od okolo 10 do okolo 18, s výhodou od okolo 12 do okolo 14 atómov uhlíka,  $n$  je 2 alebo 3, s výhodou 2,  $t$  je od 0 do okolo 10, s výhodou 0, a  $x$  je od okolo 1,3 do okolo 10, s výhodou okolo 1,3 do okolo 3 a najvýhodnejšie od okolo 1,3 do 2,7. Glykozyl je s výhodou odvodený od glukózy. Pre prípravu týchto zlúčenín sa najprv vytvorí alkohol alebo alkylpolyetoxyalkohol a po tom sa nechá reagovať s glukózou alebo zdrojom glukózy, pre vytvorenie glukozidu (pripojenie v polohe 1-). Prídavné glykozylové jednotky môžu byť potom pripojené medzi ich polohou 1 a predchádzajúcou polohou 2-, 3-, 4- alebo 6-glykozylových jednotiek, a výhodou polohou 2-.

7. Povrchovo aktívne činidlá na bázi amidu mastnej kyseliny majúceho vzorec



kde  $\text{R}^6$  je alkylová skupina obsahujúca od okolo 7 do okolo 21 (s výhodou od okolo 9 do okolo 17) atómov uhlíka a každý  $\text{R}^7$  sa volí zo skupiny pozostávajúcej z vodíka,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  alkylu,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  hydroxyalkylu, a  $-(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_x\text{H}$ , kde  $x$  sa mení od okolo 1 do okolo 3. Výhodné amidy sú  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{20}$  amónne amidy, monoetanolamidy, dietanolamidy a izopropanolamidy.

V detergenčných kompozíciách podľa vynálezu môžu byť tiež zahrnuté kationové čistiace povrchovo aktívne činidlá. Kationové povrchovo aktívne činidlá zahŕňajú amónne povrchovo aktívne činidlá ako alkyl dimetylamoniumhalogenidy, a tieto povrchovo aktívne činidlá majúce vzorec



kde  $\text{R}^2$  je alkylová alebo alkylbenzylová skupina majúca od okolo 8 do okolo 18 atómov uhlíka v alkylovom reťazci, pričom tiež  $\text{R}^3$  sa volí zo skupiny pozostávajúcej z  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$  a ich zmesí, pričom každý  $\text{R}^4$  sa volí zo skupiny pozostávajúcej z  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  alkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  hydroxyalkyl, benzyl, kruhových štruktúr tvorených spojením dvoch skupín  $\text{R}^4$ ,  $-\text{CH}_2\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COR}^6-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ , kde  $\text{R}^6$  je akákoľvek hexóza alebo hexózový polymér majúci relatívnu molekulovú hmotnosť menšiu ako okolo 1000, a vodík, keď  $y$  nie je 0,  $\text{R}^5$  je to isté ako  $\text{R}^4$  alebo je alkylový reťazec, kde celkový počet atómov uhlíka  $\text{R}^2$  plus  $\text{R}^5$  nie je viac ako 18, pričom každé  $y$  je od 0 do okolo 10 a súčet hodnôt  $y$  je od 0 do okolo 151 a  $\text{X}$  je akýkoľvek zlučiteľný anión.

Iné kationové povrchovo aktívne činidlá, tu použiteľné sú

tiež opísané v patentovom spise USA č. 4 228 044, vydanom 14 10 1980, na ktorý sa tu odvolávame ako na súčasť popisu.

Okrem vyššie uvedených môžu byť v detergentných kompozíciách podľa vynálezu zahrnuté aj iné povrchovo aktívne činidlá. Tieto povrchovo aktívne činidlá môžu byť v širšom zmysle opísané ako alifatické deriváty sekundárnych alebo terciárnych amidov, alebo alifatické deriváty heterocyklických a terciárnych amidov, v ktorých môže mať alifatický radikál priamy alebo rozvetvený reťazec. Jeden z alifatických substituentov obsahuje aspoň okolo 8 atómov uhlíka, v typickom prípade od okolo 8 do okolo 18 atómov uhlíka, a najmenej jeden obsahuje aniónovú solubilizačnú skupinu pre rozpúšťanie vo vode, napríklad karboxylovú, sulfonátovú alebo sulfátovú skupinu. Príklady amfolityckých povrchovo aktívnych činidiel sú uvedené v patentovom spise USA č. 3 929 678 vydanom 30 12 1975, sl. 19, r. 18-35, na ktorý sa tu odvolávame ako na súčasť popisu.

Do detergentných kompozícií podľa vynálezu môžu byť zahrnuté tiež povrchovo povrchovo aktívne činidlá s obojetnými iónmi. Tieto povrchovo aktívne činidlá môžu byť v širšom zmysle opísané ako deriváty sekundárnych a terciárnych amínov, alebo deriváty kvartérnych amónnych, kvartérnych fosfoniových alebo terciárnych aulfoniových zlúčenín. Príklady povrchovo aktívnych činidiel s obojetnými iónmi sú uvedené v patentovom spise USA č. 3 929 678 vydanom 30 12 1975, sl. 19, r. 38, až s. 22, r. 48, na ktorý sa tu odvolávame ako na súčasť popisu.

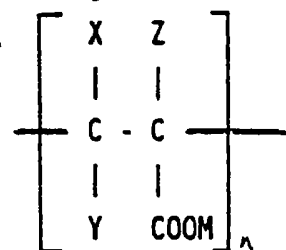
Amfolitické povrchovo aktívne činidlá a povrchovo aktívne činidlá s obojetnými iónmi sa spravidla používajú v kombinácii s jedným alebo viac aniónových alebo neiónových povrchovo aktívnych činidiel.

V kompozíciách podľa vynálezu môžu byť výhodne použité polymérne dispergačné činidlá. Tieto materiály môžu napomáhať pri riadení vápnikovej a horčíkovej tvrdosti. Vhodné polymérne dispergačné činidlá zahŕňajú polymérne polykarboxyláty a

polyetylénglykoly, i keď môžu byť použité tiež iné materiály známe v odbore. Predpokladá sa, a nie sme pritom viazaní teóriou, že polymérne dispergačné činidlá podporujú celkovú účinnosť aktivačného činidla detergentu, ak sú použité v kombinácii s inými aktivačnými prísadami (zahŕňajúcimi polykarboxyláty nižšej relatívnej molekulovej hmotnosti), brániacim v raste kryštálov, peptizácii časticových nečistôt a bránením opätovnému ukladaniu.

Kompozície podľa vynálezu budú obsahovať najmenej okolo 0,5 %, s výhodou od okolo 2 % do okolo 5 % polymérneho dispergačného činidla.

Polykarboxylátové materiály, ktoré môžu byť použité ako polymérne dispergačné činidlo v kompozíciách podľa vynálezu, sú tieto polyméry alebo kopolyméry, ktoré obsahujú najmenej okolo 60 hmot. % monomérnych jednotiek všeobecného vzorca,



kde X, Y a Z sa každé volí zo skupiny pozostávajúcej z vodíka, metylovej, karboxylovej, karboxymetylovej, hydroxylovej a hydroxymetylovej skupiny. M je kation schopný tvoriť soľ, a n je od okolo 30 do okolo 400. S výhodou je X vodík alebo hydroxyl, Y je hydroxyl alebo karboxyl, Z je vodík a M je vodík, alkalický kov, amónium alebo substituované amónium.

Polymérne polykarboxylátové materiály tohoto typu môžu byť pripravené polymeráciou alebo kopolymeráciou vhodných nenasýtených monomérov, s výhodou v ich kyslej forme. Vhodné monomérne východiskové materiály zahŕňajú akryláty, maleináty, fumaráty, itakonáty, akonitáty, mesakonáty, citrakonáty a metylénmalonáty. Zodpovedajúce nasýtené monomérne kyseliny, ktoré môžu byť polymerované pre vytvorenie vhodných polymérnych polykarboxylátov, zahŕňajú kyselinu akrylovú, kyselinu maleinovou (alebo anhydrid kyseliny maleinovej), kyselinu fumarovú, kyselinu itakonovú, kyselinu akonitovú, kyselinu mesakonovú, kyselinu

citrakonovú a kyselinu metylénmalonovú. Prítomnosť monomérnych segmentov, obsahujúcich nekarboxylátové radikály, ako vyvinylmetyléter, styrén, etylén atď., je vhodná za predpokladu, že také segmenty netvoria viac než okolo 40 hmot. %.

Obzvlášť vhodné polymérne polykarboxyláty môžu byť odvodené od kyseliny akrylovej. Také polyméry na bázi kyseliny akrylovej, ktoré sú užitočné v kompozíciách podľa vynálezu, sú vo vode rozpustné soli polymerovanej kyseliny akrylovej. Priemerná relatívna molekulová hmotnosť takých polymérov v kyselinovej forme je s výhodou rozpätia od okolo 2000 do 10 000, výhodnejšie od okolo 4000 do 7000 a najvýhodnejšie od okolo 4000 do okolo 5000. Vo vode rozpustné soli takých polymérov kyseliny akrylovej môžu zahŕňať napríklad soli alkalických kovov, amónne a substituované amónne soli. Rozpustné polyméry tohoto typu sú známe materiály. Použitie polykarboxylátov tohoto typu v detergenčných kompozíciách je opísané napríklad v patentovom spise USA č. 3 308 067, vydanom 07 03 1967, na ktorý sa tu odvolávame ako na súčasť popisu.

Ako výhodná zložka dispergačného činidla a činidla zabraňujúceho opätovnému ukladaniu môžu byť tiež použité kopolyméry na bázi kyseliny akrylovej a maleinovej. Také materiály zahŕňajú vo vode rozpustné soli kopolymérov kyseliny akrylovej a kyseliny maleinovej. Priemerná relatívna molekulová hmotnosť takých kopolymérov v kyslej forme sa s výhodou pohybuje od okolo 2000 do 100 000, s výhodou od 5000 do 75 000, najvýhodnejšie od okolo 7000 do okolo 65 000. Pomer akrylátových segmentov k maleinátovým segmentom v kopolyméroch sa bude spravidla pohybovať od okolo 30:1 do okolo 1:1, výhodnejšie od okolo 10:1 do 2:1. Vo vode rozpustné soli takých kopolymérov kyseliny akrylovej a maleinovej môžu zahŕňať napríklad soli alkalických kovov, amónne a substituované amónne soli. Rozpustné kopolyméry akrylátu a maleinátu tohoto typu sú známe materiály, ktoré sú opísané v Európskej patentovej prihláške č. 66915, zverejnenej 15 12 1982, na ktorú sa tu odvolávame ako na súčasť popisu.

Iný polymérny materiál, ktorý môže byť zahrnutý, je polyetylén glykol (PEG). PEG sa môže vyznačovať účinnými vlastnosťami dispergačného činidla, ako i pôsobiť ako činidlo pre odstraňovanie ílovitých nečistôt a zabráňovaniu opätovnému ukladaniu. Typické rozpätie relatívnych molekulových hmotností pre tieto účely sa pohybujú od okolo 500 do okolo 100 000, s výhodou od okolo 1000 do okolo 50 000 a najvýhodnejšie od okolo 1500 do okolo 10 000.

Kompozície podľa vynálezu môžu ďalej obsahovať anorganické alebo organické aktivačné prísady pre napomáhanie pri riadení minerálnej tvrdosti.

Obsah aktivačnej prísady sa môže v širokých medziach v závislosti na konečnom použití kompozície a jej požadovanej fyzikálnej forme. Kvapalné formulácie v typickom prípade obsahujú od okolo 5 % do okolo 50 %, typickejšie od okolo 5 % do okolo 30 % hmotnosti aktivačnej prísady detergentu. Granulované formulácie v typickom prípade obsahujú aktivačné prísady v množstve od okolo 10 % do okolo 80 %, typickejšie od okolo 15 % do okolo 50 % hmotnosti. Nie je tým však myslené, že by boli vylúčené nižšie alebo vyššie úrovne aktivačnej prísady.

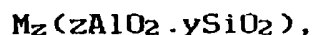
Anorganické aktivačné prísady zahŕňajú, bez toho aby sa však týmito látkami obmedzovali, alkalické kovové soli, amónne soli a alkanolamónne soli polyfosfátov (napríklad tripolyfosfáty, pyrofosfáty a sklové polymérne meta-fosfáty), fofonáty, fylovú kyselinu, silikáty, uhličitany (zahŕňajúce bikarbonáty a seskvikarbonáty), sulfáty a aluminosilikáty. Rovnako môžu byť použité borátové aktivačné prísady, ako i aktivačné prísady obsahujúce materiály tvoriace boráty, ktoré môžu vytvoriť borát v podmienkach skladovania detergentu alebo v podmienkach prania (ďalej označované súhrnne "borátové aktivačné prísady"). S výhodou sú v kompozíciách podľa vynálezu, určených pre použitie pri teplotách prania pod okolo 50 °C, zvlášť pod okolo 40 °C, použité neborátové aktivačné prísady.



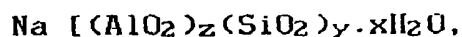
Príklady silikátových aktivačných prísad sú silikáty alkalických kovov, obzvlášť tie, ktoré majú pomer  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  v rozpätí od 1,6:1 do 3,2:1, a vrstevnaté silikáty, akú sú vrstevnaté silikáty sodné opísané v patentovom spise USA č. 4 664 839 vydaný 12 05 1987, na ktorý sa tu odvolávame ako na súčasť popisu. Tiež však môžu byť použité iné silikáty, ako napríklad silikát horečnatý, ktoré môžu slúžiť ako perliace činidlo v granulovaných formuláciách, ako stabilizačné činidlo pre kyslíkové bielidlá a ako zložka v systéme pre ovládanie tvorby peny.

Príklady uhličitanových aktivačných prísad sú uhličitanové kovové alkalických zemín a alkalických kovov, zahŕňajúce uhličitan sodný a seskviuhličitan sodný a ich zmesi s ultrajemným uhličitanom vápenatým, ako je opísané v nemeckej patentovej prihláške č. 2 321 001 zverejnenej 15 11 1973, na ktorú sa tu odvolávame ako na súčasť popisu.

Obzvlášť vhodné pre použitie v detergenčných kompozíciách podľa vynálezu sú aluminosilikátové aktivačné prísady. Aluminosilikátové aktivačné prísady majú veľký význam vo väčšine v súčasnej dobe predávaných vysoko účinných detergenčných kompozíciách, a môžu tiež vytvoriť významnú aktivačnú prísadu v kvapalných detergenčných formuláciách. Aluminosilikátové aktivačné prísady zahŕňajú tie, ktoré majú empirický vzorec



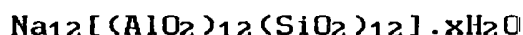
kde M je sodík, draslík, amónium alebo substituované amónium, z je od okolo 0,5 do okolo 2 a y je 1. Tento materiál má výmennú kapacitu na horčíkové ióny najmenej okolo 50 miligramekvivalentov tvrdosti  $\text{CaCO}_3$  na gram bezvodného aluminosilikátu. Výhodné aluminosilikáty sú zeolitové aktivačné prísady, ktoré majú vzorec



kde z a y sú celé čísla najmenej 6, molárny pomer z ku y je v

rozpätí od 1,0 do okolo 0,5, a x je celé číslo od okolo 15 do okolo 264.

Vhodné aluminosilikátové iónomeničové materiály sú dostupné na trhu. Tieto aluminosilikáty môžu mať kryštalickú alebo amorfnú štruktúru a môže ísť o v prírode sa vyskytujúce aluminosilikáty alebo aluminosilikáty odvodené synteticky. Spôsob výroby aluminosilikátových iónomeničových materiálov je opísaný v patentovom spise USA č.3 985 669, vydanom 12 10 1976, na ktorý sa tu odvolávame ako na súčasť popisu. Výhodné syntetické kryštalické iónomeničové aluminosilikátové materiály sú dostupné pod označením Zeolite A, Zeolite P (B) a Zeolite X. V obzvlášť výhodnom prevedení má kryštalický aluminosilikátový iónomeničový materiál vzorec:



kde x je od okolo 20 do okolo 30, obzvlášť okolo 27. Tento materiál je známy ako Zeolite A. S výhodou má aluminosilikát veľkosť častíc okolo 0,1-10 mikrónov v priemere.

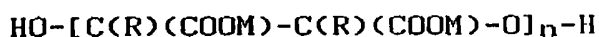
Konkrétne príklady polyfosfátov sú tripolyfosfáty alkalických kovov, sodný, draselný a amónny pyrofosfát, sodný a draselný ortofosfát, sodný polymetafosfát, v ktorom stupeň polymerizácie sa pohybuje v rozpätí od okolo 6 do okolo 21, a soli kyseliny fytovej.

Príklady aktivačných prísad na bázi fosfonátových solí sú vo vode rozpustné soli atán-1-hydroxy-1, 1-difosfonát, obzvlášť sodné a draselné soli, vo vode rozpustné soli kyseliny metyléndifosfonovej, napríklad tri-sodné a tri-draselné soli a vo vode rozpustné soli substituovaných metyléndifosfónových kyselín, ako je etylidén-, izopropylidén- a benzylidén-fosfonát tri-sodný alebo tri-draselný, a halogén-metyliden-fosfonáty. Aktivačné prísady na bázi fosfonátových solí vyššie uvedeného typu sú opísané v patentovom spise USA č.3 159 581 vydanom 01 12 1964 a 3 213 030 vydanom 19 10 1965, patentovom spise USA č.3 422 021

spise USA č.4 663 071, vydanom 05 05 1987.

Vhodné éterpolykarboxyláty tiež zahŕňajú cyklické zlúčeniny obzvlášť alicyklické zlúčeniny, ako sú zlúčeniny opísané v patentových spisoch USA č.3 92 679, 3 835 163, 4 158 635, 4 120 874 a 4 102 903, na všetky ktoré sa tu odvolávame ako na súčasť popisu.

Iné užitočné detergenčné aktívne látky zahŕňajú éterhydroxy-polykarboxyláty reprezentované štruktúrou



kde M je vodík alebo kation, tvoriaci výslednú soľ vo vo vode rozpustnej forme, s výhodou alkalický kov, amónny alebo substituovaný amónny kation, n je od okolo 2 do okolo 15 (s výhodou je n od okolo 2 do okolo 10, výhodnejšie je n v priemere od okolo 2 do okolo 4) a každý R je zhodný alebo odlišný a volí sa z vodíku, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkylu alebo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> substituovaného alkylu (s výhodou je R vodík).

Ešte ďalšie polykarboxyláty zahŕňajú kopolyméry anhydridu kyseliny maleinovej s etylénom alebo vinylmetyléterom, 1, 3, 5-trihydroxybenzén-2, 4, 5-trisulfónovú kyselinu a karboxymetyloxyjantarovou kyselinou. Organické polykarboxylátové aktivačné prísady tiež zahŕňajú rôzne alkalické kovy, amónne a substituované amónne soli polyoctových kyselín. Príklady aktivačných solí polyoctových kyselín sú sodné, draselné, litné, amónne a substituované amónne soli etyléndiamíntetraoctové kyseliny a nitrilotrioctové kyseliny.

Tiež sú vhodné polykarboxyláty ako sú kyselina mellitová, kyselina jantarová, kyselina polymaleinová, kyselina benzén-1,3,5-trikarboxylová, kyselina benzén-penta-karboxylová, kyselina karboxymetyloxyjantarová a ich rozpustné soli.

Citrátové aktivačné prísady, napr. kyselina citrónová a jej

rozpustné soli (obzvlášť sodné), sú polykarboxylátové aktivačné prísady zvláštnej dôležitosti pre vysoko účinné kvapalné detergenčné formulácie, ale môžu byť tiež použité v granulovaných kompozíciách. Vhodné soli zahŕňajú kovové soli ako sú sodné, litné a draselné soli, ako i amónne a substituované amónne soli.

Iné karboxylátové aktivačné prísady zahŕňajú karboxylované cukry, opísané v patentovom spise USA č. 3 723 322, vydanom 28 03 1973, na ktorý sa tu odvolávame ako na súčasť popisu.

Tiež vhodné v detergenčných kompozíciách podľa vynálezu sú 3,3-dikarboxy-4-oxa-1,6-hexanodioaty a príbuzné zlúčeniny opísané v patentovom spise USA č. 4 566 984, vydanom 28 01 1986, na ktorý sa tu odvolávame ako na súčasť popisu. Vhodné aktivačné prísady na bázi kyseliny jantarovej zahŕňajú C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> alkyljantarové kyseliny a ich soli. Obzvlášť vhodná zlúčenina tohoto typu je dodecenyliantarová kyselina. Alkyljantarové kyseliny majú v typickom prípade všeobecný vzorec  $R-CH(COOH)CH_2(COOH)$ , t.j. deriváty kyseliny jantárovej, kde R je uhlíkovodík, napr. C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> alkyl alebo arkenyl, s výhodou C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> alebo kde R môže byť substituované hydroxylom alebo sulfo-, sulfoxy- alebo sulfonovými substituentami, z ktorých všetky sú opísané vo vyššie uvedených patentoch.

Sukcinátové aktivačné prísady sú s výhodou používané vo forme ich vo vode rozpustných solí, zahŕňajúcich sodné, draselné, amónne a alkanolamónne soli.

Konkrétne príklady sukcinátových aktivačných prísad zahŕňajú laurylsukcinát, myristylsukcinát, palmitylsukcinát, 2-dodecylsukcinát (najvýhodnejší), 2-pentadecenylsukcinát, a pod. Laurylsukcináty sú prednostnými aktivačnými prísadami v tejto skupine a sú opísané v Európskej patentovej prihláške 86200690.5/ /0.200.236, zverejnenej 05 11 1986.

Príklady užitočných aktivačných prísad zahŕňajú tiež karboxymetyloxymalonát sodný a draselný, karboxymetylsukcinát, vo

vode rozpustné polyakryláty (tieto polyakryláty, majúce relatívne molekulové hmotnosti až okolo 2000, môžu byť tiež účinne použité ako dispergačné látky), a kopolyméry anhydridu kyseliny maleinovej s vinylmetyléterom alebo etylénom.

Iné vhodné polykarboxyláty sú polyacetalkarboxyláty opísané v patentovom spise USA č. 4 144 226, vydanom 13 03 1979, na ktorý sa tu odvolávame ako na súčasť popisu. Tieto polyacetalkarboxyláty môžu byť pripravené tak, že sa uvedú do vzájomného styku za podmienok polymerizácie. Výsledný polyacetalkarboxylát-ester je potom pripojený k chemicky stabilným koncovým skupinám pre stabilizovanie polyacetálového karboxylátu proti urýchlenej depolymerizácii v alkalickom roztoku, prevedie sa na zodpovedajúcu soľ a pridá sa k povrchovo aktívnemu činidlu.

Polykarboxylátové aktivačné činidlá sú tiež opísané v patentovom spise USA č. 3 308 067, vydanom 07 03 1967, na ktorý sa tu odvolávame ako na súčasť popisu. Také materiály zahŕňajú vo vode rozpustné soli homo- a kopolymérov alifatických karboxylových kyselín ako je kyselina maleinová, itakonová, mesakonová, fumarová, akonitová, citrakónová a metylénmalonová.

Môžu byť tiež použité iné aktivačné prísady známe v odbore, napríklad monokarboxylové kyseliny, a ich rozpustné soli, majúce dlhoreťazcové hydrokarbyly. Tie tiež zahŕňajú materiály všeobecne označované ako "mydlá". V typickom prípade sú použité dĺžky reťazcov C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>. Hydrokarbyly môžu byť nasýtené alebo nenasýtené.

V detergenčných formuláciách môžu byť ďalej zahrnuté enzýmy pre rad účelov, vrátane odstraňovania škvŕn na bázi proteínov, cukrov alebo triglyceridov, a napríklad pre zabránenie prenosu uniknutého farbiva. Použité enzýmy môžu zahŕňať proteázy, amylázy, lipázy, celulózy a peroxidázy, ako i ich zmesi. Môžu byť akéhokoľvek pôvodu, ako rastlinného, živočíšneho, bakteriálneho, hubového alebo kvasinkového pôvodu, ich voľba sa však riadi radom faktorov, ako je pH aktivita alebo optimálna stabilita, tepelná stabilita, stálosť vzhľadom k aktívnym detergenčným látkam,

aktivačným prísadám atď. Z tohoto hľadiska je dávaná prednosť enzýmom bakteriálneho a hubového pôvodu, ako bakteriálne amylázy a proteázy a celulázy hubového pôvodu.

Vhodné príklady proteáz sú subtilisiny, ktoré sa získavajú zo zvláštnych kmeňov *B.subtilis* a *B.licheniformis*. Iná vhodná proteáza sa získa z kmeňa *Bacillus*, majúceho maximálnu aktivitu v pásme pH 8-12, vyvinutého a predávaného Novo Industries A/S pod zaps.ochr.zn. Esperase. Príprava tohto enzýmu a analogických enzýmov je opísaná v britskom patentovom spise č.1 243 784. Proteolytické enzýmy vhodné pre odstraňovanie škvŕn na bázi proteínov, ktoré sú na trhu dostupné, zahŕňajú enzýmy predávané pod obchodnými názvami ALCALASE™ a SAVINASE™ spoločnosťou Novo Industries A/S (Dánsko) a MAXATASE™ od Bio-Synthetics, Inc. (Holandsko).

Zaujímavé v kategórii proteolytických enzýmov, obzvlášť pre kvapalné detergenčné kompozície, sú enzýmy označované tu Protease A a Protease B. Protease A s spôsobu jeho prípravy sú opísané v Európskej patentovej prihláške 130 756, zverejnenej 09 01 1985, na ktorú sa tu odvolávame ako na súčasť popisu. Protease B je proteolytický enzým, ktorý sa líši od enzýmu Protease A v tom, že má leucin substituovaný tyrosinom v polohe 217 vo svojom aminokyselínovom slede. Enzým Protease B je opísaný v Európskej patentovej prihláške č. 130 756, zverejnenej 01 01 1985, na ktorú sa tu odvolávame ako na súčasť popisu.

Amylázy zahŕňajú napríklad alfa-amylázy získané zo zvláštného kmeňa *B.licheniformis*, opísanej podrobnejšie v britskom patentovom spise č.1 296 839, na ktorý sme sa už vyššie odvolali ako na súčasť popisu. Amylolitické proteíny zahŕňajú napríklad látky RAPIDASE™ od Internacional Bio-Synthetics, Inc. a TERMAMYL™ od Novo Industries.

Celulázy použiteľné v rámci vynálezu zahŕňajú celulázy ako bakteriálneho, tak aj hubového pôvodu. S výhodou majú optimálnu pH medzi 5 až 9,5. Výhodné celulázy sú opísané v patentovom

spise USA č.4 435 307, vydanom 06 03 1984, na ktorý sa tu odvolávame ako na súčasť popisu, ktorý opisuje celulózu hubového pôvodu, vyrobenú z *Humicola insolens*. Vhodné celulózy sú tiež opísané v britských patentových spisoch GB-A-2 075 028 a GB-A-2 095 275 a v nemeckom patentovom spise DE-OS-2 247 832.

Príklady takých celuláz sú celulózy vyrobené z kmeňa *Humicola insolens* (*Humicola grisea* var. *thermoidea*), obzvlášť kmeňa *Humicola* DSM 1800, a celulózy vyrobenej hubou *Bacillus N* alebo hubou produkujúcou celulózy 212, patriace do rodu *Aeromonas*, a celulózy extrahované z hepatopankreatu morského mäkkýša (*Dolabella Auricula Solander*).

Vhodné lipázové enzýmy pre použitie v detergentoch zahŕňajú lipázy vyrobené mikroorganizmami skupiny *Pseudomonas*, ako je *Pseudomonas stutzeri* ATCC 19.154, opísané v britskom patentovom spise č.1 372 034, na ktorý sa tu odvolávame.

Vhodné lipázy zahŕňajú lipázy, vykazujúce pozitívnu imunologickú reakciu s protilátkou lipázy, vyrobenej mikroorganizmom *Pseudomonas fluorescens* IAM 1057. Táto lipáza a spôsob jej výroby sú opísané v japonskej patentovej prihláške č.53-20487, zverejnenej 24 02 1978. Táto lipáza je k dispozícii od Amano Pharmaceutical Co.Ltd., Japonsko pdo označením Lipase P "Amano", ďalej označovaným ako ako "Amano-P". Takéto lipázy podľa vynálezu by mali vykazovať pozitívnu imunologickú vzájomnú reakciu s Amano-P protilátkou, pri použití štandardného a dobre známeho imunodifúzneho postupu podľa Uchitelonyha (*Acta.Med.Scand.*, 133, str. 76-79, 1950).

Tieto lipázy a spôsob pre ich imunologickú vzájomnú reakciu s Amano-P, sú tiež opísané v patentovom spise USA č.4 707 291, vydanom 17 11 1987, na ktorý sa tu odvolávame ako na súčasť popisu. Typické prípady tejto lipázy sú Amano-P lipáza, lipáza ex *Pseudomonas fragi* FERM P 1339 (dostupná pod označením Amano-B), lipáza ex *Pseudomonas nitroreducens* var. *lipolyticum* FERM P 1338 (dostupná pod označením Amano-CES), lipázy ex *Chromobacter*

viscosum, napr. *Chromobacter viscosum* var. *lipolyticum* NRRLB 3673, na trhu dostupná od Toyo Jozo Co., Japonsko a ďalej *Chromobacter viscosum* lipázy od U.S. Biochemical Corp., USA a Disoynth Co., Holandsko, a lipázy ex *Pseudomonas gladioli*.

Peroxidázové enzýmy sú používané v spojení so zdrojmi kyseliny, napr. peruhličitanom, perborátom, persíranom, peroxidom vodíka atď. Sú používané pre "bielenie rozlokov", t.j. pro zabránenie prenosu farbív alebo pigmentov odobratých zo substrátov behom prácich operácií na iné substráty v pracom roztoku. Peroxidázové enzýmy sú v odbore známe a zahŕňajú napríklad chrenovú peroxidáciu. Detergenčné kompozície obsahujúce peroxidáciu sú opísané napríklad v PCT medzinárodnej prihláške WO/099813, zverejnenej 19 10 1989 na ktorú sa tu odvolávame.

Široká škála enzýmových materiálov a prostriedky pre ich vpracovanie do syntetických detergných granúlí je tiež opísaná v patentovom spise USA č.3 553 139, vydanom 05 01 1971, na ktorý sa tu odvolávame ako na súčasť popisu. Enzýmy sú ďalej opísané v patentovom spise USA č.4 507 219, vydanom 18 07 1978 a v patentovom spise USA č.4 507 219, vydanom 26 03 1985, na ktoré sa tu odvolávame ako na súčasť popisu. Enzýmové materiály použiteľné ako kvapalné detergenčné formulácie, a ich vpracovanie do takých formulácií, sú opísané v patentovom spise USA č.4 261 868, vydanom 14 04 1981, na ktorý sa tu tiež odvolávame ako na súčasť popisu.

Enzýmy sa normálne vpravujú v množstvách dostatočných pre zaistenie až okolo 5 mg hmotnosti, vypyckejšie od okolo 0,5 mg do okolo 3 mg aktívneho enzýmu na gram kompozície.

Pre granulárne detergenty sú enzýmy s výhodou povliekané alebo upravované do perličiek pomocou prísad interných vzhľadom k enzýmom pre minimalizovanie tvorby prachu a pre zlepšenie skaldovacej stálosti. Postupy pre dosahovanie tohto cieľa sú v odbore dobre známe. V kvapalných formuláciách sa s výhodou používajú stabilizačné postupy pre enzýmy. Jeden postup stabilizácie enzýmu vo vodných roztokoch, napríklad spočíva v



použití voľných vápnikových iónov zo zdrojov, ako je acetát vápenatý, mravečnan vápenatý a proprionát vápenatý. Vápnikové ióny môžu byť použité v kombinácii so soľami krátkoreťazcových karboxylových kyselín, napríklad mravenčany, viď napr. patentový spis USA č.4 318 818, vydaný 09 03 1982, na ktorý sa tu odvolávame ako na súčasť popisu. Bolo tiež navrhnuté používať polyoly ako glycerol a sorbitol, alkoxyalkoholy, dialkylglykoétery, zmesi viacmocných alkoholov s polyfunkčnými alifatickými amínmi (napr. alkanolamíny ako dietanolamín, trietanolamín, di-izopropanolamín atď.) a kyselinou boritou alebo boritan alkalického kovu. Postupy stabilizácie enzýmov sú ďalej opísané a vysvetlené formou príkladu v patentovom spise USA č.4 261 868, vydanom 14 04 1981 a patentovom spise USA č.3 600 319 vydanom 17 08 1971, na ktoré sa tu na oba odvolávame ako na súčasť popisu a zverejenej Európskej patentovej prihlášky č.0 199 305 (č.86200586.5), zverejnenej 29 10 1986. Je dávaná prednosť stabilizátorom neobsahujúcim kyselinu boritú a boráty. Enzymové stabilizačné systémy sú tiež opísané napr. v patentových spisoch USA č.4 261 868, č.3 600 319 a č.3 519 570.

Detergenčné kompozície podľa vynálezu môžu obsahovať bieliadlá a bieliace kompozície obsahujúce bieliadlo a jeden alebo viac aktivátorov bielenia. Ak sú prítomné, budú bieliace zložky v typickom prípade od okolo 0,1 do okolo 20 %, typickejšie od okolo 1 % do okolo 10 % detergenčnej kompozície. Všeobecne sú bieliace zložky v nekvapalných formuláciách, napr. granulovaných formuláciách, fakultatívne zložky. Ak sú prítomné, bude obsah aktivátorov bielenia v typickom prípade od okolo 0,1 do okolo 60 %, typickejšie od okolo 0,5 do okolo 40 % bieliacej kompozície.

Bieliadlá používané v kompozíciách podľa vynálezu môžu byť akékoľvek bieliadlá vhodné pre detergenčné kompozície v čistení textílií, čistení tvrdých povrchov alebo akýchkoľvek iných čistiacich účeloch, ktoré sú teraz známe. Tie zahŕňajú kyslíkaté bieliadlá ako i iné bieliadlá. Pre pracie podmienky pod okolo 50 °C, obzvlášť pod okolo 40 °C, je dávaná prednosť tomu, aby

kompozície podľa vynálezu neobsahovali boráty alebo materiál, ktorý môže vytvárať na mieste borát za podmienok skaldovania detergentu a v prácich podmienkach. Za týchto podmienok je tiež dávaná prednosť tomu, či sa použije bezborátové bielidlo alebo bielidlo netvoriace boráty. S výhodou sú detergenty pre použitie pri týchto teplotách v podstate zbavené borátov alebo materiálov, tvoriacich boráty. V tejto súvislosti sa rozumie pod pojmom "v podstate zbavené borátov alebo materiálov tvoriacich boráty", že kompozícia obsahuje nie viac než okolo 2 hmot. % akéhokoľvek typu materiálu obsahujúceho alebo tvoriaceho borát a s výhodou nie viac ako 1 %, výhodnejšie 0 %.

Jedna kategória bielidla, ktoré môže byť použité, zahŕňa bielidlá na bázi peroxykarboxylových kyselín a ich solí. Vhodné príklady tejto triedy bielidiel zahŕňajú monoperoxyftalát hexahydrát, horečnatú soľ kyseliny meta-chloroperbenzeovej, kyselinu 4-nonylamín-4-oxoperosymaselnú a kyselinu diperoxydodekanediovú. Také bielidlá sú opísané v patentovom spise USA č. 4 483 781, vydanom 20 11 1984, patentovej prihláške USA č. 740 446 podanej 03 06 1985, Európskej patentovej prihláške č. 0 133 354, zverejnenej 20 02 1985 a patentovom spise USA č. 4 412 934 vydanom 01 11 1983, na ktoré sa tu na všetky odvolávame ako na súčasť popisu. Bielidlá, ktorým je dávaná výrazná prednosť, tiež zahŕňajú kyselinu 6-nonylamíno-6-oxoperoxykaprónovú, ako je opísané v patentovom spise USA č. 4 634 551, vydanom 06 01 1987, na ktorý sa tu odvolávame ako na súčasť popisu.

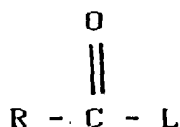
Iná kategória bielidiel, ktoré je možné použiť, zahŕňa halogénové bielidlá. Príklady hypohalitových bielidiel napríklad zahŕňajú kyselinu trichloro-izokyanomocovú a sodné a draselné dichloroizokyanuráty a N-chloro- a N-bromo-alkansulfoamidy. Také materiály sa normálne pridávajú v množstve 0,5-10 hmot. % do hotového výrobku, s výhodou 1-5 hmot. %.

Môžu byť použité tiež peroxidové bielidlá. Vhodné peroxidové bieliace zlúčeniny napríklad zahŕňajú peroxyhydrát uhličitanu sodného, peroxyhydrát pyrofosforečnanu sodného, peroxyhydrát

močoviny a peroxid sodný.

Peroxidové bielizidlá sú s výhodou kombinované s aktivátormi bielenia, ktoré vedú k tvorbe perkyseliny zodpovedajúcej aktivátoru bielenia priamo vo vodnom roztoku (t.j. behom pracieho procesu).

Prednostné aktivátory bielenia vpravované do kompozícií podľa vynálezu majú všeobecný vzorec:



kde R je alkylová skupina, obsahujúca od okolo 1 do okolo 18 atómov uhlíka, pričom najhlhší lineárny alkylový reťazec vybiehajúci od karbonylového uhlíka a zahŕňajúci ho obsahuje od okolo 6 do okolo 10 atómov uhlíka, a L je odstupujúca skupina, ktorej konjugovaná kyselina má pKa v rozpätí od okolo 4 do okolo 13. Tieto aktivátory bielenia sú opísané v patentovom spise USA č.4 915 854, vydanom 10 04 1990, na ktorý sa tu odvolávame ako na súčasť popisu, ako i v patentovom spise USA č.4 412 934, na ktorý sme sa už odvolávali vyššie.

Bielidlá iné ako kyslíkaté bielizidlá sú tiež známe v odbore a môžu byť v danom prípade použité. Jeden typ nekyslíkatého bielizidla, ktorý je obzvlášť zaujímavý, zahŕňa fotoaktivované bielizidlá, ako sú sulfonované ftalokyaníny zinku a hliníka. Tieto materiály sa môžu ukladať na substráte behom pracieho procesu. Po ožiarení svetlom, v prítomnosti kyslíka, ako po zavesení látok a sušení na dennom svetle, je sulfonovaný ftalokyanín zinočnantý aktivovaný a v dôsledku toho sa substrát bieli. Prednostný ftalokyanín zinočnantý a fotoaktivovaný bieliaci proces sú opísané v patentovom spise USA č.4 033 718, vydanom 05 07 1977, na ktorý sa tu odvolávame ako na súčasť popisu. V typickom prípade budú detergentné kompozície obsahovať od okolo 0,025 % do okolo 1,25 % hmotnosti sulfonovaného ftalokyanínu zinočnatého.

Pri realizácii vynálezu je možné použiť akékoľvek činidlá pre uvoľňovanie nečistôt, ako sú známe odborníkom v obore. Polymérne činidlá pre uvoľňovanie nečistôt sa vyznačujú tým, že majú ako hydrofilné segmenty pre hydrofilizáciu povrchu hydrofóbných vlákien, ako je polyester a nylón, a hydrofóbné segmenty, pre ukladanie na hydrofóbných vlákien a pre zostávanie v spojenom stave behom dokončenia prácí alebo máchacích cyklov, takže slúžia ako zakotvenie pre hydrofilné segmenty. Tým sa umožní, aby škvrny, objavujúce sa po ošetrovaní činidlom pre uvoľňovanie nečistôt mohli byť jednoduchšie čistené v neskorších prácí postupoch. I keď môže byť prospešné používať polymérne činidlá pre uvoľňovanie nečistôt v akejkoľvek tu preberanej detergenčnej kompozícii, obzvlášť tie kompozície, ktoré sa používajú pre práce a iné použitia, kde je potrebné odstránenie mastnoty a oleja z hydrofóbných povrchov, môže zvýšiť účinnosť mnohých z bežnejšie používaných typov polymérnych činidiel pre uvoľňovanie nečistôt prítomnosť amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny v detergenčných kompozíciách. Aniónové povrchovo aktívne činidlá vzájomne zasahujú so schopnosťami určitých činidiel pre uvoľňovanie nečistôt ukladať sa na hydrofóbných povrchoch a tu sa prychytávať. Tieto polymérne činidlá pre uvoľňovanie nečistôt majú neiónové hydrofilné segmenty alebo hydrofóbné segmenty, ktoré sú interaktívne s aniónovými povrchovo aktívnymi činidlami.

Kompozície, u ktorých je možné získať zvýšenú účinnosť polymérneho činidla pre uvoľňovanie nečistôt použitím amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny sú tie, ktoré obsahujú aniónový systém povrchovo aktívneho činidla, činidlo pre uvoľňovanie nečistôt, ktoré je interaktívne s aniónovým povrchovo aktívnym činidlom a množstvo amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny (PFA) podporujúcej činidlo pre uvoľňovanie nečistôt, kde (I) interakcia medzi činidlom pre uvoľňovanie nečistôt a aniónovým systémom povrchovo aktívneho činidla detergenčná kompozícia môže byť znázornená zrovnávaním úrovné ukladania činidla pre uvoľňovanie nečistôt (SRA) na hydrofóbných vláknach (napr. polyesterových) vo vodnom roztoku medzi (a) "kontrolnou" skúškou, v ktorej sa meria

ukladanie SRA detergenčnej kompozície vo vodnom roztoku v neprítomnosti ďalších prísad detergentu, a (B) skúškou "SRA/aniónové povrchovo aktívne činidlo", kde sa rovnaký typ a množstvo aniónového systému povrchovo aktívneho činidla použité v detergenčnej kompozícii kombinuje vo vodnom roztoku s SRA, pri rovnakom hmotnostnom pomere SRA k aniónovému systému povrchovo aktívneho činidla detergenčnej kompozície, pričom znížené ukladanie v (B) voči (A) ukazuje interakciu aniónového povrchovo aktívneho činidla, a (II) či detergenčné kompozície obsahuje množstvo amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny, podporujúce činidlo pre uvoľňovanie nečistôt môže byť určené porovnaním ukladania SRA skúšky SRA/aniónové povrchovo aktívne činidlo z (B) s ukladáním činidla pre uvoľňovanie nečistôt v (C) v "SRA/aniónové povrchovo aktívne činidlo/PFA" skúške, kde je kombinovaná rovnaká úroveň amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny detergenčnej kompozície s činidlom pre uvoľňovanie nečistôt a aniónovým systémom povrchovo aktívneho činidla zodpovedajúceho uvedenej skúške SRA/aniónové povrchovo aktívne činidlo, pričom zlepšené ukladanie činidla pre uvoľňovanie nečistôt v skúške (C) vzhľadom ku skúške (B) udáva, že je prítomné množstvo amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny podporujúce činidlo pre uvoľňovanie nečistôt. Pre dané účely by mali byť skúšky uskutočňované pri koncentráciách aniónového povrchovo aktívneho činidla vo vodnom roztoku, ktoré sú nad kritickou koncentráciou micel (CMC) aniónové povrchovo aktívne látky a s výhodou na 100 dielov na milión. Koncentrácie polymérneho činidla pre uvoľňovanie nečistôt by mali byť najmenej 15 dielov na milión. Ako zdroj hydrofóbných vlákien by mala byť použitá vzorka polyesterovej textílie. Rovnaké vzorky sa ponoria a miešajú vo vodných roztokoch s teplotou 35 °C pre príslušné skúšky po dobu 12 minút, po tom sa vyjmú, a analyzujú. Úroveň ukladania polymérneho činidla pre uvoľňovanie nečistôt môže byť určená značkováním činidla pred ošetrovaním vzorky ožiatením a následujúcim prevedením radiochemickej analýzy postupmi známymi v odbore.

Ako alternatíva voči rádiochemickej analytickej metodológii opísanej vyššie môže byť ukladanie činidla pre uvoľňovanie

nečistôt určená alternatívne vo vyššie uvedených skúškach (t.j. A, B a C) určením absorpčnej schopnosti skúšobných roztokov pokiaľ ide o ultrafialové svetlá (UV), a to podľa spôsobov dobre známych v odbore. Znížená absorpčná schopnosť UV žiarenia v skúšobnom roztoku po vyjmutí hydrofóbného vláknitého materiálu zodpovedá zvýšenému ukladaniu SRA. Ako bude zrejmé odborníkom v odbore, nemala by byť UV analýza používaná pre skúšobné roztoky obsahujúce typy a úrovne obsahu materiálov, ktoré pôsobia nadmernú interferenciu absorpcie UV žiarenia, ako sú vysoké obsahy povrchovo aktívnych látok s aromatickými skupinami (napríklad alkylbenzénsulfonáty atď.).

Pod "množstvom podporujúcim činidlom pre uvoľňovanie nečistôt" u midu polyhydroxy-mastnej kyseliny sa tak rozumie množstvo takeého povrchovo aktívneho činidla, ktoré bude podporovať ukladanie činidla pre uvoľňovanie nečistôt na hydrofóbných vláknach, ako je opísané vyššie, alebo množstvo pre ktoré môže byť dosiahnutá zlepšená účinnosť na čistenie mastnoty alebo oleja pre textílie prané v danej detergenčnej kompozícii v budúcej nasledujúcej čistiacej operácii.

Množstvo amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny potrebné pre podporovanie ukladania sa bude líšiť so zvoleným aniónovým povrchovo aktívnym činidlom, obzvlášť zvoleným činidlom pre uvoľňovanie nečistôt, ako i obzvláštnym amidom polyhydroxy-mastnej kyseliny. Všeobecne budú kompozície obsahovať od okolo 0,01 % do okolo 10 % hmotnosti polymérneho činidla pre uvoľňovanie nečistôt, typickejšie od okolo 0,1 do okolo 5 %, a od okolo 4 % do okolo 50 %, typickejšie od okolo 5 % do okolo 30 % aniónového povrchovo aktívneho činidla. Také kompozície by mali spravidla obsahovať najmenej okolo 1 %, s výhodou najmenej okolo 3 % hmotnosti amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny, aj keď sa riešenie neobmedzuje na taký prípad.

Polymérne činidlá pre uvoľňovanie nečistôt, u ktorých je účinnosť zvýšená amidom polyhydroxy-mastnej kyseliny v prítomnosti aniónového povrchovo aktívneho činidla, zahŕňajú

čínidlá pre uvoľňovanie nečistôt majúce: (a) jedno alebo viac neiónových hydrofilných zložiek pozostávajúcich v podstate z (1) polyoxyetylénových segmentov so stupňom polymerizácie najmenej 2, alebo (2) oxypropylénových alebo polyoxypropylénových segmentov so stupňom polymerizácie od 2 do 10, pričom uvedený hydrofilný segment nezahŕňa žiadnu oxypropylénovú jednotku, pokiaľ nie je viazaná k príľahlým častiam na každom konci éterovými väzbami, alebo (3) zmes oxyalkylénových jednotiek obsahujúcich oxyetylén a od 1 do okolo 30 oxypropylénových jednotiek, pričom uvedená zmes obsahuje dostatočné množstvo oxyetylénových jednotiek, takže hydrofilná zložka má hydrofilnosť dostatočne veľkú pre zvýšenie hydrofilnosti bežných povrchov polyesterových syntetických vlákien pri ukladaní činidla pre uvoľňovanie nečistôt na takom povrchu, pričom uvedené hydrofilné segmenty s výhodou obsahujú najmenej 25 % oxyetylénových jednotiek a výhodnejšie, obzvlášť pre také zložky, majúce okolo 20 až 30 oxypropylénových jednotiek, najmenej okolo 50 % oxyetylénových jednotiek, alebo (b) jednu alebo viac hydrofóbných zložiek, obsahujúcich (1) C<sub>3</sub> oxyalkyléntereftalátové segmenty, kde je v prípade, že uvedené hydrofóbné zložky tiež obsahujú oxyetyléntereftaláty, je pomer oxyetyléntereftalátu: C<sub>3</sub> oxyalkyl-entertalátových jednotiek okolo 2 : 1, alebo nižší, (2) C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> alkylén alebo C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> oxyalkylénové segmenty, alebo ich zmesi, (3) poly(vinylesterové) segmenty, s výhodou poly(vinylacetátové) segmenty, majúce stupeň polymerácie najmenej 2, alebo (4) C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyléterové alebo C<sub>4</sub> hydroxyalkyléterové substituenty, alebo ich zmesi, pričom uvedené substituenty sú prítomné vo forme C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyléter- alebo C<sub>4</sub> hydroxyalkylétercelulózoých derivátov, alebo ich zmesí, a také celulózoové deriváty sú amfifilné, takže majú dostatočnú hladinu C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyléterových alebo C<sub>4</sub> hydroxyalkyléterových jednotiek pre ukladanie na povrchy bežných polyesterových syntetických vlákien a udržujú dostatočnú úroveň obsahu hydroxylov, akonáhle raz prilipli na takom povrchu bežných syntetických vlákien, pre zvýšenie hydrofilnosti povrchu vlákien, alebo kombinácie (a) a (b).

V typickom prípade budú mať polyoxyetylénové segmenty (a)(1)

stupeň polymerácie od 2 do okolo 200, i keď môžu byť použité vyššie úrovne, s výhodou od 3 do okolo 150, výhodnejšie od 6 do okolo 100. Výhodné C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> oxyalkylénové hydrofóbne segmenty zahŕňajú, bez toho aby sa na ne obmedzovali, zakončenie polymérnych činidiel pre uvoľňovanie nečistôt, ako  $\text{MO}_3\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ , kde M je sodík a n je celé číslo od 4 do 6, ako je opísané v patentovom spise USA č. 4 721 580, na ktorý sa tu odvolávame ako na súčasť popisu.

Polymérne činidlá pre uvoľňovanie nečistôt, použiteľné v rámci vynálezu, zahŕňajú celulózové deriváty ako hydroxyétercelulózové polyméry, kopolymérne bloky etylénterftalátu alebo propylénterftalátu s polyetylénoxidom alebo polyetylénoxidtereftalátom a pod.

Celulózové deriváty, ktoré sú funkčné ako činidlá pre uvoľňovanie nečistôt sú dostupné na trhu a zahŕňajú hydroxyétery celulózy, ako Methocel<sup>®</sup> (Dow).

Celulózové činidlá pre uvoľňovanie nečistôt pre použitie v rámci vynálezu tiež zahŕňajú tie, ktoré sú zvolené zo skupiny pozostávajúcej z C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl- a C<sub>4</sub> hydroxyalkylcelulózy, ako je metylcelulóza, etylcelulóza, hydroxypropymetylcelulóza a hydroxybutylmetylcelulóza. Rad derivátov celulózy vhodných ako činidlá pre uvoľňovanie nečistôt je opísaných v patentovom spise USA č. 4 000 093 z 28. 12. 1976, na ktorý sa tu odvolávame ako na súčasť popisu.

Činidlá pre uvoľňovanie nečistôt vyznačené poly(vinylestero- vými) hydrofóbnymi segmentami zahŕňajú rubované kopolyméry poly(vinylesteru), napríklad C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> vinylestery, s výhodou poly(vinylacetát) rubovaný na polyalkylénoxidové hlavné reťazce, ako sú polyetylénoxidové hlavné reťazce. Také materiály sú známe v obore a sú opísané v Európskej patentovej prihláške 0 219 048, zverejnenej 22. 04. 1987. Vhodné na trhu dostupné činidlá pre uvoľňovanie nečistôt tohoto druhu zahŕňajú materiál typu Sokalan<sup>™</sup>, napr. Sokalan<sup>™</sup> HP-22, dostupný od BASF (Nemecko).



Jeden typ výhodného činidla pre uvoľňovanie nečistôt je kopolymér majúci náhodné bloky etyléntereftalátu a etylénoxid-(PEO) tereftalátu. Konkrétnejšie sú tieto polyméry tvorené opakujúcimi sa jednotkami etyléntereftalátu a PEO tereftalátu v molárnom pomere etyléntereftalátových jednotiek k PEO tereftalátovým jednotkám od okolo 25 : 75 do okolo 35 : 65, pričom uvedené PEO tereftalátové jednotky obsahujúce polyetyénoxid majú relatívne molekulové hmotnosti od okolo 300 do okolo 2000. Relatívna molekulová hmotnosť tohto činidla pre uvoľňovanie nečistôt je v rozpätí od okolo 25000 do okolo 55000, vid' tiež patentový spis USA č.3 959 230 vydaný 25 05 1976, na ktorý sa tu odvolávame ako na súčasť popisu. Podobné kopolyméry sú rovnako opísané v patentovom spise USA č.3 893 929 z 08 07 1975, na ktorý sa tu tiež odvolávame ako na súčasť popisu.

Iné výhodné polymérne činidlo pre uvoľňovanie nečistôt je polyester s opakujúcimi sa jednotkami v podobe etyléntereftalátových jednotiek obsahujúcich 10 až 15 hmot. % etyléntereftalátových jednotiek spolu s 90 až 80 hmot. % polyetyléntereftalátových jednotiek, odvodených od polyoxyetylén-glykolu priemernej relatívnej molekulovej hmotnosti 300-5000, a molárny pomer etyléntereftalátových jednotiek k polyetyléntereftalátových jednotiek v polymérnej zlúčenine je medzi 2 : 1 a 6 : 1. Príklady tohto polyméru zahŕňajú na trhu dostupný materiál Zelcom<sup>R</sup> 5126 spoločnosti Dupont a Milease<sup>R</sup> spoločnosti ICI. Tieto polyméry a spôsoby ich prípravy sú podrobnejšie opísané v patentovom spise USA č.4 702 857, vydanom 27 10 1987, na ktorý sa tu odvolávame ako súčasť popisu.

Iné výhodné polymérne činidlo pre uvoľňovanie nečistôt je sulfonovaný produkt v podstate lineárneho esterového oligoméru tvorený oligomérnym esterovým základným reťazcom tereftaloxyl-ových a oxyalkylénoxylových opakujúcich sa jednotiek a koncovými časťami kovalentne pripojenými k základnému reťazcu, pričom toto činidlo pre uvoľňovanie nečistôt je odvodené od alkylalkoholeto-xylátu, dimetyltereftalátu a 1,2 propyléndiolu, pričom po

sulfonovaní majú koncové časti každé oligoméru v priemere celkom od okolo 1 do okolo 4 sulfonovaných skupín. Tieto činidlá pre uvoľňovanie nečistôt sú podrobnejšie opísané v patentovom spise USA č.4 968 451, vydanom 06 11 1990, na ktorý sa tu odvolávame.

Iné vhodné polymérne činidlá pre uvoľňovanie nečistôt zahŕňajú 1,2-propyléntereftalát-polyoxyetyléntereftalátové polyesteru zakončené etylovou alebo metylovou skupinou, podľa patentového spisu USA č.4 721 580, vydaného 26 01 1988, kde aniónové zakončenia sú tvorené sulfo-polyetoxylovými skupinami odvodenými od polyetylénglykol (PEG), blokové polyesterové oligomérne zlúčeniny podľa patentového spisu USA č.4 702 857, vydaného 27 10 1987, majúce polyetoxylové zakončenia vzorca  $X-(OCH_2CH_2)_n-$ , kde  $n$  je od 12 do okolo 43 a  $X$  je  $C_1$ - $C_4$  alkyl alebo s výhodou metyl, pričom na všetky tieto patentové spisy sa odvolávame ako na súčasť popisu.

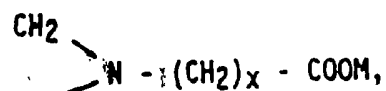
Ďalšie polymérne činidlá pre uvoľňovanie nečistôt zahŕňajú činidlá pre uvoľňovanie nečistôt podľa patentového spisu USA č.4 877 896, vydaného 31 10 1989, ktorý opisuje aniónovo zakončené tereftalátové estery, obzvlášť sulfoaroxylovú skupinu, pričom sa na tento spis odvolávame ako na súčasť popisu. Tereftalátové estery obsahujú nesymetricky substituované oxy-1, 2-alkylénoxidové jednotky. Medzi činidlami pre uvoľňovanie nečistôt podľa patentového spisu USA č.4 877 896 sú zahrnuté materiály s polyoxyetylénovými hydrofilnými zložkami alebo  $C_3$  oxyalkyléntereftalátovými (propyléntereftalátovými) opakujúcimi sa jednotkami v rozsahu hydrofóbných zložiek látok (b) (1) uvedených vyššie. Sú to činidlá pre uvoľňovanie nečistôt vyznačujúce sa niektorým alebo oboma z uvedených kritérií, ktoré obzvlášť zužitkovávajú pridanie amidov polyhydroxy-mastných kyselín v prítomnosti aniónových povrchovo aktívnych činidiel do kompozícií podľa vynálezu.

Ak sú použité, budú činidlá pre uvoľňovanie nečistôt spravidla tvoriť od okolo 0,01 % do okolo 10,0 % hmotnosti detergentných kompozícií, v typickom prípade od okolo 0,1 % do okolo 5

%, s výhodou od okolo 0,2 % do okolo 3,0 %.

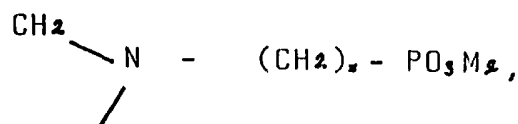
Detergenčné kompozície podľa vynálezu tiež môžu poprípade obsahovať jedno alebo viac železnatých alebo manganatých chelátotvorných činidiel ako doplnkového materiálu aktivačnej prísady. Také chelátotvorné činidlá môžu byť zvolené zo skupiny pozostávajúcej z aminokarboxylátov, aminofosfátov, polyfunkčne substituovaných aromaticky chelátotvorných činidiel a ich zmesí, ako budú všetky ďalej definované. Bez toho aby sme mali v úmysle byť viazaní teóriou, predpokladá sa, že úžitok týchto materiálov vyplýva z časti z ich mimoriadnej schopnosti odstraňovať ióny železa sa mangánu z pracích roztokov tým, že tvoria rozpustné cheláty.

Aminokarboxyláty vhodné ako voliteľné chelátové činidlá v kompozíciách podľa vynálezu môžu mať jednu alebo viac, s výhodou najmenej dve jednotky podštruktúry



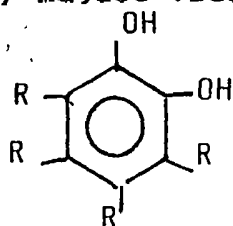
kde M je vodík, alkalický kov, amónium alebo substituované amónium, (napr. etanolamín) a x je od 1 do okolo 3, s výhodou 1. S výhodou tieto aminokarboxyláty neobsahujú alkylové alebo alkenylové skupiny s viac než okolo 6 atómami uhlíka. Použiteľné aminokarboxyláty zahŕňajú etyléndiamíntetraacetáty, N-hydroxyetyléndiamíntriacetáty, nitrilotriacetáty, etyléndiamíntetrapropionáty, trietyléntetraamínhexaacetáty, dietyléntriampentaacetáty a etanoldiglyciny, ich soli alkalických kovov, amónne soli a substituované amónne soli a ich zmesi.

Aminofosfonáty sú tiež vhodné pre použitie ako chelátotvorné činidlá v kompozíciách podľa vynálezu, keď v sú v detergenčných kompozíciách dovolené aspoň nízke úrovne celkového obsahu fosforu. Vhodné sú zlúčeniny s jednou alebo viac, s výhodou najmenej dvoma jednotkami podštruktúry



kde M je vodík, alkalický kov, amóniu alebo substituované amónium a x je od 1 do okolo 3, s výhodou 1, ktoré zahŕňajú etyléndiamíntetrakis (metylénfosfonáty), nitrilotris (metylénfosfonáty) a dietyléntriámínpentakís (metylénfosfonáty). S výhodou tieto aminofosfonáty neobsahujú alkylové alebo alkenylové skupiny s viac než okolo 6 atómami uhlíka. Alkenylové skupiny môžu byť zdieľané podštruktúrami.

Polyfunkčne substituované aromatické chelátotvorné činidlá sú v kompozíciách podľa vynálezu tiež použiteľné. Tieto materiály môžu zahŕňať zlúčeniny majúce všeobecný vzorec



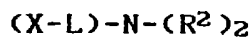
kde aspoň jedno R je  $\text{SO}_3\text{H}$  alebo  $-\text{COOH}$  alebo ich rozpustné soli a zmesi. Patentový spis USA č. 3 812 044 vydaný 21. 05. 1974, na ktorý sa tu odvolávame ako na súčasť popisu, popisuje polyfunkčne substituované aromatické chelátotvorné činidlá a stieniace činidlá. Prednostné zlúčeniny tohoto typu v kyslej forme sú dihydroxysulfobenzény ako je 1,2-dihydroxy-3,5-disulfobenzén. Alkalické detergentné kompozície môžu obsahovať tieto materiály vo forme solí alkalického kovu, amónia alebo substituovaného amónia (napr. mono- alebo trietanolamínových solí).

Ak sú použité, budú chelátotvorné činidlá spravidla tvoriť od okolo 0,1 % do okolo 10 hmot. % detergentných kompozícií. Výhodnejšie budú chelátotvorné činidlá obsahovať od okolo 0,1 % do okolo 3,0 % hmotnosti takých zlúčenín.

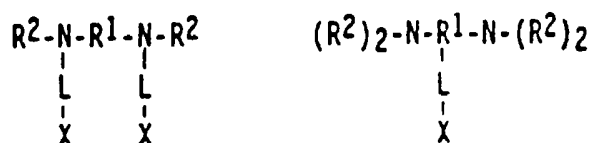
Kompozície podľa vynálezu môžu tiež poprípade obsahovať vo vode rozpustné etoxylované amíny majúce schopnosť odnímania ílovitých nečistôt a vlastnosť proti opätovnému ukladaniu. Granulárne detergentné kompozície, ktoré obsahujú tieto zlúčeniny v typickom prípade, obsahujú od okolo 0,01 do okolo 10,0 hmotnosti vo vode rozpustných etoxylovaných amínov. Kvaplané

detergenčné kompozície budú obsahovať v typickom prípade od okolo 0,01 % do okolo 5 %. Tieto zlúčeniny sa volia zo skupiny pozostávajúcej z:

(1) etoxylovaných monoamínov majúcich vzorec:



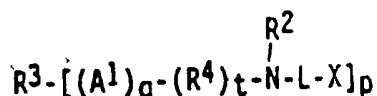
(2) etoxylovaných diamínov majúcich vzorec:



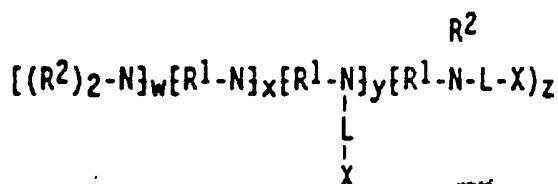
alebo



(3) etoxylovaných polyamínov majúcich vzorec:

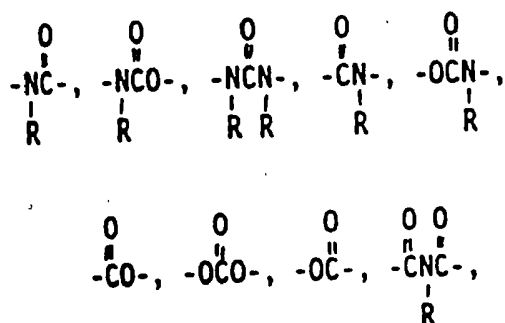


(4) etoxylovaných amínových polymérov majúcich všeobecný vzorec:



a

(5) ich zmesi, pričom  $A^1$  je



alebo -O-, R je H alebo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl alebo hydroxyalkyl, R<sup>1</sup> je C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> alkylén, hydroxyalkylén, alenylén, arylén alebo alkarylén, alebo C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> oxyalkylénová časť majúca od 2 do okolo 20 oxyalkylénových jednotiek za predpokladu, že nie sú vytvorené žiadne väzby O-N, každé R<sup>2</sup> je C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alebo hydroxyalkyl, skupina

-L-X, alebo dve  $R^2$  spolu so skupinou  $-(CH_2)_r$ ,  $-A^2-(CH_2)_s-$  pričom  $A^2$  je -O- alebo  $-CH_2-$ , r je 1 alebo 2, a  $r + s$  je 3 alebo 4, X je neiónová skupina, aniónová skupina alebo ich zmesi  $R^3$  je substituovaná  $C_3-C_{12}$  alkylová, hydroxyalkylová, alkenylová, arylová alebo alkarylová skupina, majúca substitučné polohy,  $R^4$  je  $C_1-C_{12}$  alkylén, hydroxyalkylén, alkenylén, arylén alebo akarylén, alebo  $C_2-C_3$  oxyalkylénová časť majúca od 2 do 20 oxyalkylénových jednotiek za predpokladu, že nie sú vytvorené žiadne väzby O-O alebo O-N, L je hydrofilný reťazec, ktorý obsahuje polyoxyalkylénovú časť  $-[(R^5O)_m-(CH_2CH_2O)_n]-$ , kde  $R^5$  je  $C_3-C_4$  alkylén alebo hydroxyalkylén a m a n sú také čísla, že časť  $-(CH_2CH_2O)_n-$  obsahuje najmenej okolo 50 % hmot. uvedenej polyoxyalkylénovej časti pre uvedené monoamíny je m od 0 do okolo 4, n je najmenej okolo 12, pre uvedené diamíny je m od 0 do okolo 3 a n je najmenej 6, keď  $R^1$  je  $C_2-C_3$  alkylén, hydroxyalkylén alebo alkenylén, a aspoň okolo 3, keď  $R^1$  je iná skupina ako  $C_2-C_3$  alkylén, hydroxyalkylén alebo alkenylén, pre uvedené polyamínové a amínové polyméry je m od 0 do okolo 10 a n je najmenej 3, p je od 3 do 8, q je 1, w je 1 alebo 0,  $x+y+z$  je najmenej 2, a  $y+z$  je najmenej 2.

Najvýhodnejšie činidlo pre uvoľňovanie nečistôt a zabráňovaniu ich opätovnému ukladaniu je etoxylovaný tetraetylén-pentamín. Príkladné etoxylované amíny sú ďalej opísané v patentovom spise USA č. 4 597 989, vydanom 01 07 1986, na ktorý sa tu odvolávame ako na súčasť popisu. Inú skupinu prednostných činidiel pre odstraňovanie ílovitých a pre zabráňovanie ich opätovnému ukladaniu sú kationové zlúčeniny opísané v Európskej patentovej prihláške č. 111 965, zverejnenej 27 06 1984, na ktorú sa tu odvolávame ako na súčasť popisu. Iné činidlá pre odstraňovanie ílovitých nečistôt a zabráňovanie opätovnému ukladaniu zahŕňajú etoxylované amínové polyméry opísané v Európskej patentovej prihláške č. 111 984, zverejnenej 27 06 1984, polyméry s obojetnými iónmi, opísané v Európskej patentovej prihláške č. 112 592 zverejnenej 04 07 1984, a aminoxidy opísané v patentovom spise USA č. 4 548 744, vydanom 22 10 1985, na ktoré sa tu na všetky odvolávame ako na súčasť popisu.

V kompozíciách podľa vynálezu môžu byť tiež použité iné činidlá pre odstraňovanie ílovitých nečistôt a zabráňovaniu ich opätovnému ukladaniu. Ďalší typ prednostných činidiel tohto druhu zahŕňa karboxymetylcelulóзовé (CMC) materiály. Tieto materiály sú dobré známe v odbore.

Do detergentných kompozícií podľa vynálezu môžu byť ďalej začlenené akékoľvek zjasňovacie alebo bieliace činidlá známe v obore.

Voľba zjasňovacieho činidla pre použitie v detergentných kompozíciách bude závisieť na rade faktorov, ako je typ detergentu, povaha iných zložiek prítomných v detergentnej kompozícii, teploty práce vody, stupeň miešania a pomer praného materiálu k veľkosti nádrže.

Voľba zjasňovacieho činidla bude tiež závisieť na type materiálu, ktorý sa má čistiť, napríklad či ide o bavlnu, syntetické tkaniny atď. Nakoľko väčšina detergentných výrobkov sa používa pre čistenie radu textílií, mali by detergentné kompozície obsahovať zmes zjasňovacích činidiel, ktoré budú účinné pre rôzne tkaniny. Je samozrejme potrebné, aby jednotlivé zložky takej zmesi zjasňovacích činidiel boli vzájomne zlučiteľné.

Na trhu dostupné optické zjasňovacie činidlá, ktoré môžu byť použité podľa vynálezu, môžu byť triedené do dvoch čiastkových skupín, ktoré zahŕňajú, bez toho, aby sa ne nutne obmedzovali, deriváty stilbenu, pyralozin, kumarin, karboxylovú kyselinu, metínkyaníny, dibenzotiofén-5,5-dioxid, azoly, 5- a 6-členné kruhové heterocykly a iné rozličné činidlá. Príklady takých zjasňovacích činidiel sú opísané v publikácii "The Production and Applikacion of Fluorescent Brightening Agents" autora M. Zahradníka, vydané Johl Wiley & Sons, New York, 1982, na ktorú sa tu odvolávame ako súčasť popisu.

Deriváty stilbenu, ktoré môžu byť použité v rámci vynálezu, bez toho, aby sa však na ne nutne obmedzovali, deriváty

bis(triazinyl)amino-stilbenu, bisacylamínové deriváty stilbenu, oxyzolové deriváty stilbenu, a styrolové deriváty stilbenu.

Niektoré deriváty bis(triazinyl)aminostilbenu, ktoré môžu byť použité v rámci vynálezu, môžu byť pripravené z kyseliny 4,4'-diamínstilben-2,2'-disulfonovej.

Deriváty kumarinu, ktoré môžu byť použité v rámci vynálezu, zahŕňajú, bez toho, aby sa však na ne nutne obmedzovali, deriváty substituované v tretej polohe, v siedmej polohe a v tretej a siedmej polohe.

Deriváty karboxylových kyselín, ktoré môžu byť použité v rámci vynálezu, zahŕňajú, bez toho, aby sa však na ne nutne obmedzovali, deriváty kyseliny fumarovej, deriváty kyseliny benzoovej, deriváty kyseliny p-fenylén-bis-akrylovej, deriváty kyseliny naftaléndikarboxylovej, deriváty heterocyklických kyselín a deriváty kyseliny škoricovej.

Deriváty kyseliny škoricovej, ktoré môžu byť použité v rámci vynálezu, môžu byť ďalej triedené do skupín, ktoré zahŕňajú, bez toho, aby sa však na ne nutne obmedzovali, deriváty kyseliny škoricovej, styrazoly, styrylpolyfenyly, ako je opísané na str. 77 citovanej publikácie autora Zahradníka.

Styrylazoly môžu byť ďalej triedené na styrylbenzoazoly, styrylamidazoly a styryltiazoly, ak je opísané na str. 78 citovanej publikácie autora Zahradníka. Bude zrejmé, že uvedené tri podtriedy nemusia nutne poskytovať vyčerpávajúci zoznam dielčích skupín, na ktoré je možné styrylazoly triediť.

Iná trieda opticky zjasňovacích činidiel, ktoré môžu byť užitočné v rámci vynálezu, sú deriváty dibenzotiofen-5,5-dioxidu, opísané na str. 741-749 encyklopédie The Kirk-Otmer Encyclopedia od Chemical Technology, zv. 3, str. 737-750, J.Wiley and Son Inc., 1962, na ktoré sa tu odvoávame ako na súčasť popisu, a zahŕňajú 3,7-diaminodibenzotiofen-2,8-disulfonová kyselina-5,5ox-



1d.

Iná trieda optických zjasňovacích činidiel, ktoré môžu byť použité v rámci vynálezu, zahŕňa azoly, ktoré sú deriváty 5-členných kruhových heterocyklov. Tie môžu byť ďalej delené na monoazoly a bisazoly. Príklady monoazolov a bisazolov sú uvedené vo vyššie citovanej encyklopédii.

Ďalšia trieda zjasňovacích činidiel, ktoré môžu byť použité v rámci vynálezu, sú deriváty 6-členných kruhových heterocyklov, opísaných v citovanej encyklopédii. Príklady takých zlúčenín zahŕňajú zjasňovacie činidlá odvodené od 4-aminonaftalamidu.

Okrem opísaných zjasňovacích činidiel môžu byť použité ako zjasňovacie činidlá tiež rozličné ďalšie činidlá. Príklady takých rozličných činidiel sú opísané na str. 93-95 citovanej publikácie autora Zahradníka, a zahŕňajú kyselinu 1-hydroxy-3,6,8-pyrentri-sulfonovú, 2,4-dimetoxy-1,3,5-triazol-6-yl-pyren, kyselinu 4,5-difenyylimidazolondisulfonovú a deriváty pyralozin-chinolínu.

Iné konkrétne príklady optických zjasňovacích činidiel, ktoré môžu byť použité podľa vynálezu, sú látky opísané v patentovom spise USA č. 4 790 856, vydanom 13. 12. 1988, na ktorý sa tu odvolávame ako na súčasť popisu. Tieto zjasňovacie činidlá zahŕňajú rad zjasňovačov Phorwhite<sup>TM</sup> z Verony. Iné zjasňovacie činidlá opísané v tejto literatúre zahŕňajú: Tinopla UNPA, Tinopal CBS a Zinopal 5BM, dostupné od Ciba-Geigy, Artric White CC a Artric White CVD, dostupné od Hilton-Davis, sídliacej v Taliansku, 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. Konkrétne príklady týchto zjasňovacích činidiel zahŕňajú 4-metyl-7-dietyl-aminokumarin, 1,2-bis-(Benzimidazol-2-yl)-etylén, 1,3-difenylylfrazolíny, 2,5-bis-(benzoxazol-2-yl)-tiofen, 2-styryl-naft-[1,2-d]oxazol, a 2-(stilben-4-yl)-2H-nafto-[1,2-d]triazol.

Iné opticky zjasňovacie činidlá, ktoré môžu byť použité v

rámci vynálezu, zahŕňajú látky opísané v patentovom spise USA č.3 646 015, vydanom 29 02 1972, na ktorý sa tu odvolávame ako na súčasť popisu.

Do kompozícií podľa vynálezu môžu byť ďalej zahrnuté zlúčeniny známe, alebo ktoré sa stali známymi, pre redukovanie alebo potlačovanie tvorby peny. Začlenenie takých materiálov, ďalej nazývaných "supresory penenia", môže byť žiaduce, pretože povrchovo aktívne činidlá na bázi amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny podľa kompozícií vynálezu môžu zvýšiť stabilitu peny deterenčných kompozícií. Potláčanie peny môže byť obzvlášť dôležité, keď detergenčné kompozície zahŕňajú relatívne vysoko penivé povrchovo aktívne činidlá v kombinácii s povrchovo aktívnym činidlom na bázi amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny. Také potláčanie je obzvlášť žiaduce pre kompozície určené pre použitie v automatických pračkách s predným plnením. Tieto pračky sa v typickom prípade vyznačujú tým, že majú bubon pre prádlo a práciu vodu, ktorý má vodorovnú os a ktorý sa otáča okolo tejo osi. Tento typ miešania môže mať za následok vysokú tvorbu peny a v dôsledku toho znížený čistiaci účinok. Použitie supresorov penenia môže byť tiež obzvlášť dôležité pri prácach podmienkach v horúcej vode a pri vysokej koncentrácii povrchovo aktívneho činidla.

Ako suspendory penenia v kompozíciách podľa vynálezu môže byť použitá široká škála materiálov ako supresorov penenia. Supresory penenia sú veľmi dobre známe pre odborníkov v obore. Sú obvykle opísané napríklad v Kirk Othmerovej Encyklopédii (Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, zv. 7, str. 430-447, J.Wiley and Sons Inc., 1979). Jedna kategória obzvlášť zaujímavého supresoru penenia zahŕňa monokarboxylové mastné kyseliny a ich rozpustné soli. Tieto materiály sú opísané v patentovom spise USA č.2 954 347, vydanom 27 09 1960 Wayne St. Johnom, na ktorý sa tu odvolávame ako na súčasť popisu. Monokarboxylové mastné kyseliny a ich soli, pre použitie ako supresor penenia, majú v typickom prípade hydrokarboxylové reťaze s 10 až okolo 24 atómov uhlíka. Vhodné soli zahŕňajú soli

alkalických kovov, ako sú sodné, draselné a litné soli a amónne a alkanolamónne soli. Tieto materiály sú prednostné kategórie supresoru penenia pre detergenčné kompozície.

Detergenčné kompozície môžu tiež obsahovať supresory penenia, ktoré nie sú povrchovo aktívne činidlá. Tie zahŕňajú napríklad: uhľovodíky vysokej relatívnej molekulovej hmotnosti ako parafín, estery mastných kyselín (napr. triglyceridy mastných kyselín), estery mastných kyselín s jednomocnými alkoholmi, alifatické C<sub>18</sub>-C<sub>40</sub> ketóny (napr. stearon) atď. Iné inhibitory penenia zahŕňajú N-alkylované aminotriazíny ako tri- až hexa-alkylmalamíny alebo di- až tetra-alkyldiamín-chlortriazíny vytvorené ako produkty chloridu kyseliny kyanomočovej s dvoma alebo tromi molmi primárneho alebo sekundárneho amínu, obsahujúceho 1 až 24 atómov uhlíka, propylénoxid, a monostearylfosfáty ako je monostearyl-alkohol-fosfát-ester a monostearyldifosfáty a fosfát-estery alkalického kovu (napríklad sodíku, draslíku a lítia). Uhľovodíky ako parafín a halogénparafín môžu byť použité v kvapalnej forme. Kvaplané uhľovodíky budú kvapalné pri teplote miestnosti a atmosferickom tlaku, a budú mať bod tečenia v oblasti od okolo - 40 °C do okolo 5 °C, a minimálny bod varu nie menej ako 110 °C pri atmosferickom tlaku. Je tiež známe používať voskovité uhľovodíky, majúce s výhodou bod tavenia pod okolo 100 °C. Uhľovodíky tvoria prednostnú kategóriu supresorov penenia pre detergenčné kompozície. Uhľovodíkové supresory penenia sú opísané napríklad v patentovom spise USA č. 4 265 779, vydanom 05 05 1981, na ktorý sa tu odvolávame ako na súčasť popisu. Uhľovodíky tak zahŕňajú alifatické, alicyklické, aromatické a heterocyklické nasýtené alebo nenasýtené uhľovodíky majúce od okolo 12 do okolo 70 atómov uhlíka. Pojem "parafín" použitý pri tomto vysvetľovaní supresorov penenia, je myslený tak, že zahŕňa zmesi pravých parafínov a cyklických uhľovodíkov.

Iná výhodná kategória supresorov penenia, ktoré nie sú povrchovo aktívnymi látkami, zahŕňa silikónové supresory penenia. Táto kategória zahŕňa použitie polyorgasiloxovaných olejov, ako

je polydimetyldiloxan, disperzia alebo emulzia polyorganosilovaných olejov alebo živice a kombinácia polyorganosiloxanu s častiacami oxidu kremičitého, pričom polyorganosiloxan je chemisorbovaný alebo tavený na oxid kremičitý. Silikónové supresory penenia sú dobre známe v obore a sú napríklad opísané v patentovom spise USA č.4 265 779, vydanom 05 05 1981 a Európskej patentovej prihláške č.89307851.9, zverejnenej 07 02 1990, na ktoré sa tu odvolávame ako na súčasť popisu.

Iné silikónové supresory penenia sú opísané v patentovom spise USA č. 3 455 839, ktorý sa týka kompozícií a spôsobov pre odpeňovanie vodných roztokov tým, že sa do nich pridávajú malé množstvá polydimetylsiloxovaných tekutín.

Zmesi silikónu a silanovaného oxidu kremičitého sú opísané napríklad v nemeckej patentovej prihláške DOS 2 124 526. Silikónové odpeňovače a činidlá pre riadenie penivosti v

granulárnych detergenčných kompozíciách sú opísané v patentovom spise USA č.3 933 672 a v patentovom spise USA č.4 652 392, vydanom 24 03 1987.

Príkladný supresor penenia na bázu silikónovú pre použitie v kompozíciách podľa vynálezu je množstvo činidla pre riadenie penivosti, potlačujúce penivosť, pozostávajúcich v podstate z:

(1) polydimetylsiloxovaná tekutina majúca viskozitu od okolo 20 cs. do okolo 1500 cs. pri 25 °C,

(2) od okolo 5 do okolo 50 dielov na 100 hmotnostných dielov (1) siloxovanej živice zloženej z  $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{1/2}$  jednotiek  $\text{SiO}_2$  jednotiek pomeru  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  k  $\text{SiO}$  jednotkám od okolo 0,6:1 do okolo 1,2:1, a

(3) od okolo 1 do okolo 20 dielov na 100 hmotnostných dielov

(1) pevného silikagelu.

U akýchkoľvek detergenčných kompozícií pre použitie v automatických pračkách by sa pena nemala tvoriť v rozsahu, aby pretiekla pračku. Supresory penenia, ak sú použité, sú s výhodou prítomné v "množstve potláčajúceom penenie". Pod pojmom "množstvo potláčajúce penenie" sa rozumie, že formulátor kompozície môže zvoliť množstvo tohoto činidla, pre riadenie penivosti tak, že bude dostatočne riadiť penivosť, aby sa tak dosiahlo nízkoepenivého pracieho detergentu pre použitie v automatických pračkách. Množstvo činidla pre riadenie penivosti sa bude líšiť podľa zvolených detergenčných povrchovo aktívnych činidiel. Napríklad s vysoko penivými povrchovo aktívnymi činidlami sa použije relatívne viac činidla pre riadenie penivosti, aby sa dosiahlo požadovaného riadenia penivosti, než u menej penivých povrchovo aktívnych činidiel. Všeobecne by sa malo do nízkoepenivých detergenčných kompozícií vpraviť dostatočné množstvo supresorov penenia, aby sa pena, tvoriaca sa behom pracieho cyklu automatickej pračky (t.j. miešaním detergentu vo vodnom roztoku pri zamýšľanej teplote prania a koncentrácii) nepresiahla okolo 75 % prázdneho objemu bubnu pračky, s výhodou aby pena nepresiahla 50 % uvedeného objemu, pričom prázdny objem sa určuje ako rozdiel medzi celkovým objemom bubnu a vodou plus prádlom.

Kompozície podľa vynálezu budú spravidla obsahovať od 0 % do okolo 5 % supresuru penenia. Keď sú použité ako supresory penenia, budú monokarboxylové masné kyseliny a ich soli prítomné v typickom prípade v množstvách až okolo 5 % hmotnosti detergenčnej kompozície. S výhodou sa použije od okolo 0,5 do okolo 3 % masného karboxylátového supresoru penenia. Silikónové supresory penenia sa v typickom prípade používajú v množstvách až okolo 2,0 % hmotnosti detergenčnej kompozície, i keď môžu byť používané väčšie množstvá. Táto horná hranica má praktickú povahu, pretože ide o udržiavanie nákladov na čo najnižšej výške a účinnosti menších množstiev pre účinné riadenie penivosti. S výhodou sa používa od okolo 0,01 % do okolo 1 % silikónového supresoru penenia, výhodnejšie od okolo 0,25 % do okolo 0,5 %. V

tejto súvislosti uvedené percentuálne hodnoty zahŕňajú i všetok oxid kremičitý, ktorý môže byť použitý v kombinácii s polyorganosiloxynmi, ako i iné doplnkové materiály, ktoré môžu byť použité. Monostearylfosfáty sa spravidla používajú v úrovniach od okolo 0,1 % do okolo 2 % hmotnosti kompozície.

Uhl'ovodíkové supresory penenia sú v typickom prípade používané v množstvách od okolo 0,01 % do okolo 5,0 %, i keď môžu byť používané vyššie množstvá.

Do kompozícií podľa vynálezu je napokon možné zahrnúť rad ďalších zložiek, zahŕňajúcich iné aktívne prísady, nosiče, hydrotopy, spracovacie pomôcky, farbivá a pigmenty, rozpúšťadlá pre kvapalné formulácie atď.

Kvapalné kompozície môžu obsahovať vodu a iné rozpúšťadlá ako nosiče. Sú vhodné primárne alebo sekundárne alkoholy nízkej relatívnej molekulovej hmotnosti, ako napríklad metanol, etanol, propanol a isopropanol. Je dávaná prednosť monohydroxyalkoholom pre solubilizovanie povrchovo aktívneho činidla, ale polyoly ako tie, ktoré obsahujú od 2 do okolo 6 atómov uhlíka a od 2 do okolo 6 hydroxylových skupín (napr. propylénglykol, etylénglykol, glycerín, a 1,2-propanediol) môžu byť tiež použité.

Detergenčné kompozície podľa vynálezu budú s výhodou formulované tak, že behom použitia vo vodných čistiaciach pochodom bude mať práca voda pH medzi okolo 6,5 a okolo 11, s výhodou medzi okolo 7,5 a okolo 10,5. Kvapalné výrobkové formulácie majú s výhodou pH medzi okolo 7,5 a okolo 9,5, výhodnejšie medzi okolo 7,5 a okolo 9,0. Postupy pre riadenie pH na doporučených úrovniach použitia zahŕňajú pufrovacie látky, alkálie, kyseliny atď., ktoré sú dobre známe odborníkom v obore.

Vynález sa ďalej vzťahuje na spôsob pre zdokonaľovanie účinnosti detergentov obsahujúcich polymérne dispergačné činidlo a čistiace povrchovo aktívne činidlo tým, že sa do takej kompozície prídavne vpraví najmenej okolo 1 % hmotnosti vyšie

opísaného povrchovo aktívneho činidla z amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny.

Vynález ďalej prináša spôsob čistenia substrátov, ako sú vlákna, textílie, tvrdé povrchy, koža atď. tým, že sa kontaktuje uvedený substrát detergenčnej kompozície obsahujúci jedno alebo viac aniónových, neiónových alebo kationových povrchovo aktívnych činidiel, najmenej okolo 0,5 hmot. % polymérneho dispergačného činidla a najmenej 1 % amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny.

Prednostné povrchovo aktívne činidlá, plyméne dispergačné činidlá, prídavné prísady a obsahy takých materiálov, vhodné u kompozícií podľa vynálezu, sú tiež výhodné u uvedených spôsobov.

### EXPERIMENT

Tento pokus poskytuje príklad spôsobov výroby N-metyl, 1-deoxyglucitol-lauramidového povrchovo aktívneho činidla pre použitie podľa vynálezu. Aj keď zručný chemik môže obmedzovať usporiadanie zariadenia, jedno vhodné zariadenie pre dané účely obsahuje trojlitrovú štvorhrdlovú banku vybavenú motorovo poháňaným lopatkovým miešadlom a teplomerom s dĺžkou dostatočnou pre styk s reakčným prostredím. Ďalšie dve hrdlá banky sú vybavené príivodom dusíka a širokopriechným postranným ramenom (pozor: širokopriechné postranné rameno je dôležité v prípade veľmi rýchleho vývinu dusíku), ku ktorému je pripojený účinný zberací kondenzátor a vákuový výstup. Ten je pripojený k únikovému odvodu dusíku a vákuomenu a potom k odsávaču a lapaču. 500 wattový vyhrievací plášť s premenlivou riadiacou jednotkou teploty ("Variac") použitý pre ohrievanie reakcie sa umiestni na laboratórny zdvihák tak, že sa dá ľahko zdvíhať a spúšťať pre ďalšie riadenie teploty reakcie.

N-metylglukamín (195 g, 1,0 <sup>molu</sup> molu, Aldrich, M4700-0) a metylaurát (Procter & Gamble CE 1270, 220 g, 1,0 molu) sa umiestni do banky. Zmes pevnej a kvapalnej látky sa zahrieva pri miešaní pod prúdom dusíku pre vytvorenie taveniny (približne 25 minút).

Keď teplota taveniny dosiahne 145 °C, pridá sa katalyzátor (bezvodný práškový uhličitan sodný, 10,5 g, 0,1 molu, J.T.Baker). Prívod dusíka sa uzavrie a odsávač a únikový odvod dusíka sa zriedi pre vytvorenie vákua 16,65 kPa. Od tohoto bodu sa reakčná teplota udržiava na 150 °C zriedením Variacu alebo zdvíhaním alebo spúšťaním pláštka.

Behom 7 minút sú viditeľné prvé bubliny metanolu na menisku reakčnej zmesi. Skoro nasleduje intenzívna reakcia. Metanol sa predestilováva, až jeho prietok klesne. Vákuum sa upraví tak, že sa získa 33,33 kPa vákuum. Toto vákuum sa zvyšuje približne nasledujúcim spôsobom (v kPa v minútách):

33,33 kPa za 3 min., 66,66 kPa za 7 min., 83,31 kPa za 10 min. Za 11 minút od spustenia vývinu metanolu sa zahrievanie a miešanie preruší pričom súčasne dôjde k určitému peneniu. Produkt sa ochladí a ztuhne.

Následujúce príklady sú určené k ukázaniu príkladných kompozícií podľa vynálezu, avšak nie sú uvažované pre obmedzenie alebo iné definovanie rozsahu vynálezu, ktorý je určený patentovými nárokmi.

#### PRÍKLADY 1 - 4

Tieto príklady ukazujú vysoko účinné granulárne detergenčné kompozície obsahujúce amid polyhydroxy-mastnej kyseliny a polymérne dispergačné činidlo.



| Základné granule                                               | 1     | 2     | 3     | 4     |
|----------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| C <sub>14</sub> -C <sub>15</sub> alkylsulfát                   | 16,5  | 16,5  |       | 11,0  |
| C <sub>14</sub> -C <sub>15</sub> alkyletoxy<br>(2,25) sulfát   |       |       |       | 3,7   |
| C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> alkylsulfát                   |       |       | 16,5  |       |
| N-metyl,N-1-deoxyglucityl-<br>amid kyseliny kokosového<br>tuku | 5,5   | 5,5   | 5,5   | 7,3   |
| Zeolite A                                                      | 15,0  | 30,1  | 30,1  | 18,0  |
| citrát sodný                                                   | 7,5   |       |       |       |
| uhličitan sodný                                                | 18,5  | 18,5  | 18,5  | 18,5  |
| silikát sodný                                                  | 5,0   | 2,5   | 2,5   | 2,5   |
| sulfát sodný                                                   | 12,0  | 12,0  | 12,0  | 17,1  |
| polyakrylát sodný<br>(4500 mHm)                                | 1,5   | 4,5   | 3,0   | 2,0   |
| polyetylénglykol<br>(8000 mhm)                                 | 1,1   | 1,0   | 3,0   |       |
| etoxylovaný<br>tetraetylénpentamín                             | 2,0   |       |       | 3,0   |
| <u>Prímes</u>                                                  |       |       |       |       |
| kyselina citrónová                                             |       |       |       | 8,0   |
| rôzne                                                          | 8,4   | 2,4   | 1,9   | 2,9   |
| zbytková voda                                                  | 7,0   | 7,0   | 7,0   | 7,0   |
| <hr/>                                                          |       |       |       |       |
| Celkom                                                         | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

Kompozície z príkladov 1 až 4 sa s výhodou používajú v koncentráciách okolo 1400 dielov na milión vodného základu pracieho kúpeľa, pre teplotách prania menej než okolo 50 °C. Tieto kompozície môžu byť vyrobené zo suspenzie základných granulovaných zložiek sušením rozprašovaním na vlhkosť okolo 4-8 %. Zostávajúce suché zložky sa zmiešavajú v granulovanej alebo práškovej forme s granulou sušenou rozprašovaním v rotačnom miešacom bubne a ostrekujú sa kvapalnými zložkami (neiónové povrchovo aktívne činidlá a parfém).

#### PRÍKLADY 5 - 10

Nižšie uvádzané príklady demonštrujú kvapalné vysoko účinné kompozície obsahujúce amidy polyhydroxy-mastných kyselín a polymérneho dispergačného činidla.

| Zložky                                                        | 5    | 6   | 7   | 8   |
|---------------------------------------------------------------|------|-----|-----|-----|
| N-metyl-N-1deoxyglucityl-<br>amid kyseliny kokosového<br>tuku | 4,2  | 3,1 | 3,1 | 8,5 |
| C <sub>14</sub> -C <sub>15</sub> alkyletoxy<br>(2,25) sulfát  | 12,6 | 9,3 |     | 8,5 |
| C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> alkyletoxy<br>(2,5) sulfát   |      |     | 6,2 |     |
| C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> alkylsulfát                  |      |     | 3,1 |     |
| C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> alkyletoxylát                | 3,4  |     |     | 2,5 |
| dodecyl-trimetylamónium-<br>chlorid                           | 0,5  |     |     | 0,2 |
| dodecylsukcinát                                               |      |     | 5,0 |     |

|                                                  |       |       |       |       |
|--------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| citrát                                           | 3,4   |       |       |       |
| TMS/TDS (80/20)*                                 | 3,4   |       |       |       |
| C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> mastná kyselina |       |       |       |       |
| oxydisukcinát                                    |       | 20,0  |       |       |
| etoxylovaný tetraetylén                          |       |       |       |       |
| pentamín                                         | 2,0   |       | 0,5   | 2,0   |
| polyakrylát (4500 mHm)                           |       | 2,5   | 2,5   |       |
| silikónový olej                                  |       |       |       |       |
| (supresor penenia)                               |       | 0,9   | 0,9   |       |
| rôzne (enzýmy, uvoľňovacie                       |       |       |       |       |
| čínidlá, stabilizátory, atď.)                    |       |       |       |       |
|                                                  | 15,3  | 14,0  | 12,5  | 16,3  |
| voda                                             | 52,2  | 50,2  | 51,2  | 54,0  |
|                                                  |       |       |       |       |
|                                                  | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

\*TMS/TDS je tartarat-monosaukcinát/tartarat disukcinát.

| Zložky                                                       | 6      | 7      |
|--------------------------------------------------------------|--------|--------|
| N-metyl,N-1-deoxyglucityl-                                   |        |        |
| amid kyseliny kokosového                                     |        |        |
| tuku                                                         | 5,5    | 5,5    |
| C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub> alkyletoxylát (6,5 molu)    | 2,5    | 2,5    |
| C <sub>14</sub> -C <sub>15</sub> alkyletoxylát (2,25) sulfát | 17,0   | 17,0   |
| C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> mastná kyselina             | 3,0    | 3,0    |
| dodecyl-trimetylám=oniumchlorid                              | 0,2    | 0,2    |
| kyselina citrónová                                           | 1,0    | 1,0    |
| monoetanolamín                                               | 2,5    | 2,5    |
| etoxylovaný tetraetylénpentamín                              | 1,5    | 3,0    |
| opolýetylénglykol (8000 mhm)                                 | 3,0    | 3,5    |
| rôzne a rozpúšťadla                                          | zbytok | zbytok |
|                                                              |        |        |
|                                                              | 100,0  | 100,0  |

Príklady 5 až 10 sa používajú s výhodou v koncentrácii okolo 2000 dielov na milión hmotnostného základu prácej vody, pre teploty prania pod okolo 50 °C. Tie sú pripravené kombinovaním nevodných rozpúšťadiel, vodných povrchovo aktívnych pást alebo roztokov, roztavených mastných kyselín, vodných roztokov polykarboxylových aktivačných prísad a iných solí, vodného etoxylovaného tetraetylénpentamínu, pufrovacích činidiel, zásady a zbytkovej vody. Hodnota pH sa upravuje použitím buď vodného roztoku kyseliny citrónovej alebo roztoku hydroxidu sodného na pH okolo 8,5. Po úprave pH sa pridávajú konečné prísady, ako sú činidlá pre uvoľňovanie nečistôt, enzýmy, farbivá a parfém, a zmes sa mieša, až sa docieli jediná fáza.

#### PRÍKLAD 11

Použije sa nasledujúci alternatívny spôsob prípravy amidov polyhydroxy-mastnej kyseliny. Použije sa reakčná zmes pozostávajúca z 84,87 g metylesteru mastnej kyseliny (zdroj: Procter & Gamble metylester CE 1270), 75 g, N-metyl-D-glukamínu (zdroj: Aldrich Chemical Company M4700-0), 1,94 metoxidu sodného (zdroj: Aldrich Chemical Company 16,499-2), a 68,51 g metylalkoholu. Reakčná nádoba obsahuje štandardný usporiadaný so spätným tokom vybavenú sušiacu trubicu, kondenzátorom a miešacou tyčou. Pri tomto postupe sa N-metylglukamín kombinuje s metanolom pri miešaní pod argónom a zahrievanie začne s dobrým miešaním (miešacia tyč, spätný tok). Po 15-20 minútach, keď dosiahol roztok požadovanú teplotu, sa pridá ester a katalyzátor vo forme metoxidu sodného. Odoberajú sa periodicky vzorky pre sledovanie priebehu reakcie, ale konštatuje sa, že roztok je celkom číry po 63,5 minútach. Usudzuje sa, že reakcia je v tomto bode takmer dokončená. Reakčná zmes sa udržiava pri spätnom toku po dobu 4 hodín. Po odstránení metanolu váži získaný surový produkt 156,15 gramov. Po vákuovom sušení a čistení sa získa celkový výťažok 106,92 gramov vyčisteného produktu. Percentuálny

podiel sa však na tejto bázi nevypočítava, pretože pravidelné odoberanie vzoriek počas priebehu reakcie robí celkový percentuálny výťažok bezvýznamným. Reakcia môže byť uskutočňovaná pri 80 % až 90 %-tných koncentráciách reakčných látok po dobu až 6 hodín pre získanie produktov s mimoriadne malou tvorbou veľajších produktov.

Nasledujúce konštatovania nie sú určené k obmedzeniu vynálezu, ale len k ďalšej ilustrácii prídavných znakov technológie, ktorá môže byť zvažovaná formulátorom pri výrobe širokej škály detergenčných kompozícií používajúcich amidov polyhydroxy-mastných kyselín.

Je možné si ľahko všimnúť to, že amidy polyhydroxy-mastných kyselín sú vzhľadom k ich amidovej väzbe vystavené určitej nestabilite vo vysoko zásaditých alebo vysoko kyslých podmienkach. I keď určitý rozklad môže byť tolerovaný, je dávaná prednosť tomu, aby tieto materiály nebolo vystavované pH hodnotám vyšším než okolo 11, s výhodou 10, ani pod okolo 3 po nadmerne predĺženú dobu. Hodnota pH finálneho produktu (kvapalín) je v typickom prípade 7,0-9,0.

Behom výroby amidov polyhydroxy-mastných kyselín bude v typickom prípade potrebné aspoň čistočne neutralizovať zásaditý katalizátor použitý pre vytvorenie amidovej väzby. I keď pre tento účel môže byť použitá akákoľvek kyselina, spozná formulátor detergentu, že je jednoduché a účelné použiť kyselina, ktorá poskytuje anión, ktorá je inak užitočná a žiadúca v dokončenej detergenčnej kompozícii. Napríklad môže byť pre tieto účely neutralizácie kyselina citrónová a výsledný citrátový ión (cca 1 %) sa ponechá so suspenziou cca 40 % amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny pre čerpanie do neskorších nasledujúcich fáz celkovej výroby detergentu. Podobne môžu byť použité kyslé formy materiálov, ako je oxydisukcinát, nitrilotriacetylát, etyléndiamíntetraacetát, tartarate/sukcinate a pod.

Amidy polyhydroxy-mastných kyselín odvodené od

alkyl-mastných kyselín kokosového tuku (prevážne C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>) sú rozpustnejšie ako ich opaky na bázi alkyl-lojových kyselín (prevážne C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>). V dôsledku toho sú materiály C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> trochu jednoduchšie formulovateľné v kvapalných kompozíciách a sú rozpustnejšie v pracích kúpeľoch obsahujúcich studenú vodu. Materiály C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> sú však tiež celkom použiteľné, najmä za okolností, keď sa použije teplá až horúca pracia voda. C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> materiály môžu totiž predstavovať lepšie čistiace povrchovo aktívne činidlá ako ich C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> opaky. Formulátor tak môže postupovať na základe požiadavky vyvažovať jednoduchosť výroby verc. účinnosť pri voľbe zvláštného amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny pre použitie v danej formulácii.

Bude tiež zrejmé, že rozpustnosť amidov polyhydroxy-mastných kyselín môže byť zvýšená tým, že majú body nenasýtenosti alebo vetvenie ražazcov v mastnej kyselinovej časti. Materiály ako sú amidy polyhydroxy-mastných kyselín odvodených od kyseliny olejovej a izo-steárovej tak môžu byť rozpustnejšie než ich n-alkylované opaky.

Podobne bude rozpustnosť amidov polyhydroxy-mastných kyselín pripravených z disacharidov, trisacharidov atď obyčajne väčšia, než rozpustnosť ich opakov odvodených od monosacharidov. Vyššia rozpustnosť môže byť obzvlášť užitočnou pomocou pri formulovaní kvapalných kompozícií. Amidy polyhydroxy-mastných kyselín, u ktorých je polyhydroxylovaná skupina odvodená od maltózy, sa okrem toho ukazujú ako obzvlášť dobre fungujúce detergenty, ak sú použité v kombinácii s bežnými alkylbenzénsulfonátovými ("LAS") povrchovo aktívnymi činidlami. I keď nechceme byť viazaní teóriou, zdá sa, že kombinácia LAS s amidmi polyhydroxy-mastných kyselín odvodených od vyšších sacharidov, ako je maltóza, pôsobí podstatne a neočakávane znižovanie medzifázového napätia vo vodnom prostredí, čím sa podporuje detergenčná účinnosť. (Výroba amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny odvodeného od maltózy je opisovaná nižšie).

Amidy polyhydroxy-mastných kyselín môžu byť vyrábané nielen

z čistených cukrov, ale tiež z hydrolyzovaných škrobov, napr. obilného škrobu, zemiakového škrobu, alebo z akéhokoľvek vhodného škrobu, odvodeného od rastlinných produktov, ktorý obsahuje mono-, di- atď. sacharid požadovaný formulátorom. Toto je obzvlášť dôležité z ekonomického hľadiska. Môžu tak byť vhodne a ekonomicky použité "vysokoglukózový" obilný sirup, "vysokomaltózový" obilný sirup atď. Surovinový zdroj pre amid polyhydroxy-mastnej kyseliny môže tiež poskytovať oddrevnená hydrolyzovaná celulózová drť.

Ako bolo uvedené vyššie, amidy polyhydroxy-mastných kyselín odvodené z vyšších sacharidov, ako je maltóza, laktóza, atď., sú rozpustnejšie než ich glukózové opaky. Okrem toho sa ukazuje, že rozpustnejšie amidy polyhydroxy-mastných kyselín môžu napomáhať solubilizácii ich rozpustnejších opakov v rôznych mierach. Formulátor si tak môže zvoliť surovinu, obsahujúcu napríklad vysokoglukózový obilný sirup, ale vybrať si sirup, ktorý obsahuje malé množstvo maltózy (napr. 1% alebo viac). Výsledná zmes polyhydroxy-mastných kyselín bude všeobecne vykazovať výhodnejšie vlastnosti z hľadiska rozpustnosti v širšom teplotnom rozmedzí a koncentráciách, než by sa dosiahlo u "čistého" amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny odvodeného od glukózy. Okrem všetkých ekonomických výhod spočívajúcich v používaní cukrových zmesí viac než čistých cukrových východiskových reakčných látok, môžu byť amidy polyhydroxy-mastných kyselín pripravené zo zmiešaných cukrov poskytnúť veľmi podstatné výhody s ohľadom na účinnosť a jednoduchosť formulácie. V niektorých prípadoch však môže byť zaznamenaná určitá strata schopnosti odstraňovania mastnoty (umývanie riadu) pri úrovniach maltamidu mastnej kyseliny nad okolo 25 % a určitá strata v penivosti nad okolo 33 % (uvedené percentuálne podiely sú percentuálne podiely amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny odvodeného od maltamidu vers. amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny odvodeného od glukózy v zmesi). To sa môže meniť v závislosti na dĺžke reťaze mastnej kyselinovej časti. V typickom prípade potom môže formulátor voliaci použitie takých zmesí nachádzať výhodné voľby zmesí amidov polyhydroxy-mastných kyselín, ktoré obsahujú pomery

monosacharidov (napr. glukózy) a di- a vyšších sacharidov (napr. maltózy) od okolo 4:1 do okolo 99:1.

Výroba výhodných necyklizovaných amidov polyhydroxy-mastných kyselín z mastných esterov a N-alkylpolyolov môže byť uskutočňovaná v alkoholových rozpúšťadlách pri teplotách okolo 30 °C až 90 °C, s výhodou približne 50 °C až 80 °C. Teraz bolo určené, že môže byť vhodné pre formulátora napríklad kvapalných detergentov uskutočňovať také postupy v 1,2-propylénglykolovom rozpúšťadle, nakoľko glykolové rozpúšťadlo nemusí byť nutne odstránené z reakčného produktu pred použitím v konečnej detergenčnej formulácii. Podobne môže formulátor napríklad pevných, v typickom prípade granulovaných detergenčných kompozícií nachádzať ako výhodné uskutočňovať také procesy pri 30 °C až 90 °C v rozpúšťadlách, ktoré obsahujú etoxylované alkoholy, ako sú etoxylované (EO 3-8) C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> alkoholy, ako je napríklad NEODOL 23 R06.5 (Schell). Keď sú použité také etoxyláty, je dávaná prednosť tomu, aby neobsahovali podstatné množstvo monoetoxylovaného alkoholu (určenie T).

I keď spôsoby výroby amidov polyhydroxy-mastných kyselín sami o sebe netvoria súčasť vynálezu, formulátor môže tiež vziať do úvahy iné syntézy amidov polyhydroxy-mastných kyselín, ako sú opísané nižšie.

V typickom prípade bude reakcia pre prípravu acyklických amidov polyhydroxy-mastných kyselín v priemyslovom merítke obsahovať dva kroky. V prvom kroku sa bude pripravovať N-alkylpolyhydroxyamínový derivát z požadovaného cukru alebo zmesi cukrov tvorbou aduktu N-alkylamínu a cukru, na čo sa uskutoční reakcia s vodíkom v prítomnosti katalyzátoru. V druhom kroku sa uskutoční reakcia uvedeného polyhydroxyamínu so s výhodou mastným esterom pre vytvorenie amidovej väzby. I keď môže byť pripravený rad N-alkylpolyhydroxyamínov použiteľných v kroku 2 reakčného sledu rôznymi postupmi opísanými v známom stave techniky, je výhodný nasledujúci postup, ktorý využíva ekonomicky výhodný cukrový sirup ako surovinu. Je potrebné mať na zreteli,



že by pre najlepšie výsledky pri používaní takých sirupových surovín mal výrobca voľiť sirupy, ktoré majú celkom svetlú farbu alebo sú s výhodou celkom bezfarebné (farba vody).

#### PRÍKLAD

prípravy N-alkylpolyhydroxyamínov z cukrového sirupu odvodeného z rastlinných zdrojov.

Prvým krokom je vytvorenie aduktu. Následujúci postup je štandardný proces pri ktorom sa okolo 420 g približne 55%-ného glukózového roztoku (obilný sirup - okolo 231 g glukózy - okolo 1,28 molu), majúci Gardnerovu farbu menej než 1 sa nechá reagovať s približne 119 g približne 50 % -ného vodného roztoku metylamínu (59,5 g metylamínu - 1,92 molu). Metylaminový roztok (MMA) sa čistí a chárni sa  $N_2$  a ochladí sa na približne 10 °C alebo menej. Obilný sirup sa pridáva pomaly do roztoku MMA pri udávanej reakčnej teplote, ako je znázornené. Meria sa Gardnerova farba pri udaných približných časoch v minútach.

TAB.1

| Čas v minútach:    | 10                          | 30 | 60 | 120 | 180 | 240 |
|--------------------|-----------------------------|----|----|-----|-----|-----|
| Reakčná teplota °C | Gardnerova farba (približ.) |    |    |     |     |     |
| 0                  | 1                           | 1  | 1  | 1   | 1   | 1   |
| 20                 | 1                           | 1  | 1  | 1   | 1   | 1   |
| 30                 | 1                           | 1  | 2  | 2   | 4   | 5   |
| 50                 | 4                           | 6  | 10 | -   | -   | -   |

Ako možno odvodiť z vyššie uvedených údajov, je Gardnerova

Surový N-metylglukamín je farebne stály k okolo 140 °C pri krátkej časovej expozícii.

Je dôležité mať dobrý adukt, ktorý má nízky cukrový obsah (menej než okolo 50, s výhodou menej než okolo 1 %) a dobrú farbu (menej než okolo 7 s výhodou okolo 4 Gardnera a najvýhodnejšie menej než okolo 1).

V inej reakcii sa adukt pripraví miešaním s okolo 159 g približne 50 %-ného metylamínu vo vode, ktorá sa čistí a chárni N<sub>2</sub> pri teplote okolo 10-20 °C. Približne 330 g približne 70 %-ného obilného sirupu (farby blízkej vodnej bielej) sa odplynuje N<sub>2</sub> pri teplote okolo 50 °C a pridá sa pomaly do metylamínového roztoku pri teplote, ktorá je menšia ako okolo 20 °C. Roztok sa mieša po dobu okolo 30 minút pre získanie približne 95 %-ného aduktu vo forme roztoku veľmi svetlo žltej farby.

Približne 190 g aduktu vo vode s približne 9 g katalyzátoru United Catalytyst G48B Ni sa pridá do 200 mililitrového autoklávu a čistí sa trikrát H<sub>2</sub> pri teplote okolo 50 °C. Tlak vodíku sa zvýši na 1,72 MPa a teplota sa udržiava na približne 50 až 55 °C po približne 3 hodiny. Produkt, ktorý je v tomto bode približne 95 % hydrogenovaný, sa potom uvedie na zvýšenú teplotu okolo 85 °C na dobu okolo 30 minút a výsledný produkt je po odstránení vody a odparení približne 95 %-ný N-metylglukamín vo forme bieleho prášku.

Je tiež dôležité minimalizovať kontakt medzi aduktom a katalyzátorom, keď je tlak H<sub>2</sub> menší než okolo 6,88 MPa pre minimalizovanie obsahu niklu v glukamíne. Obsah niklu v N-metylglukamíne v tejto reakcii je okolo 100 dielov na milión v porovnaní s menej než 10 dielmi na milión v predchádzajúcej reakcii.

Následujúce reakcie s vodíkom sa uskutočňujú pre priame porovnávanie účinkov reakčných teplôt.

hodnotou okolo 1. potom je adukt niekedy prijateľný a niekedy neprijateľný. Keď je Gardnerova farba nad hodnotou 1, je výsledný adukt neprijateľný. Čím lepšia je počiatočná farba cukru, tým lepšia je farba aduktu.

Druhým krokom je vodíková reakcia, pri ktorej sa vyššie uvedený adukt majúci Gardnerovu farbu 1 alebo menej hydrogenuje podľa nasledujúceho postupu.

Okolo 539 g aduktu vo vode a okolo 23,1 g katalyzátoru United Catalytyst G49B Ni sa pridá do jednolitrového autoklávu a čistí sa dvakrát s 1,38 MPa  $H_2$  pri teplote okolo 20 °C. Tlak vodíka sa zvýši na približne 9,64 MPa a teplota sa zvýši na približne 50 °C. Tlak sa potom zvýši približne na 11 MPa a teplota sa udržiava na približne 50-55 °C po približne 3 hodiny. Produkt je v tomto bode približne 95 % hydrogenovaný. Teplota sa potom zvýši na približne 85 °C na dobu približne 30 minút a reakčná zmes sa dekantuje a katalyzátor sa odfiltruje. Produkt je po odstránení vody a odparení MMA približne 95 % N-metylglukamín vo forme bieleho prášku.

Vyššie uvedený postup sa opakuje s okolo 23,1 g katalyzátoru vo forme Raneyovho niklu s nasledujúcimi zmenami. Katalyzátor sa premyje trikrát a reaktor, s katalyzátorom v reaktore, sa čistí

dvakrát 1,38 MPa  $H_2$ , reaktor sa tlakuje vodíkom pri 11 MPa po dobu dvoch hodín, tlak sa uvoľní v jednej hodine a reaktor sa znovu natlakuje na 11 MPa. Adukt sa potom čerpá do reaktoru, ktorý je na tlaku 1,38 MPa a teplote 20 °C a reaktor sa čistí s 1,38 MPa  $H_2$  atď., ako vyššie.

Výsledný produkt je v každom prípade väčší než okolo 95 % N-metylglukamín, má menej než okolo 10 dielov Ni na milión, vzťahujúce sa na glukamín, a má farbu roztoku, ktorá má nižšiu hodnotu Gardnerovej farby, než okolo 2.

farba pre adukt oveľa horšia, keď sa teplota zvýši nad okolo 30 °C a okolo 50 °C, pričom doba, kedy má adukt Gardnerovu farbu pod hodnotou 7 je len okolo 30 minút. Pri dlhšej reakcii alebo dobách udržiavania by teplota nemala byť menšia ako okolo 20 °C. Gardnerova farba by nemala mať nižšiu hodnotu než okolo 4 pre získanie dobrej farby glukamínu.

Keď sa používajú nižšie teploty pre vytvorenie aduktu, skráti sa čas pre dosiahnutie podstatnej rovnovážnej koncentrácie použitím vyšších pomerov amínov k cukru. Pri molárnom pomere 1,5:1, amínu k cukru sa rovnováha dosiahne za pomeru 1,2:1 je za rovnakých podmienok doba menej ako 3 hod. Pre dobú farbu sa kombinácia amín:cukor, reakčnej teploty a reakčnej doby volí tak, aby sa dosiahla v podstate rovnovážna premena, napr. viac než okolo 90 %, s výhodou viac než okolo 95 % a ešte výhodnejšie viac než okolo 99 %, vzťahujúce sa na cukor, a farby s hodnotou menšou než okolo 7, s výhodou menšie než okolo 4 a najvýhodnejšie menšie než okolo 1 pre adukt.

Pre použitie vyššie uvedeného procesu pri reakčnej teplote menšej než okolo 20 °C a obilnými sirupmi s odlišnými Gardnerovými farbami, ako je uvedené, je farba MMA aduktu (po tom, čo sa dosiahla v podstate rovnováha za aspoň okolo 2 hodiny) ako je uvedené v tabulke 2.

TAB.2

Gardnerova farba (približ.)

|              |   |     |     |                |   |   |                |
|--------------|---|-----|-----|----------------|---|---|----------------|
| Obilný sirup | 1 | 1   | 1   | 1 <sup>+</sup> | 0 | 0 | 0 <sup>+</sup> |
| Adukt        | 3 | 4/5 | 7/8 | 7/8            | 1 | 2 | 1              |

Ako je zrejmé z tabulky, musí byť východiskový cukrový materiál veľmi blízky bezfarebnosti, aby sa súvisle získaval adukt, ktorý je prijateľný. Keď má cukor Gardnerovu farbu s

Použije sa 200 mililitrový autoklávový reaktor pri uplatnení postupu podobného postupom uvedeným vyššie, pre získanie aduktu a pre uskutočnenie reakcie s vodíkom pri rôznych teplotách.

Adukt pre použitie pri výrobe glukamínu sa pripraví kombinovaním približne 420 g približne 55 %-ného roztoku (231 g glukózy, 1,28 molu) glukózy (obilný sirup)(roztok sa vytvorí pri použití 99DA obilného sirupu dodávaného spoločnosťou CarGill, pričom roztok má farbu menej než 1 Gardenra) a okolo 119 g 50%-ného metylamínu (59,5 g MMA, 1,92 molov)(od Air Products).

Reakčný postup je nasledujúci:

1) Pridá sa približne 119 g 50 %-ného metylamínového roztoku do reaktoru čisteného dusíkom, chráneného dusíkom, a ochladí sa na menej než okolo 10 °C.

2) Odplynuje sa a čistí sa 55 %-ný roztok obilného sirupu pri 10 °C - 20 °C dusíkom pre odstránenie kyslíku z roztoku.

3) Pomaly sa pridáva roztok obilného sirupu do roztoku metylamínu a teplota sa udržiava na menej než okolo 20 °C.

4) Akonáhle je pridaný všetok obilný sirupový roztok, mieša sa po dobu približne 1 až 2 hodiny.

Adukt sa použije pre hydrogenačnú reakciu ihneď po vytvorení, alebo sa uskladňuje pri nízkej teplote, aby sa zabránilo ďalšiemu odbúraniu.

Reakcie glukamínového aduktu s vodíkom sú nasledujúce:

1) Pridá sa približne 134 g aduktu (farba menej než okolo 1 podľa Gardnera) a približne 5,8 g G49B Ni do 200 ml autoklávu.

2) Reakčná zmes sa čistí s približne 1,38 MPa H<sub>2</sub> dvakrát pri približne 20 °C - 30 °C.

3) Tlakuje sa  $H_2$  na okolo 2,78 MPa a zvýši sa teplota na približne  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

4) Zvýši sa tlak na približne 3,45 MPa, nechá sa reagovať po dobu približne 3 hodín. Teplota sa udržiava na približne  $50\text{--}55\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Odoberie sa vzorka 1.

5) Zvýši sa teplota na približne  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  na dobu približne 30 minút.

6) Dekantuje a filtruje sa nikelnatý katalyzátor. Odoberie sa vzorka 2.

Podmienky pre reakcie pri konštantnej teplote sú nasledujúce:

1) Pridá sa približne 134 g aduktu a približne 5,8 g G49B Ni do 200 ml autoklávu.

2) Reakčná zmes sa čistí s približne 1,38 MPa  $H_2$  dvakrát pri nízkej teplote.

3) Tlakuje sa  $H_2$  na okolo 2,78 MPa a zvýši sa teplota na približne  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

4) Zvýši sa tlak na približne 3,45 MPa, nechá sa reagovať po dobu približne 3,5 hodiny. Teplota sa udržiava na udanej teplote.

5) Dekantuje sa filtruje sa nikelnatý katalyzátor. Odoberie sa vzorka 3 pre teplotu približne  $50\text{--}55\text{ }^{\circ}\text{C}$ , vzorka 4 pre teplotu približne  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$  a vzorka 5 pre teplotu približne  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  (reakčná doba pre približne  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  je okolo 45 minút).

Všetky pokusy prinášajú podobnú čistotu N-metylglukamínu (okolo 95 %), pričom Gardnerove farby v pokusoch sú podobné iné po reakcii, ale len dvojstupňové tepelné spracovanie poskytuje

dobrú farebnú stálosť. Pokus 85 °C poskytuje marginálnu farbu ihneď po reakcii.

### PRÍKLAD 12

Príprava amidu lojovej masťnej kyseliny (stuženej) z N-metylmaltamínu pre použitie detergentných kompozícií podľa vynálezu sa uskutoční nasledovne:

V prvom kroku sa ako reakčné látky použije monohydrát maltózy (Aldrich, 01318KV), metylamín (40 hmot. % vo vode) (Aldrich, 03325TM) a Raneyov nikl vo forme 50 %-nej suspenzie (UAD 52-73D, Aldrich, 12921LV).

Reakčné zložky sa pridajú do sklenenej vložky (250 maltózy, 428 metylamínového roztoku, 100 g katalytickej suspenzie - 50 g Raneyovho niklu) a umiestni sa do trojlitrového kývavého autoklávu, ktorý sa čistí dusíkom (3x2,78 MAp) a vodíkom (2x2,78 MPa) a kyvadlovo sa vybruje pod H<sub>2</sub> pri teplote miestnosti počas víkendu v teplotných rozmedziach od 28 °C do 50 °C. Surová reakčná zmes sa vákuovo filtruje 2x mikrovláknitý filter so silikagélou zátka. Filtrát sa koncentruje na viskózný materiál. Konečné stopy vody sú azeotropicky odstránené rozspustením materiálu v metanole a potom odstránením metanolu a vody na rotačnom odparovači. Konečné sušenie sa deje vo vysokom vákuu. Surový produkt sa rozpúšťa v reflexujúcom metanole, filtruje sa, chladí pre rekryštalizáciu, filtruje a filtrový koláč sa suší vo vákuu pri 35 °C. Toto je frakcia #1. Filtrát sa koncentruje až sa začína tvoriť zrazenina a ukladá sa cez noc do chladničky. Pevná časť sa odfiltruje a suší sa vo vákuu. To je frakcia #2. Filtrát sa opäť koncentruje na polovicu svojho objemu a uskutoční sa rekryštalizácia. Vytvorí sa veľmi málo zrazeniny. Pridá sa malé množstvo etanolu a roztok sa nechá v mrazničke počas víkendu. Tuhá časť sa odfiltruje a suší sa za vákuu. Kombinované pevné zložky tvoria N-metylmaltamín, ktorý sa použije v kroku 2 celkovej syntézy.

V druhom kroku sa použije ako reakčné zložky N-metylmaltamín z kroku 1, ztúžené lojovaté metylestery mastnej kyseliny, metoxid sodný (25 % v metanole), bezvodný metanol (rozpúšťadlo), pričom molárny pomer amínu k esteru je 1:1, počiatočná úroveň katalyzátoru je 10 molárnych % (hm./p. maltamínu) a zvyšuje sa na 20 mol.% a obsah rozpúšťadla je 50 hm.%.

V utesnenej fľaši sa zahrieva 20,36 g lojovateho metylesteru na jeho bod tavenia (vo vodnom kúpeli) a plní sa do 250 mililitrovej trojhrdlovej reakčnej banky s okrúhlym dnom s mechanickým miešaním. Banka sa zahrieva na približne 70 °C, aby sa zabránilo esteru stuhnúť. Samostatne sa 25,0 g N-metylmaltamínu kombinuje s 45,36 g metanolu a výsledná suspenzia sa pridáva k lojovatému esteru pri dobrom miešaní. Pridá sa 1,51 g 25 %-ného metoxidu sodného v metanole. Po štyroch hodinách reakčnej sa reakčná zmes nestala čírou, takže sa pridalo ďalších 10 molárnych % katalyzátoru (na celkových 20 mol. %) a reakcia sa nechá pokračovať cez noc pri teplote cca 68 °C, a po tejto dobe sa zmes stane čírou. Reakčná banka sa potom upraví pre destiláciu. Teplota sa zvýši na 110 °C. Destilácia pri atmosferickom tlaku pokračuje po dobu 60 minút. Potom sa začne uskutočňovať destilácia vo vysokom vákuu a pokračuje po dobu 14 minút. Produkt sa nechá v reakčnej banke pri teplote 110 °C (vnútrojšia teplota) po dobu 60 minút. Produkt sa odoberie z banky a tritureuje sa v etyléteri počas víkendu. Éter sa odstráni na rotačnom odparovači a produkt sa skladuje cez noc v peci a zomelie sa na prášok. Akýkoľvek zostávajúci N-metylmaltamín sa odstráni z produktu použitím silikagelu. Silikagelová suspenzia v 100 %-nom metanole sa plní do nálevky a premýva sa niekoľkokrát 100 %-ným metanolom. Koncentrovaná vzorka produktu (2 g v 100 ml 100 %-ného metanolu) sa leje na silikagel a vymýva sa niekoľkokrát pri použití vákua a niekoľko metanolových premytí. Zhromaždený eluent sa odparí do sucha v rotačnom odparovači. Akýkoľvek zostávajúci lojovatý ester sa odstráni tritureovaním v etylacetáte cez noc, po ktorom nasleduje filtrácia. Produkt je N-metylmaltamid alkylovanej lojovatej mastnej kyseliny.



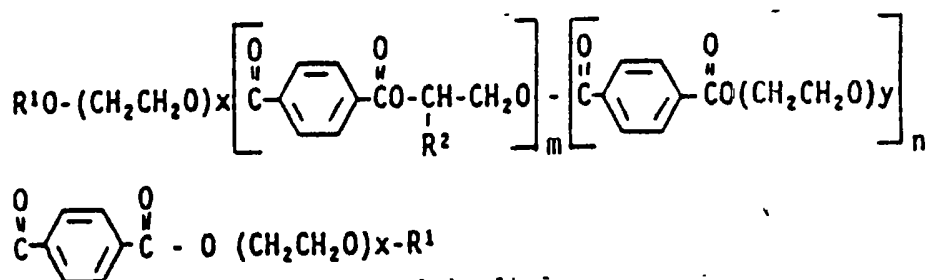
Pri alternatívnom postupe môže byť krok 1 predchádzajúceho reakčného sledu uskutočňovaný pri použití na trhu dostupného obilného sirupu obsahujúce glukózu alebo zmesi glukózy a v typickom prípade 5 % alebo viac maltózy. Výsledné amidy polyhydroxy-mastnej kyseliny a ich zmesi môžu byť použité v detergenčných kompozíciách podľa vynálezu.

V ešte ďalšom postupe môže byť krok 2 predchádzajúceho reakčného sledu uskutočňovaný v 1,2-propylénglykolu alebo NEODOLu. Podľa úvahy formulátora propylénglykol alebo NEODOL nemusia byť odstránané z reakčného produktu pred jeho použitím pre formulovanie detergenčných kompozícií. Opäť podľa prania formulátora môže byť metoxidový katalyzátor neutralizovaný kyselinou citrónovou pre získanie citrátu sodného, ktorý môže zostať v amide polyhydroxy-mastnej kyseliny.

V závislosti na prianiach formulátora môžu tu preberané kompozície obsahovať viac alebo menej rôznych činidiel pre riadenie penivosti. V typickom prípade je pre umývanie riadu žiadúce vysoké penenie, takže žiadne činidlo pre riadenie penivosti nie je potrebné. Pre pranie textílií v práčkach s vrchným plnením môže byť určité riadenie penivosti žiadúce a u pračiek s predným plnením môže byť davaná prednosť veľkej miere riadenia penivosti. V obore je známa široká škála činidiel pre riadenie penivosti a tieto činidlá pre riadenie penivosti, alebo zmesi činidiel pre riadenie penivosti pre akúkoľvek konkrétnu detergenčnú kompozíciu, bude totiž záležať nielen na prítomnosti a množstve v nej použitého amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny, ale tiež na ďalších povrchovo aktívnych činidlách prítomných vo formulácii. Ukazuje sa však, že pre použitie s amidami polyhydroxy-mastnej kyseliny sú účinnejšie činidlá pre riadenie penivosti na bázi silikónových rôznych typov (t.j. môžu byť použité v menších množstvách) než rôzne iné typy činidiel pre riadenie penivosti. Silikónové činidlá pre riadenie penivosti, dostupné ako X2-3419 a 02-3302 (Dow Cornig) sú tu obzvlášť vhodné.

Formulátor kompozícií pre pranie textílií, ktoré môžu

výhodne obsahovať činidlo pre uvoľňovanie nečistôt, má možnosť voľby z radu známych materiálov (viď napríklad patentové spisy USA 4.3 952 152, 4 116 885, 4 238 531, 4 702 857, 4 721 580 a 4 877 896). Ďalšie materiály pre uvoľňovanie nečistôt, ktoré možno použiť, zahŕňajú neiónový oligomérny esterifikačný produkt reakčné zmesi obsahujúci zdroj polyetoxylovaných jednotiek zakončených C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkoxylovou skupinou (napr. CH<sub>3</sub>[OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>16</sub>9H), zdroj tereftalátových jednotiek (napr. dimetyltereftalát), zdroj poly(oxyetylén)oxylových jednotiek (napr. polyetyénglykol 1500), zdroj oxyizo-propylénových jednotiek (napr. 1,2-propylénglykol) a zdroj oxyetylénoxylových jednotiek (napr. etylénglykol), obzvlášť kde je málny pomer oxyetylénoxylových jednotiek k oxyizo-propylénovým jednotkám aspoň okolo 0,5:1. Také aniónové činidlá pre uvoľňovanie nečistôt majú všeobecný vzorec



kde R<sup>1</sup> je nižší (napr. C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alkyl, obzvlášť metyl, x a y sú celé čísla od 6 do okolo 100, m je celé číslo od okolo 0,75 do okolo 30, n je celé číslo od okolo 0,25 do okolo 20 a R<sup>2</sup> je zmes ako H tak CH<sub>3</sub> pre poskytnutie molárneho pomeru oxyetylénoxy:oxyizopropylénoxy najmenej okolo 0,5:1.

Iným výhodným typom činidla pre uvoľňovanie nečistôt, použiteľného v kompozíciách podľa vynálezu, je činidlo všeobecne aniónového typu opísané v patentovom spise USA č. 4 877 896, ale za podmienky, že také činidlá budú v podstate zbavené monomérov typu HOROH, kde R je propylén alebo vyšší alkyl. Činidlá pre uvoľňovanie nečistôt podľa patentového spisu USA č. 4 877 896 tak môžu obsahovať napríklad reakčný produkt dimetyltereftalátu, etylénglykolu, 1,2-propylénglykolu a 3-natriumsulfobenzoovej kyseliny, zatiaľ čo tieto pridané činidlá pre uvoľňovanie nečistôt môžu obsahovať napríklad reakčný produkt dimetylterefta-

látu, etylénglykolu, 5-natriumsulfoizoftalátu a 3-natriumsulfobenzoovej kyseliny. Také činidlá sú výhodné pre použitie v granulovaných pracích detergentoch.

Formulátor môže tiež určiť, že je výhodné zahrnúť bezperborátové bielidlo, najmä vo vysoko účinných granulovaných pracích detergentoch. Je k dispozícii rad peroxidových bielidiel, dostupných na trhu a použiteľných tu, ale z nich je vhodný a úsporný peruhličitan. Kompozície podľa vynálezu tak môžu obsahovať pevné peruhličitanové bielidlo, normálne vo forme sodnej soli, zahrnuté v množstve od 3 % do 20 % hmotnosti, výhodnejšie od 5 % do 18 % hmotnosti a najvýhodnejšie od 9 % do 15 % hmotnosti kompozície.

Peruhličitan sodný je adičná zlúčenina majúca vzorec zodpovedajúci  $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$  a je dostupný na trhu ako kryštalická pevná látka. Väčšina na trhu dostupných materiálov zahŕňa malé množstvo odlučujúcej zložky na bázi ťažkého kovu, ako EDTA, kyselinu 1-hydroxyetylidén-1, 1-difosfónovú (HEDP) alebo aminofosfát, ktoré sú vpravené behom výrobného procesu. Pre použitie v rámci vynálezu môže byť peruhličitan vpravený do detergentných kompozícií bez prídavnej ochrany, ale výhodné uskutočnenia podľa vynálezu používajú stabilnú formu materiálov (FMC). I keď je možné použiť celý rad povlakov, najúspornejší je silikát sodný s pomerom  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  od 1,6 :1 do 2,8:1, s výhodou 2,0:1, aplikovaný ako vodný roztok a sušený pre poskytnutie úrovne obsahu od 2 % do 10 % (normálne od 3 % do 5 %) pevných silikátových častíc vo vzťahu k hmotnosti peruhličitanu. Môže byť tiež použitý silikát horečnatý a chelátotvorné činidlo tak, že jedna z týchto uvedených látok môže byť tiež zahrnutá do povlaku.

Rozsah veľkosti častíc kryštalického peruhličitanu je od 350 mikrometrov do 450 mikrometrov so stredom približne 400 mikrometrov. Keď sú opatrené povlakom, majú tieto častice veľkosť v rozmedzí od 400 do 600 mikrometrov.

I keď ťažké kovy prítomné v uhličitan sodnom použité pre výrobu pekarbonátu môžu byť riadené zahrnutím odlučujúcich prísad do reakčnej zmesi, peruhličitan napriek tomu vyžaduje ochranu od ťažkých kovov prítomných ako nečistoty v iných zložkách produktu. Bolo zistené, že celkový obsah iónov železa, medi a mangánu v produkte by nemalo presiahnuť 25 dielov na milión a s výhodou by malo byť menšie než 20 dielov na milión, aby sa zabránilo neprijateľne negatívnym účinkom na stabilitu peruhličitanu.

Moderná, zhustená pracia detergentná granula má nasledujúce zloženie.

### PRÍKLAD 13

| Zložka                                                      | hmot. % |
|-------------------------------------------------------------|---------|
| C <sub>14-15</sub> alkyalkohol-kyselina sulfonová           | 13      |
| C <sub>14-15</sub> alkylpolyetoxy (2,25) kyselina sulfónová | 5,60    |
| C <sub>12-13</sub> alkylpolyetoxylát (6,5)                  | 1,45    |
| C <sub>12-14</sub> N-metylglukamid mastnej kyseliny         | 2,50    |
| aluminosilikát sodný (ako hydratovaný Zeolite A)            | 25,2    |
| kryštalické vrstevnaté silikátové aktivačné činidlo         | 23,3    |
| kyselina citrónová                                          | 10,0    |
| uhličitan sodný pre získanie pH pracovnej vody              | 9,9     |
| polyakrylát sodný (mHm 2000-4500)                           | 3,2     |
| kyselina dietyléntriámín-pentaoctová                        | 0,45    |
| Savinase <sup>2</sup>                                       | 0,70    |
| kyselina 6-nonanoylamino-6-oxo-peroxykaprónová              | 7,40    |
| monohydrát perosoboritanu sodného                           | 2,10    |
| kyselina nonaoylosybenzén-sulfónová                         | 5,00    |
| zjasňovacie činidlo                                         | 0,10    |

<sup>1</sup>Aktivačné prísady z vrstevnatých silikátov sú v obore známe. Výhodné sú vrstevnaté silikáty sodné, viď napr. patentový spis USA č.4 664 859 vydaný 12 05 1987, na ktorý sa tu odvolávame ako na súčasť popisu.. Vhodná aktivačná prísada z vrstevnatého silikátu je k dispozícii ako SKS-6 od spoločnosti Hoechst.

<sup>2</sup>Dostupná od Novo Nordisk A/G, Kodaň

Vysoko prednostné granule vyššie uvedených typov sú tie, ktoré obsahujú od okolo 0,0001 % do okolo 2 % hmotnosti uvedeného amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny, a najvýhodnejšie tie, kde aniónové povrchovo aktívne činidlo nie je alkylbenzénsulfonátové povrchovo aktívne činidlo.

#### PRÍKLAD 14

Následujúci príklad detergentnej kompozície s peroxoboritavnovým aktivátorom typu bielidlo-plus-bielidlo, ktorá sa pripravuje zmiešaním uvedených zložiek v miešacom bubne.

V príklade so Zeolite A vzťahuje na hydratovaný kryštalický Zeolite A obsahujúci okolo 20 % vody a majúci priemernú veľkosť častíc 1 až 10, s výhodou 3 až 5 mikrónov, LAS sa vzťahuje na C<sub>12-3</sub> lineárny alkylbenzénsulfonát sodný, AS sa vzťahuje na C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub> alkylsulfát sodný, neiónová látka sa vzťahuje na alkohol kokosového tuku kondenzovaný s okolo 6,5 molu etylénoxidu na mol alkoholu a zbavený neetoxymovaného a monoetoxymovaného alkoholu, tiež skrátene ako CnAE6.5T a DTPA sa vzťahuje na dietyléntriámín pentaacetát.

#### Hmotnostné diely

|                                      | <u>Konečná kompozícia</u> | <u>% granulí</u> |
|--------------------------------------|---------------------------|------------------|
| <u>Základné granule</u> <sup>1</sup> | 51,97                     | 100,00           |
| AS                                   | 9,44                      | 18,16            |
| LAS                                  | 2,92                      | 5,62             |
| vlhkosť                              | 4,47                      | 8,60             |
| silikát sodný (1,8 pomer)            | 1,35                      | 2,60             |
| sulfát sodný                         | 6,47                      | 12,45            |
| polyakrylát sodný (4500 mhm)         | 2,61                      | 5,02             |
| PEG 8000                             | 1,18                      | 2,27             |
| neiónová látka                       | 0,46                      | 0,89             |
| uhličitan sodný                      | 13,29                     | 25,57            |

|                      |      |       |
|----------------------|------|-------|
| zjasňovacie činidlo  | 0,20 | 0,38  |
| aluminosilikát sodný | 9,11 | 17,53 |
| DTPA                 | 0,27 | 0,52  |
| parfém               | 0,29 | 0,38  |

|                                  |      |        |
|----------------------------------|------|--------|
| <u>NAPAA granule<sup>2</sup></u> | 6,09 | 100,00 |
| NAPAA                            | 2,86 | 46,96  |
| LAS                              | 0,30 | 4,93   |
| sulfát a rôzne                   | 2,93 | 48,11  |

|                                 |      |        |
|---------------------------------|------|--------|
| <u>NOBS granule<sup>3</sup></u> | 3,88 | 100,00 |
| NOBS                            | 3,15 | 81,19  |
| LAS                             | 0,12 | 3,09   |
| PEG 8000                        | 0,19 | 4,90   |
| rôzne                           | 0,42 | 10,82  |

|                                      |       |        |
|--------------------------------------|-------|--------|
| <u>Zeolitové granule<sup>4</sup></u> | 12,00 | 100,00 |
| Zeolite A (zahŕňa váz.vodu)          | 7,39  | 61,58  |
| PEG 8000                             | 1,50  | 12,47  |
| neiónová látka                       | 1,16  | 9,70   |
| vlhkosť                              | 1,66  | 13,83  |
| rôzne                                | 0,29  | 2,42   |

#### Prímes

vrstevnatý silikát

sodný SKS-6 15,84

protéza

(aktivita 0,078 mg/g) 0,52

monohydrát perborinátu

|                                                  |      |        |
|--------------------------------------------------|------|--------|
| sodného                                          | 1,33 |        |
| kyselina citrónová                               | 6,79 |        |
| C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> N-metylglukamid | 1,58 |        |
| Celkom konečné kompozície                        |      | 100,00 |

<sup>1</sup>Základné granule sú vyrábané susšením vodnej zmesi vyššie uvedených zložiek, miešaných berlovým miešadlom, rozprašovaním.

<sup>2</sup>Získa sa čerstvo pripravená vzorka mokrého koláča NAPAA, ktorý v typickom prípade pozostáva z okolo 60 % vody, okolo 2 % kyslíku (AvO) dostupného z peroxykyseliny (zodpovedajúcej okolo 36 % NAPAA) a zbytok (okolo 4 %) nezreagovaného východiskového materiálu. Mokrý koláč je surový reakčný produkt NAPAA (monononylamid kyseliny adipovej), kyseliny sírovej a peroxidu vodíka, ktorý sa následne ochladzuje pridaním vody, na čo nasleduje filtrácia, premývanie destilovanou vodou, premývanie fosfátovým pufrom a konečná filtrácia odstaím pre znovuzískanie mokrého koláča. Časť mokrého koláča sa suší vo vzduchu pri teplote miestnosti pre získanie suchej vzorky, ktorá v typickom prípade pozostáva z okolo 5 % AvO (zodpovedajúcich okolo 90 % NAPAA) a okolo 10 % nezreagovaného východiskového materiálu. Keď je suchá, má vzorka pH okolo 4,5.

Granule NAPAA sa pripravujú miešaním okolo 51,7 dielov vysušeného mokrého koláča NAPAA (obsahujúceho okolo 10 % nezreagovaných zložiek), okolo 11,1 dielov pasty (45 % aktívnej) C<sub>12-3</sub> lineárneho alkylbenzénsulfonátu sodného (LAS), okolo 43,3 dielov sulfátu sodného, a okolo 30 dielov vody v miešači CUISINART. Po vysušení sa granule (ktoré obsahujú 47 % NAPAA) rozmerovo upraví priechodom sítom Tyler mesh č. 65. Priemerná veľkosť častice amidu peroxykyseliny (aglomerát) je okolo 5-40 mikrónov a stredná veľkosť častice je okolo 10-20 mikrónov, ako je určená Malvernovou analýzou veľkosti častíc.

<sup>3</sup>Granule NOBS (nonanoyloxybenzénsulfonát) sa pripraví podľa patentového spisu USA č. 4 997 596, vydaného 05 03 1991, na ktorý sa tu odvolávame ako na súčasť popisu.

<sup>4</sup>Zeolitové granule majúce následujúce zloženie sa vyrobia miešaním Zeolite A s PEG 8000 a CnAE6.5T v Eirichovej R08 energetickom intenzívnom miešadle.

Hmotnostné diely

|                            | <u>Pred sušením</u> | <u>Po sušení</u> |
|----------------------------|---------------------|------------------|
| Zeolit A (zahŕňa váz.vodu) | 70,00               | 76,99            |
| PEG 8000                   | 10,80               | 12,49            |
| CnAE6.5T                   | 8,40                | 9,72             |
| voľná voda                 | 10,80               | 0,80             |

PEG 8000 je vo vodnej forme obsahujúci 50 % vody a je na teplote približne 12,8 °C. Obe kvapaliny sa kombinujú čerpaním 12 prvkovým statickým mišačom. Výsledný pojivový materiál má výstupnú teplotu približne 23,9 °C a viskozitu približne 5000 c/s. Pomer PEG 8000 a CnAE.5T pri priechode statickým miešačom je 72:28.

Eirichov energetický intenzívny miešač R08 sa ovláda v režime vsadeninového typu. Najprv sa odváži 34,1 kg práškovitého Zeolite A do pánvy miešača. Miešač sa spustí tak, že sa najprv nechá panva otáčať proti smeru hodinových ručičiek pri približne 75 otáčkach za minútu, a po tom sa nechá rotorový list otáčať v smere hodinových ručičiek pri 1800 ot./min. Pojivový materiál sa potom čerpá zo statického mišača priamo do Eirichovho energetického miešača R08, ktorý obsahuje Zeolite A. Rýchlosť prívodu pojivového materiálu je okolo 2 minút. Miešač pokračuje v miešaní ďalšiu jednu minútu na celkovú dobu vsadeniny približne 3 minúty. Vsadenina sa potom vypustí a zhromaždí sa vo vláknitom bubne.

Vsadeninový krok sa opakuje, až sa nazhromaždí približne 225 g mokrého produktu. Tento vypustený produkt sa potom suší vo fluidnom lôžku pri 116-132 °C. Sušiaci pochod odstraňuje väčšinu voľnej vody a mení kompozíciu, ako je opísané vyššie. Všetka



energia vložená do produktu je pri vsadeninovom móde približne 1362 Nm/kg pri rýchlosti približne 2,26 N/kg-s.

# PRÍKLAD 15

Granulárne pracie detergenčné kompozície vhodné pre použitie pri relatívne vysokých koncentráciách obvyklých pre automatické práčky s predným plnením, obzvlášť v Európe, a pri širokom teplotnom rozpätí, je nasledujúca:

| Zložka                                                               | hmot. % |
|----------------------------------------------------------------------|---------|
| SOKOALAN CP5 (100% aktívny ako Na sol') <sup>1</sup>                 | 3,52    |
| DEQUEST 2066 (100% ako kyselina) <sup>2</sup>                        | 0,45    |
| TINOPAL DMS <sup>3</sup>                                             | 0,28    |
| MgSO <sub>4</sub>                                                    | 0,49    |
| Zeolite A (bezvodný 2-5/u)                                           | 17,92   |
| CMC (100% aktívny) <sup>4</sup>                                      | 0,47    |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                                      | 9,44    |
| kyselina citrónová                                                   | 3,5     |
| vrstevnatý silikát SKS-6                                             | 12,9    |
| lojovaty alkylsulfát (100% aktívny, Na sol')                         | 2,82    |
| C <sub>14</sub> -C <sub>15</sub> alkylsulfát (100% aktívny, Na sol') | 3,5     |
| C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> alkyl EO(3) sulfát                  | 1,76    |
| C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> N-metylglukamid                     | 4,1     |
| DOBANOL C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> EO(3)                       | 3,54    |
| LIPOLASE (100,000 LU/g) <sup>5</sup>                                 | 0,42    |
| SAVINASE (4,0 KNPU) <sup>6</sup>                                     | 1,65    |
| parfém                                                               | 0,53    |
| X2-3419 <sup>7</sup>                                                 | 0,22    |
| škrob                                                                | 1,08    |
| stearylalkohol                                                       | 0,35    |
| peruhličitan sodný (povlečený)                                       | 22,3    |
| tetraacetyléndiamín (TAED)                                           | 5,9     |
| flatokyanín zinočnatý                                                | 0,02    |
| voda (mimo zeolit)                                                   | zbytok  |

<sup>1</sup>SOKALAN je polyakrylát/maleinan sodný dostupný od spoločnosti Hoechst.

<sup>2</sup>Pentafosfonometyl-dietyléntriámín typu vyrábaného spoločnosťou Monsanto.

<sup>3</sup>Optické zjasňovacie činidlo dostupné od Ciba Geigy.

<sup>4</sup>Dostupné od Metasalitonu pod obch. názvom FINNIFIX.

<sup>5</sup>LIPOLASE je lipolytický enzým od NOVO.

<sup>6</sup>SAVINASE je proteázový enzým od NOVO.

<sup>7</sup>X2-3419 je silikónový supresor penenia dostupný od Dow Cornig.

Postup prípravy granulí obsahuje rôzne pochody sušenia vo veži (A), aglomerovanie (B), pridávanie suchých prísad (C) atď., ako je uvedené nižšie. Percentuálne podiely sa vzťahujú na hotovú kompozíciu.

Najprv sa pri použití štandardných postupov nasledujúcej zložky miešajú berlovým miešadlom a sušia sa v sušiackej veži (A).

|                         |        |
|-------------------------|--------|
| SOKALAC CP5             | 3,52 % |
| DEQUEST 2066            | 0,45 % |
| TINOPAL DMS             | 0,28 % |
| síran horečnatý         | 0,49 % |
| ZEOLITE A v bezv. forme | 7,1 %  |
| CMC                     | 0,47 % |

Ďalej sa uskutočňujú aglomerácie povrchovo aktívnych látok (B). Najprv sa uskutoční aglomerácia (B1) sodnej soli lojovateého alkylsulfátu a sodnej soli C<sub>12-15</sub> EO(3) sulfátovej pasty. 50 % aktívna pasta lojovateého alkylsulfátu a 70 % pasta C<sub>12-15</sub> EO(3) sulfátu sa aglomerujú so ZEOLITE A a uhličitanom sodným podľa nasledujúceho receptu (príspevok k formulácii detergentov po vysušení aglomerátu)

|                                               |        |
|-----------------------------------------------|--------|
| lojovatý alkylsulát                           | 2,82 % |
| C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> EO(3) sulfát | 1,18 % |
| Zeolite A                                     | 5,3 %  |
| uhličitan sodný                               | 4,5 %  |

Po tom sa aglomeruje (B2) C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub> alkylsulfát, C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> alkyletoxysulfát, DOBANOL C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> EO(3) a C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> N-metylglukamid. C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> glukamidový neiónový materiál sa zlučuje s DOBANOLom C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> EO(3S) prítomným v priebehu reakcie metylesteru a N-metylglukamínu. C<sub>2</sub>-C<sub>15</sub> EO(3S) pôsobí ako činidlo pre zníženie bodu tavenia, čo dovoľí priebeh reakcie bez tvorby cyklických povrchovo aktívnych činidiel z 20 % DOBANOLu C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> EO(3S) a 80 % C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> N-metylglukamínu a aglomeruje sa spolu s 19 % uhličitanu sodného.

Vyššie uvedená častica sa potom aglomeruje s aktívnou pastou (70%S sodnej soli C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub> alkylsulfátu a C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> EO(3S) sulfátu a Zeolite A a pridávaného uhličitanu sodného. Táto častica sa vyznačuje dobrou dispergovateľnosťou C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> N-metylglukamínu v studenej vode.

Celkové zloženie tejto častice (príspevok k formulácii detergentu po vysušní aglomerátu) je:

|                                                  |        |
|--------------------------------------------------|--------|
| C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> N-metylglukamid | 4,1 %  |
| DOBANOL C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> EO(3)   | 0,94 % |
| uhličitan sodný                                  | 4,94 % |
| Zeolite A                                        | 5,3 %  |
| Na C <sub>14</sub> -C <sub>15</sub> alkylsulfát  | 3,5 %  |
| Na C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> EO(3) sulfát | 0,59 % |

Ďalším pochodom je formulácia suchých prísad (C). Pridávajú sa nasledujúce zložky:

|                                     |              |
|-------------------------------------|--------------|
| peruhličitan                        | 22,3 %       |
| TAED (etraacetyléndiámín)           | 5,9 %        |
| vrstevnatý silikát SKS 6 od Hoechst | 12,90 %      |
| kyselina citrónová                  | 3,5 %        |
| lipoláza                            | 0,42 %       |
|                                     | 100,000 LU/g |
| SAVINASE 4,0 KNP                    | 1,65 %       |
| ftalokyanín zinočnatý               |              |

|                |        |
|----------------|--------|
| (fotobielidlo) | 0,02 % |
|----------------|--------|

Ďalej sa aplikujú postrekom nasledujúce prísady:

|                                                |        |
|------------------------------------------------|--------|
| DOBANOL C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> EO(3) | 2,60 % |
| parfém                                         | 0,53 % |

Ako supresory penenia sa spoločne aglomerujú (E) silikonový supresor penenia X2-3419 (95%-97% lineárneho silikónu s vysokou relatívnou molekulovou hmotnosťou, 3-5% hydrofóbného oxidu kremičitého) od Dow Corning so Zeolite A (vel.2-5/u), škrobom a stearylalkoholovým pojivom. Táto častica má nasledujúce zloženie:

|                |        |
|----------------|--------|
| Zeolite A      | 0,22 % |
| škrob          | 1,08 % |
| X2-3419        | 0,22 % |
| Stearylalkohol | 0,35 % |

Detergenčný prípravok sa vyznačuje výbornou rozpustnosťou, vyššou účinnosťou a výborným riadením penivosti, keď sa použije v európskej pračke, napr. pri použití 85 g detergentu v pračke typu AEG pri prácach cykloch s teplotami 30 °C, 40 °C, 60 °C a 90 °C.

#### PRÍKLAD 16

V ktoromkoľvek z predchádzajúcich príkladov môže byť povrchovo aktívne činidlo z glukamínu mastnej kyseliny nahradené ekvivalentným množstvom maltamidového povrchovo aktívneho činidla, alebo zmesi glukamidových a maltamidových povrchovo aktívnych činidiel odvodených od rastlinných zdrojov. V kompozíciách sa ukazuje, že použitie etanolamidov napomáha stabilite dokončených formulácií pri nižších teplotách. Okrem toho zaisťuje použitie aminoxidových alebo sulfobetainových (ako "sulfain") povrchovo aktívnych činidiel lepšie penenie.

V prípade, že sú požadované obzvlášť vysoko penivé kompozície, je dávaná prednosť tomu, aby bolo prítomné menej než

okolo 5 %, výhodnejšie menej než 2% a najvýhodnejšie v podstate žiadne C<sub>14</sub> alebo vyššie mastné kyseliny, nakoľko tieto môžu potlačovať penenie. Formulátor vysoko penivých kompozícií sa tak v žiadúcej miere vyhne použitiu množstva takých mastných kyselín, potlačujúcich penenie, v kompozíciách s amidami polyhydroxy-mastných kyselín alebo predíde tvorbe C<sub>14</sub> vyšších mastných kyselín pri skladovaní hotových kompozícií. Jedným jednoduchým prostriedkom je použitie C<sub>12</sub> esterových reakčných zložiek pre prípravu amidov polyhydroxy-mastných kyselín pre kompozície podľa vynálezu. Našťastie však použitie aminoxidových alebo sulfobetainových povrchovo aktívnych činidiel môže prekonať niektoré negatívne účinky na penenie vyvolávanými mastnými kyselinami.

Formulátor, ktorý si praje pridať aniónové optické zjasňovacie prísady do kvapalných detergentov obsahujúcich relatívne vysoké koncentrácie (napr. 10 % a viac) aniónových alebo polyaniónových substituentov ako sú polykarboxylátové aktivačné prísady, môže považovať ako užitočné vopred zmiešať zjasňovaciu prírodu s vodou a midom polyhydroxy-mastnej kyseliny a potom pridať predmiešanú zmes do konečnej kompozície.

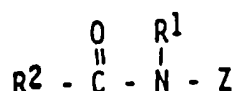
S detergentmi aktivovanými zeolitom je možné výhodne použiť dispergačné látky vo forme kyseliny polyglutamovej a polyaspartovej. Iné príklady užitočných prísad pre riadenie penivosti sú AE fluid vločky a DC-544 (Dow Cornig).

Pre odborníkov v obore chémie bude zrejmé, že príprava amidov polyhydroxy-mastných kyselín pre kompozície podľa vynálezu, užívajúcich di- a vyššie sacharidy, ako je maltóza, bude mať za následok tvorbu amidov polyhydroxy-mastných kyselín, kde je lineárny substituent Z "zakončený" polyhydroxylovou kruhovou štruktúrou. také materiály sú považované úplne za použiteľné a nevybočujú z rozsahu a myšlienky vynálezu, opísanej a vysvetlenej v popise a definovanej v nárokoch.

## P A T E N T O V É      N Á R O K Y

1. Detergenčné kompozície s povrchovo aktívnym činidlom z amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny a polymérnym dispergačným činidlom obsahujúce

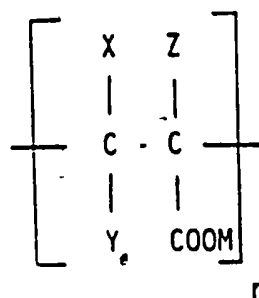
(a) najmenej 1 % amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny vzorca



kde R<sup>1</sup> je H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> hydrokarbyl, 2-hydroxyetyl, 2-hydroxypropyl, alebo ich zmes, R<sup>2</sup> je C<sub>7</sub>-C<sub>31</sub> hydroxykarbyl, a Z je polyhydroxy-hydrokarbyl majúci lineárny hydrokarbylový reťazec s najmenej 3 hydroxylovými skupinami priamo pripojenými k uvedenému reťazcu, alebo jeho alkoxylovaný derivát, (b) najmenej 1 hmot. % čistiacého povrchovo aktívneho činidla, iného než je uvedený amid polyhydroxy-mastnej kyseliny, zvoleného zo skupiny pozostávajúcej z aniónových a neiónových čistiacich povrchovo aktívnych činidiel a ich zmesí, pričom tieto kompozície sa vyznačujú tým, že obsahujú (c) najmenej 0,5 % polymérneho dispergačného činidla zvoleného zo skupiny pozostávajúcej z polykarboxylátových a polyetylénglykolových polymérov a ich zmesí, pričom hmotnostný pomer zložky (a) ku zložke (c) je od 1:10 do 10:1.

2. Detergenčné kompozície podľa nároku 2 sa vyznačujú tým, že obsahujú od 3 % do 50 % uvedeného amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny, od 5 % do 40 % uvedeného čistiacého povrchovo aktívneho činidla zložky (b), a od 0,5 do 10 % uvedeného polymérneho dispergačného činidla.

3. Detergenčné kompozície podľa nároku 2 sa vyznačujú tým, že uvedené polymérne dispergačné činidlo obsahuje najmenej 60 hmot. % monomérnych jednotiek vzorca



kde časti X, Z a Z sú každá zvolené zo skupiny pozostávajúcej z vodíku, metylovej, karboxylovej, karboxymetylovej, hydroxylovej a hydroxymetylovej skupiny, a M je kation tvoriaci soľ, a n je od 30 do 400.

4. Detergenčné kompozície podľa nároku 3 sa vyznačujú tým, že dispergačné činidlo obsahuje polymerovanú kyselinu akrylovú, alebo jej rozpustnú soľ, a má priemernú relatívnu molekulovú hmotnosť od 2000 do 10 000.

5. Detergenčné kompozície podľa nároku 3 sa vyznačujú tým, že uvedené dispergačné činidlo obsahuje kopolymér akrylátu/maleínanu, pričom s výhodou má uvedený kopolymér pomer akrylátového segmentu k maleínanovému segmentu od 30:1 do 1:1 a priemernú relatívnu molekulovú hmotnosť od 5 000 do 75 000.

6. Detergenčné kompozície podľa nároku 2 sa vyznačujú tým, že uvedené polymérne dispergačné činidlo je polyetylén glykol.

7. Detergenčné kompozície podľa nároku 1 sa vyznačujú tým, že  $R^1$  je metyl,  $R^2$  je  $C_9$ - $C_{17}$  alkyl alebo alkenyl a časť Z je odvodená od redukujúceho cukru a má s výhodou vzorec  $-CH_2-CHOH)_n-CH_2OH$ ,  $-CH(-CHOH)_2-CHOR'-CHOH-CH_2OH$  alebo  $CH(CH_2OH)-(CHOH)_{n-1}-CH_2OH$ , kde  $R'$  je H alebo acyklický alebo alifatický monosacharid alebo ich zmes, a kde n je celé číslo od 3 do 5 vrátane.

8. Detergenčné kompozície podľa nároku 7 sa vyznačujú tým, že Z je  $-CH_2-(CHOH)_{n-1}CH_2OH$  a n je 4.

9. Kompozície podľa nároku 1 sa vyznačujú tým, že pokiaľ ide o uvedený amid polyhydroxy-mastnej kyseliny, je časť Z odvodená od maltózy.

10. Kompozícia podľa nároku 1 sa vyznačuje tým, že pokiaľ ide o uvedený amid polyhydroxy-mastnej kyseliny, je časť Z odvodená od zmesi monosacharidov, disacharidov a poprípade

vyšších sacharidov, pričom uvedená zmes obsahuje najmenej 1 % najmenej jedného disacharidu, s výhodou maltózy.

11. Detergenčné kompozície podľa nároku 1 sa vyznačujú tým, že uvedené čistiace povrchovo aktívne činidlo (b) obsahuje alkylsulfáty, alkyletoxylované sulfáty, alkylestersulfonáty, alkylbenzénsulfonáty, alkyletoxyláty, alkylpolyglykozidy, alkylfenoletoxyláty, parafínsulfonáty alebo ich zmesi, a s výhodou tvoria od 5 % do 40 % kompozície.

12. Spôsob čistenia textílií vo vodnom roztoku detergenčnej kompozície obsahujúci jedno alebo viac aniónových alebo neiónových čistiacich povrchovo aktívnych činidiel a polymérne dispergačné činidlo, vyznačujúce sa tým, že pri tomto spôsobe uvedená detergenčná kompozícia obsahuje najmenej 1 hmot. % amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny vzorca



kde  $\text{R}^1$  je H,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  hydroxykarbyl, 2-hydroxyetyl, 2-hydroxypropyl, alebo ich zmes,  $\text{R}^2$  je  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{31}$  hydrokarbyl, a Z je polyhydroxyhydrokarbyl majúci lineárny hydrokarbylový reťazec s najmenej 3 hydroxylovými skupinami priamo pripojenými k uvedenému reťazcu, s výhodou  $\text{C}_{11}$ - $\text{C}_{17}$  N-metylglukamidu,  $\text{C}_{11}$ - $\text{C}_{17}$  N-metylmaltamidu, alebo zmesí uvedeného glukamidu a maltamínu alebo jeho akoxylovaného derivátu, a ďalej vyznačujúci sa tým, že uvedené dispergačné činidlo sa volí zo skupiny pozostávajúcej z polykryboxylátových a polyetylénglykolových polymérov, a ich zmesí.

13. Spôsob podľa nároku 12 vyznačujúci sa tým, že uvedená časť Z v uvedenom amide polyhydroxy-mastnej kyseliny je odvodená od miešaných monosacharidov, disacharidov a polysacharidov dostupných z rastlinných zdrojov.

14. Spôsob podľa nároku 12 vyznačujúci sa tým, že uvedená časť  $\text{R}^2$  v uvedenom amide polyhydroxy-mastnej kyseliny je  $\text{C}_{15}$ - $\text{C}_{17}$  alkyl, alkenyl alebo ich zmes.