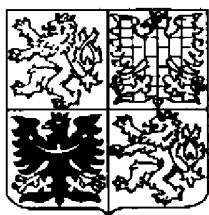


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 14.04.92
(32) 14.04.92, 22.04.91
(31) 92US/9203046, 91/689406
(33) WO, US
(40) 13.04.94

(21) 2249-93

(13) A3

5(51)

C 11 D 1/835

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

(72) Hartman Frederick Anthony, Cincinnati, Ohio, US;
Brown Donald Ray, Cincinnati, Ohio, US;
Rusche John Robert, Cincinnati, Ohio, US;
Taylor Lucille Florence, West Chester, Ohio, US;

(54) **Granulované textilní zvláčňovací směsi
vytvářející emulzní koncentráty**

(57) Směsi se skládají z homogenních částic obsahujících A. 20 až 95 % neiontového textilního zvláčňovacího materiálu, B. 5 až 50 % materiálu, který je kationtový za podmínek použití při zředěných koncentracích směsí, přičemž kationtový materiál obsahuje jeden dlouhý alkylový řetězec o 12 až 30 atomech uhlíku, a popřípadě C. do 65 % kompatibilního kationtového materiálu se dvěma dlouhými alkylovými řetězci. Střední průměr částic směsi je 50 až 1 000 mikron.

Granulované textilní zvláčňovací směsi vytvářející vodné emulzní koncentráty

Oblast techniky

PŘÍL.	URAD PRŮMYSLU VLASTNICTVÍ	05 XI 93	00510	11 62752	č.j.
-------	---------------------------------	----------	-------	----------	------

Vynález se týká textilních zvláčňovacích směsí a zejména granulovaných směsí, které snadno tvoří vodné emulze a/nebo disperze po přidání do vody.

Dosavadní stav techniky

Bylo dlouhou dobu pozorováno, že jisté chemické sloučeniny jsou schopné udělovat vláčnost textilním tkaninám. Tyto sloučeniny, jež jsou obecně známé jako "zvláčňovací činidla", "textilní zvláčňovadla" nebo "zvláčňovadla", se používaly jak v textilním průmyslu, tak i ženami v domácnosti při praní ke zvláčňování upravených tkanin, čímž se tkaniny stávají hladkými, poddajnými a načechranými na dotek. Kromě toho, že se tkaniny stávají vhodně vláčnými, vzniká při tom ještě další kladný účinek, a to, že se zmenšuje statická přilnavost tkanin a lze je snadněji žehlit.

Zvláčňovadla, která se obvykle používají ve směsích zamýšlených pro použití jednotlivými spotřebiteli, jsou kationtové povrchově aktivní sloučeniny, obvykle kvarterní amonné sloučeniny obsahující alespoň dva dlouhé alkylové řetězce, například, dimethylamoniumchlorid. Kladný náboj na zvláčňovací sloučenině podporuje její usazování na tkaninovém podkladu, jehož povrch se obvykle nabíjí záporně.

I když shora zmíněné kationtové sloučeniny jsou vysoce účinnými zvláčňovadly v máchacím roztoku, nelze je dodávat v granulované formě, která by se snadno dispergovala za vzniku koncentrovaných vodných emulzí/disperzí typu normálně používaného jednotlivým spotřebitelem. Granule obsahující kationtové sloučeniny s dlouhými alkylovými řetězci mají sklon vytvářet spíše vysoce viskozní/nedispergovatelné fáze než disperze, přidají-li se do vody. Předkládaný vynález poskytuje granulované zvláčňovací směsi, v nichž se používají neiontová zvláčňovadla. Tyto směsi umožňují vynikající usazování na povrchu tkanin ze zředěného vodného roztoku a lze je s překvapením používat

k vytváření vodných koncentrovaných emulzí/disperzí typu, který používají jednotliví spotřebitelé jednoduchým smícháním s vodou z vodovodu. Směsi se prodávají v granulované formě a používají spotřebitelem k vytváření typických vodných, kapalných textilních zvláčňovacích směsí přidávaných do máchací vody, obvykle typu popsaného v U.S. patentech č. 4 128 484, Barford a Benjamin, vyšlém 5. prosince 1978, a 4 126 562, Goffinet a Leclercq, vyšlém 21. listopadu 1978. Takové granulované směsi mají značné ekologické výhody ve srovnání s existujícími výrobky, protože granulované výrobky se mohou balit do lepenkových krabic, které jsou snadněji biodegradovatelné než sáčky z plastických hmot, které jsou mnohem pomaleji rozložitelné.

Dále jsou známe různé ethoxylované alkoholy, jež se používají v textilních mazacích směsích (viz U.S. pat. č. 3 773 463, Cohen et al., vyšlý 20. listopadu 1973).

Použití různých sorbitanových esterových sloučenin nebo derivátů k úpravě tkanin je známe (viz Atlas Powder Company Bulletin č. 9, "Industrial Emulsions with Atlas Surfactants", 1953; U.S. patenty č. 4 261 043, Eisen, vyšlý 8. února 1949; 2 665 443, Simon et al., vyšlý 12. ledna 1954; 3 652 419, Karg, vyšlý 28. března 1972 a 3 827 114, Crossfield, vyšlý 6. srpna 1974).

U.S. pat. č. 3 793 196, Okazaki a Miamura, vyšlý 19. února 1974, se týká zvláčňovací směsi v emulzní formě, v níž aktivními zvláčňovacími složkami jsou kvartérní amonná sůl a vyšší alkohol, a neiontové emulgační soustavy obsahující sorbitanový ester mastné kyseliny a polyoxyethylenalkylether, jichž se používá ke stabilizování a úpravě viskozity emulze.

U.S. pat. č. 2 735 790, Waitkus, vyšlý 21. února 1956, pojednává o poměrně komplexní čtyřsložkové soustavě obsahující neiontové estery a zvláštní druh kvarterní amonné sloučeniny. Soustava je vhodná pro zpracovávání polyakrylonitrilových vláken.

U.S. patenty č. 4 085 052, Murphy et al., vyšlý 18. dubna 1978, a 4 022 938, Zaki et al., vyšlý 10. května 1977, se týkají výrobků přidávaných do sušiček prádla. Výrobky bývají impregnované nebo jinak obsahují sorbitanové estery nebo směsi sorbitanových esterů s kationtovými sloučeninami.

U.S. pat. č. 4 395 342, Strauss, vyšlý 26. července

1983, pojednává o tuhých tkaninových zvláčňovacích směsích přidávaných do máchacího cyklu při praní.

Podstata vynálezu

Tento vynález se zakládá na objevu, že jistá neiontová textilní zvláčňovadla, jako sorbitanové estery, jsou-li homogenně spojené s jistými kationtovými povrchově účinnými sloučeninami, jež obsahují jednotlivé dlouhé alkylové řetězce, ve formě částic, např. granulí, mohou se přidávat do vody jednotlivými spotřebiteli k vytváření účinné vodné emulze/disperze ke zvláčňování tkanin. Takové homogenní granule obsahující vhodné neiontové zvláčňovadlo a vhodnou kationtovou sloučeninu se mohou snadno emulgovat/dispergovat společně, smíchají-li se s vodou. Např. takové směsi se mohou sestavovat tak, aby byly dispergovatelné ve vodě o teplotě do asi 80 °C asi během třiceti minut za vzniku koncentrované disperze, jak se zde uvádí dále. Jejich velikost částic nebývá větší než asi 10 mikron.

Ačkoliv se granule mohou přidávat přímo, např. do máchací vody k vytvoření zředěné upravovací lázně pro tkaniny, jsou směsi mnohem účinnější, používá-li se na výrobky vodný koncentrát. Při nižších teplotách vody může trvat až 15 minut než se vytvoří požadovaná zředěná emulze/disperze s malou velikostí částic. Tato doba je obvykle delší než máchací cyklus v obyčejné automatické pračce.

Velikost částic (průměr) granulí má být asi 50 až 1000 mikron, s výhodou asi 50 až 400 mikron, aby snadno vytvářely vodný koncentrát. Ve vodných koncentrátech, jejichž částice mají vhodné rozdělení kladného náboje na jejich vnějším povrchu umožňující dobré usazování na tkaninách, se vytvářejí velmi malé emulzní/disperzní částice.

Podle vynálezu se získává zvláčňovací směs ve formě granulí, které po přidání do vody vytvářejí vlastně vodnou koncentrovanou emulzi/disperzi. Částice disperzní fáze se vyznačují především průměrnou velikostí částic alespoň asi 5 mikron v průměru. Granule se skládají s výhodou hlavně z alespoň asi 25 % neiontového tkaninového zvláčňovadla, kterým je s výhodou částečný ester mastné kyseliny s polyhydričným

alkoholem nebo jeho anhydridem obsahujícími 2 až asi 12 atomů uhlíku a alespoň 5 % kationtové povrchově účinné látky s 1 dlouhým alkylovým řetězcem.

Velmi výhodná provedení vynálezu představuje kationtová povrchově aktivní látka s jedním dlouhým alkylovým řetězcem. Patří sem kvarterní amonná sůl s alkylovým řetězcem asi 12 až 22 atomů uhlíku. Některá výhodná provedení mohou navíc obsahovat kationtovou látku se dvěma C_{12-30} alkylovými řetězci.

Směs podle vynálezu obsahuje složky, které budou podrobněji popsány dále. Všechny procentové údaje, poměry a díly jsou míněné hmotnostně, není-li udáno jinak.

Hlavním zvláčňovacím činidlem podle tohoto vynálezu je neiontová textilní zvláčňovací látka. Takové látky mívají HLB asi 2 až 9, obvykleji asi 3 až 7, protože se snadněji dispergují buď samotné nebo ve spojení s jinými látkami, jak je uvedeno dále u kationtového povrchově aktivního činidla obsahujícího jeden dlouhý alkylový řetězec. Dispergovatelnost se může zlepšit použitím většího množství kationtové povrchově účinné látky s jedním dlouhým alkylovým řetězcem, směsí s jinými materiály, jak bude uvedeno dále, použitím horčejší vody a/nebo vydatnějším mícháním. Vybírané materiály mají být obecně poměrně krystalické, tající při vyšší teplotě (např. $> -50^{\circ}\text{C}$) a poměrně nerozpustné ve vodě.

Vhodnými neiontovými zvláčňovadly jsou částečné estery mastných kyselin s polyhydrickými alkoholy nebo jejich anhydridy obsahujícími 2 až asi 18, s výhodou 2 až asi 8, atomů uhlíku, přičemž každý zbytek mastné kyseliny obsahuje asi 12 až 30, s výhodou asi 16 až 20, atomů uhlíku. Typicky obsahují taková zvláčňovadla asi 1 až 3, s výhodou 2 skupiny mastné kyseliny v molekule.

Polyhydrickou alkoholovou částí esteru může být ethylenglykol, glycerín, poly(např. di-, tri-, tetra-, penta- a/nebo hexa-)glycerín, xylit, sacharoza, erythrit, pentaerythrit, sorbit nebo sorbitan. Zvlášť výhodné jsou sorbitanové estery.

Mastně kyselinová část esteru se normálně odvozuje od mastných kyselin obsahujících asi 12 až 30, s výhodou asi 16 až 20, atomů uhlíku. Typickými příklady takových mastných kyselin jsou kyselina laurová, myristová, palmitová, stearová a behenová.

Nejvýhodnějšími skupinami zvláčňovacích činidel pro použití podle vynálezu jsou sorbitanové estery, které jsou esterifikovanými dehydratovanými produkty sorbitu, a glycerínové estery.

Sorbit, který se typicky připravuje katalytickou hydrogenací glukózy, se může dehydratovat velmi dobře známým způsobem za vzniku směsí 1,4- a 1,5-sorbitových anhydridů a malých množství isosorbidů. (Viz U.S. pat. č. 2 322 821, Brown, vyšlý 29. června 1943).

O předchozím typu komplexních směsí anhydridů sorbitolu se zde pojednává společně jako o "sorbitanu". Ukazuje se, že tato "sorbitanová" směs obsahuje také něco volného necyklizovaného sorbitu.

Výhodná sorbitanová zvláčňovací činidla zde používaného typu se mohou připravovat esterifikací "sorbitanové" směsi mastnou acylovou skupinou obvyklým způsobem, např. reakcí s mastnou kyselinou nebo jejím halogenidem. Esterifikační reakce může nastát na kterékoliv z přístupných hydroxylových skupin a lze připravovat různé mono-, di-, atd., estery. Výsledkem takových reakcí bývají ve skutečnosti směsi povětšinou mono-, di-, tri-, atd., esterů. Stechiometrické poměry reakčních složek (reaktantů) lze jednoduše upravovat, aby se upřednostnil požadovaný reakční produkt.

Při komerční výrobě sorbitanesterových materiálů se etherifikace a esterifikace obvykle uskutečňují ve stejném procesním stupni reakcí sorbitu přímo s mastnými kyselinami. Takový způsob sorbitanesterové přípravy se popisuje podrobněji v MacDonald: Emulsifiers, Processing and Quality Control, Journal of the American Oil Chemists' Society, sv. 45, říjen 1968.

Podrobnosti, včetně vzorců výhodných sorbitanových esterů lze najít v U.S. pat. č. 4 128 484.

Jisté deriváty zde uváděných výhodných sorbitanových esterů, zejména jejich "nižší" ethoxyláty (např. mono-, di- a triestery, v nichž jedna nebo více z nenasyčených hydroxylových skupin obsahuje 1 až asi 20 oxyethylenových zbytků [Tweens[®]]), jsou rovněž užitečné ve směsi podle tohoto vynálezu. Pro účely tohoto vynálezu zahrnuje proto termín "sorbitanový ester" takovéto deriváty.

Pro účely vynálezu je vhodné, aby v esterové směsi bylo

značné množství di- a tri- sorbitanových esterů. Přednost se dává směsím esterů obsahujícím 20 až 50 % monoesteru, 25 až 50 % diesteru a 10 až 35 % tri- a tetraesteru.

Komerčně jako sorbitanmonoester (např. monostearát) prodáváný materiál obsahuje ve skutečnosti značná množství di- a triesterů a obvyklá analýza sorbitanmonostearátu ukazuje, že obsahuje asi 27 % mono-, 32 % di- a 30 % tri- a tetraesterů. Komerční sorbitanmonostearát je proto výhodným materiálem. Užitečné jsou směsi sorbitansteearátu a sorbitanpalmitátu, v hmotnostním poměru stearát/palmitát 10:1 až 1:10, s 1,5-sorbitanestery. Vhodné jsou zde 1,4- a 1,5-sorbitanestery.

Jinými vhodnými alkylsorbitanovými estery pro použití ve zde uváděných zvláčňovacích směsích jsou sorbitanmonolaurát, sorbitanmonomyristát, sorbitanmonopalmitát, sorbitanmonobehenát, sorbitanmonooleát, sorbitandilaurát, sorbitandimyristát, sorbitandipalmitát, sorbitandistearát, sorbitandibehenát, sorbitandioleát a jejich směsi a směsné lojové alkylové sorbitanmono- a diestery. Takové směsi se snadno připravují reakcí shora uvedených hydroxy-substituovaných sorbitanů, zejména 1,4- a 1,5-sorbitanů, s odpovídající kyselinou nebo jejím chloridem v jednoduché esterifikační reakci. Ukázalo se ovšem, že komerční materiály připravované tímto způsobem obsahují směsi, které obsahují zpravidla menší podíly necyklizovaného sorbitu, mastných kyselin, polymerů, isosorbidových struktur apod. U tohoto vynálezu je vhodné, aby takové nečistoty byly přítomné v pokud možno co nejmenším množství.

Výhodné zde používané sorbitanové estery mohou obsahovat do 15 % hmotnostních esterů C_{20-26} a vyšších mastných kyselin, jakož i malá množství C_8 a nižších mastných esterů.

Glycerínové estery, zejména glycerínové mono- a/nebo diestery, jsou zde rovněž vhodné. Takové estery se mohou připravovat z přírodně se vyskytujícími triglyceridy normální extrakcí, čištěním a/nebo vnitřní esterifikací nebo esterifikací jak bylo uvedeno pro sorbitanové estery. Částečné estery glycerínu se mohou také ethoxylovat na použitelné deriváty, které jsou zahrnuté v termínu "glycerínové estery".

Mezi vhodné glycerínové estery patří monoestery s kyselinou stearovou, olejovou, palmitovou, laurovou, isostearovou, myristovou a/nebo behenovou a diestery kyseliny stearové,

olejové, palmitové, laurové, isostearové, behenové a/nebo myristové. Rozumí se samo sebou, že typický monoester obsahuje malé množství mono- a triesteru apod.

Účinnost např. glycerínových monoesterů se zlepší přidáním kationtového materiálu se dvěma dlouhými řetězci, jak bude uvedeno dále.

Mezi "glycerínové estery" také patří polyglycerínové, např. di-, tri-, tetra-, penta- a/nebo hexaglycerínové estery. Polyglycerínové polyoly se tvoří kondenzací glycerínu a epichlorhydrinu, aby se glycerínové zbytky spojily navzájem etherovými vazbami. Přednost se dává mono- a/nebo diesterům polyglycerínových polyolů, přičemž mastné acylové skupiny bývají obvykle stejné jako u shora popsaných sorbitanových a glycerínových esterů.

Ještě jiná požadovaná "neiontová" zvláčňovadla jsou iontovými páry aniontových detergentních povrchově aktivních látek a mastných aminů nebo amonných derivátů těchto aminů, např. popisované v U.S. pat. č. 4 756 850, Nayar, vyšlém 12. července 1988. Tyto iontové páry působí jako neiontové materiály, protože se ve vodě nesnadno ionizují. Obsahují typicky alespoň asi dvě dlouhé hydrofobní skupiny (řetězce).

Obecně vznikají zde užitečné iontové páry reakcí aminové a/nebo kvarterní amoniové soli, která obsahuje alespoň jeden a výhodněji dva dlouhé hydrofobní řetězce (C_{12-30} , výhodně C_{11-20}), s aniontovou detergentní povrchově aktivní látkou typu popsaného ve zmíněném U.S. pat. č. 4 756 850, zejména ve sloupci 3, řádky 29 až 47. Vhodné metody pro uskutečňování takové reakce jsou rovněž popsány v posléze zmíněném patentu ve sloupci 3, řádky 48 až 65.

Žádoucí jsou také ekvivalentní iontové páry vznikající použitím C_{12-30} mastných kyselin. Příklady takových látek jsou známy, že se jedná o dobrá textilní zvláčňovadla, jak se popisuje v U.S. pat. č. 4 237 155 Kardouche, vyšlém 2. prosince 1980.

Iontové páry jsou velmi žádanými neiontovými materiály pro textilní zvláčňovadla, protože se snadno dispergují, je u nich výborný rozptyl náboje a jsou krystalické, čímž se zlepšuje tekutost částic a kompatibilita při balení.

Mezi jiné částečné estery mastných kyselin, jichž lze používat v tomto vynálezu, patří ethylenglykoldistearát, propylenglykoldistearát, xylylmonopalmitan, pentaerythritmonostearan, monostearan sacharozy, distearan sacharozy a glycerinmonostearan. Jako u sorbitanových esterů obsahují komerčně dosažitelné monoestery obvykle značná množství di- a triesterů.

K dalším ještě vhodným neiontovým textilním zvláčňovacím materiálům lze počítat dlouhořetězcové mastné alkoholy a/nebo kyseliny a jejich estery obsahující asi 16 až 30, s výhodou asi 18 až 22, atomů uhlíku, estery těchto sloučenin s nižšími (C_{1-4}) mastnými alkoholy nebo mastnými kyselinami a nižší (C_{1-4}) alkoxylační (C_{1-4}) produkty takových látek.

Tyto ostatní částečné estery mastných kyselin, mastné alkoholy a/nebo kyseliny a/nebo jejich estery a alkoxylované alkoholy a sorbitanové estery nevytvářející optimální emulze/disperze mohou se vylepšit přidáním jiných kationtových materiálů se dvěma dlouhými řetězci, jak bude uvedeno dále, nebo jiných neiontových zvláčňovacích materiálů, aby se dosáhlo lepších výsledků.

Shora popisované neiontové sloučeniny se správně označují jako "zvláčňovací činidla", protože, použijí-li se tyto sloučeniny správně na tkaniny, dodávají jí vláčnost a hladkost. Avšak v případě potřeby aplikovat takové sloučeniny ze zředěného vodného máchacího roztoku na tkaniny, vyžadují uvedené sloučeniny přidání kationtového materiálu. Dobrého usazování uvedených sloučenin se dosahuje jejich kombinací s některými kationtovými povrchově aktivními látkami, o nichž bude podrobněji pojednáno dále. Materiály na bázi částečných esterů mastných kyselin jsou výhodné pro jejich biodegradovatelnost a schopnost upravovat HLB neiontového materiálu mnoha způsoby, např. měněním distribuce délek řetězců mastných kyselin, stupně nasycenosti, atd., což je další možnost při přípravě směsí. Množství neiontového zvláčňovadla v granulích bývá asi 20 až 95 %, výhodně asi 50 až 85 % a výhodněji asi 60 až 80 %.

Základními kationtovými povrchově aktivními látkami s jedním dlouhým alkylovým řetězcem, jež jsou vhodné pro tento vynález, jsou především kvarterní amonné soli obecného vzorce $R_1R_2R_3R_4N^+X^-$ a odpovídající nekvaternizované aminy s jedním dlouhým alkylovým řetězcem, přičemž skupiny R_1 , R_2 ,

R_3 , R_4 značí např. alkyl nebo substituovaný (např. hydroxyskupinou) alkyl a X je anion, například chlorid, bromid, metylsírán atd.

Dlouhý řetězec obsahuje typicky asi 12 až 30, s výhodou asi 16 až 22, atomů uhlíku a může být přerušný jednou nebo několika esterovými, amidovými, etherovými, aminovými, atd., spojovacími skupinami, jež mohou být žádoucí pro zvětšení hydrofilnosti, biodegradovatelnosti, atd. Vhodné biodegradovatelné kationtové povrchově účinné látky s jedním dlouhým alkylovým řetězcem, které obsahují esterovou vazbu v dlouhém řetězci, jsou popsány v U.S. pat. č. 4 840 738, Hardy a Walley, vyšlém 20. června 1989.

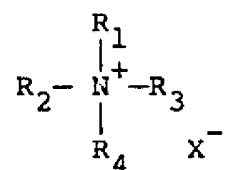
Použijí-li se aminy, přidává se kyselina (s výhodou minerální nebo polykarboxylová kyselina), aby se ve směsích udržel protonovaný amin, a s výhodou během máchání může se směs pufrovat (pH na asi 2 až 5, výhodně asi 2 až 3) k zachování vhodné, účinné hustoty náboje ve vodném kapalném koncentrovaném výrobku a v dalším zředění, např. po přidání do máchacího cyklu při praní.

Mohou se používat jiné kationtové materiály s kruhovou skladbou, jako je alkylimidazolin, imidazolinium, pyridin a pyridinové soli s jedním C_{12-30} alkylovým řetězcem. Ke stabilizování např. imidazolinových kruhových struktur se požaduje velmi nízké pH.

Předpokládá se, že hlavní funkcí kationtové povrchově účinné látky je podporovat usazování zvláčňovačů a není tudíž podstatné, aby samotná kationtová povrchově aktivní látka měla výrazné zvláčňovací vlastnosti, ačkoliv i tak tomu může být. Je však důležité, aby alespoň část kationtové složky směsi obsahovala povrchově aktivní látku mající pouze jeden dlouhý alkylový řetězec, protože takové sloučeniny mají, jak se předpokládá, větší rozpustnost ve vodě a proto mohou účinněji napomáhat vhodnému rozdělení kladného náboje a stupni hydratace na povrchu emulgovaných/dispergovaných neiontových zvláčňovacích částic.

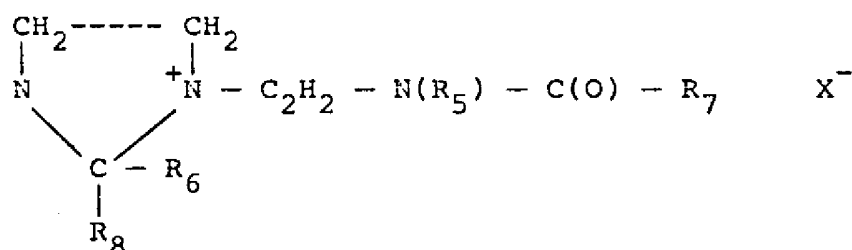
Je tudíž podstatné, aby alespoň část kationtové povrchově účinné látky měla jednu C_{12-22} , výhodně C_{14-18} , alkylovou skupinu.

Výhodnými kationtovými povrchově účinnými činidly jsou kvarterní amonné soli obecného vzorce



vněmž skupina R_1 je C_{12-22} , s výhodou C_{16-18} , mastná alkylová skupina nebo odpovídající skupina přerušená esterovou vazbou, např. mastný kyselinový ester cholinu, a skupiny R_2 , R_3 a R_4 značí jednotlivě C_{1-4} alkyl, s výhodou methyl, a X má shora uvedený význam.

Alkylimidazoliniové soli vhodné pro tento vynález mají kationty obecného vzorce



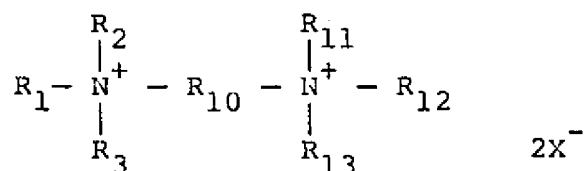
ve kterém R_5 je vodík nebo C_{1-4} alkylový radikál, R_6 je C_{1-4} alkylový radikál, R_7 je C_{8-25} alkylový radikál a R_8 je buď C_{1-4} nebo C_{8-25} alkylový radikál (podle toho, zda sloučenina má kationtový jeden dlouhý alkylový řetězec nebo dva dlouhé alkylové řetězce kationy, jak se uvádí dále).

Alkylpyridiniové soli vhodné pro tento vynález mají kationty obecného vzorce



v němž R_9 je C_{12-20} alkylový radikál. Typickou látkou tohoto druhu je cetylpyridiniumchlorid.

Rovněž vhodné pro tento vynález jsou di- nebo polykationtové látky, např. dikvarterní amonné soli, shora uvedeného obecného vzorce, jejichž podrobnější obecný vzorec je



ve kterém R_1 je C_{12-20} mastný alkyl, s výhodou C_{16-18} alkyl, skupiny R_2 a R_3 značí jednotlivě C_{1-4} alkyl, s výhodou methyl, a R_4 je skupina R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} , N^+ , X^- , kde R_{10} je C_{2-8} , s výhodou C_{3-4} alkylen, R_{11} , R_{12} a R_{13} značí jednotlivě C_{1-4} alkyl, s výhodou methyl, a X je anion, například halogenid. Jiné polykationtové materiály jsou popsány v U.S. pat. č. 4 022 938.

Tyto polykationtové, např. dikvarterní amonné, soli mohou za jistých okolností přispívat dodatečným kladným nábojem na povrchu emulzních/disperzních částic, čímž se zlepšuje usazování.

Obvyklá zvláčňovadla na bázi kvarterního amonia, která mají vzorce podobné vzorcům kationtových povrchově aktivních látek s jedním dlouhým alkylovým řetězcem, avšak obsahují dvě C_{12-20} mastné alkylové skupiny, působí v jistém rozsahu stejně jako základní sloučeniny s jedním dlouhým alkylovým řetězcem. Při tomto vynálezu se však taková zvláčňovadla používají pouze ve spojení s hlavními kationtovými povrchově účinnými látkami s jedním dlouhým alkylovým řetězcem.

Mnohdy je výhodné používat tříložkovou směs obsahující neiontové zvláčňovadlo, kationtovou povrchově účinnou látku s jedním dlouhým alkylovým řetězcem, jako je ester mastné kyseliny s cholinem, cetyltrimethylamoniumbromid, atd., a kationtové zvláčňovadlo se dvěma dlouhými alkylovými řetězci, jako je dilojový dimethylamoniumchlorid nebo sůl dilojového methylaminu. Dodatečné kationtové zvláčňovadlo, jakož i dosažení dodatečné zvláčňovací účinnosti a jejího zlepšení u neiontových zvláčňovadel, které neprojevují optimální účinnost, působí rovněž jako zásobník dalšího kladného náboje. Proto některá aniontová povrchově účinná látka, která se z obvyklého pracovního postupu převede do máchacího roztoku, se účinně neutralizuje a nesnižuje rozdělení kladného náboje na povrchu emulgovaných částic neiontového zvláčňovadla. Kationtové zvláčňovadlo se dvěma dlouhými alkylovými řetězci také zlepšuje účinnost, rychlost tvorby disperze/suspenze a koncentraci, již lze dosahovat v dispergovaných směsích.

Ze známých účelů lze k popisovaným směsím přidávat ve vhodných množstvích pomocné látky. Patří sem emulgátory, parfémy, ochranné látky, germicidy, modifikátory viskozity, barviva, prostředky k oživení barev, fungicidy, stabilizátory,

zjasňovače a opacitní činidla. Používají-li se tyto pomocné látky, přidávají se v obvyklých jejich malých množstvích (např. asi 0,5 až 5 % hmotnostně). Předmětné směsi nesmějí samozřejmě obsahovat velká množství kteréhokoliv materiálu (např. aniontových látek), který chemicky ruší působení hlavních složek směsi.

Směsi podle vynálezu jsou ve formě granulí a částice musí obsahovat alespoň 20 % neiontového zvláčňovačla a alespoň 5 % kationtové povrchově aktivní látky. Množství neiontového zvláčňovačla bývá asi 20 až 95 %, výhodně asi 50 až 85 % a výhodněji asi 60 až 80 %. Množství hlavní kationtové povrchově aktivní látky s jedním dlouhým alkylovým řetězcem bývá typicky asi 5 až 50 %, výhodně asi 10 až 35 % a výhodněji asi 15 až 30 %. Poměr neiontového zvláčňovačla k povrchově aktivní látce s jedním dlouhým alkylovým řetězcem bývá obvykle asi 12:1 až 1:1, výhodně asi 9:1 až 2:1 a výhodněji asi 5:1 až 2:1.

Emulgované/dispergované částice vznikající po přidání granulí do vody za vzniku vodných koncentrátů musí mít také průměrnou velikost částic menší než asi 10 mikron, s výhodou menší než asi 2 mikron a výhodněji asi 0,25 až 1 mikron, aby se dosáhlo účinného usazování na tkaniny. Termín "průměrná velikost částic" v kontextu s tímto popisem znamená číslo průměrné velikosti částic, tj. více než 50 % částic má průměr menší než specifikovaná velikost. Při velmi výhodných provedeních vynálezu obsahují v podstatě všechny (tj. alespoň asi 80 %) granule shora uvedené dvě složky, totiž (a) neiontové zvláčňovačlo a (b) jedno nebo několik kationtových povrchově aktivních látek s jedním dlouhým alkylovým řetězcem. Je však možné přidávat do granulí jiné nerušící složky, například jiná neiontová zvláčňovačla a/nebo kationtové látky se dvěma dlouhými alkylovými řetězci, pokud HLB neiontové zvláčňovací směsi je v požadovaných mezích a zachovává se celková dispergovatelnost. Takové ostatní složky mohou tvořit podstatnou část disperzní fáze po přidání hlavních složek, o nichž byla zmínka shora, do vody.

Dva typy zvláčňovacích směsí jsou zvlášť výhodné podle tohoto vynálezu. Bude o nich pojednání zvlášť dále.

První typ má v podstatě dvousložkovou sestavu, v níž je asi 50 až 95 %, s výhodou asi 65 až 80 %, neiontového zvláčňovačla, především sorbitanového esteru, spojeno s asi

5 až 50, výhodně asi 20 až 35 %, kationtové povrchově účinné látky s jedním dlouhým alkylovým řetězcem, s výhodou obecného vzorce $R_1R_2R_3R_4N^+X^-$, v němž R_1 je C_{12-30} alkyl obsahující popřípadě esterovou nebo amidovou vazbu, R_2 , R_3 a R_4 značí jednotlivě vodík, C_{1-4} alkyl nebo hydroxyalkyl, s výhodou methyl, a X je anion, s výhodou chlorid, bromid nebo methylsíran.

Směsi shora uvedeného typu poskytují velmi účinné zvláčňovací směsi s poměrně nízkými hladinami kationtových povrchově účinných látek, a proto jsou tyto směsi zvláště výhodné.

U druhého typu výhodných směsí se používá tříložková disperzní fáze zahrnující neiontové zvláčňovadlo, s výhodou sorbitanový ester, kationtovou povrchově aktivní látku s jedním dlouhým řetězcem a kationtovou povrchově aktivní látku se dvěma dlouhými alkylovými řetězci. Výhodnými kationtovými povrchově účinnými látkami s jedním dlouhým alkylovým řetězcem jsou cholin, estery mastných alkoholů obsahujících asi 10 až 22, s výhodou asi 12 až 18, atomů uhlíku; C_{12-22} (výhodně C_{16-18}) alkyltrimethylamoniumchloridy, bromidy, methylsírany, atd. Výhodnými kationtovými povrchově účinnými látkami se dvěma dlouhými alkylovými řetězci jsou Varisoft[®] 110, 222, 445 a 475; Adogen[®] 442 a 470; dilojový alkylmethylamin; a (bis- C_{16-18} alkylkarboxymethyl)methylamin. Výhodné směsi tohoto typu obsahují asi 20 až 80 %, s výhodou asi 50 až 75 %, neiontové látky; asi 5 až 30 %, s výhodou asi 15 až 25 %, kationtové látky s jedním dlouhým řetězcem; a asi 10 až 65 %, s výhodou asi 15 až 40 %, kationtové povrchově účinné látky se dvěma dlouhými alkylovými řetězci.

V případě tříložkové směsi je výhodnější při tvorbě granulí předem přimíchat neiontové zvláčňovadlo a více rozpustnou (tj. s jedním alkylovým řetězcem) kationtovou sloučeninu před mícháním v tavenině přidávané kationtové sloučeniny se dvěma alkyly. Tímto postupem se získávají granule, které vytvářejí vodnou emulzi s částicemi o průměrné velikosti menší než 4 mikron, přičemž částice jsou na jejich povrchu kladně nabitě. Podle jednotlivé volby neiontového zvláčňovadla a kationtové povrchově účinné látky může se stát, že v některých případech bude zapotřebí přidat jiné emulgační součásti (např. běžné neiontové látky na podkladě ethoxylovaného alkoholu) nebo použít účinnějších prostředků pro dispergování a emulgování

částic (např. mísidlo).

Granule lze vytvářet připravením taveniny, jejím převedením do tuhého stavu ochlazením a potom mletím a prosíváním na požadovanou velikost. Je velmi výhodné, mají-li částice granulí průměr asi 50 až 1 000, s výhodou asi 50 až 400, výhodněji asi 50 až 100, mikron. Granule mohou tvořit menší nebo větší částice, avšak výhodně asi 85 až 95 %, výhodněji asi 95 až 100 % z nich je v udaném rozsahu velikosti. Menší a větší částice po přidání do vody nevytvářejí optimální emulze/disperze.

K přípravě granulí lze používat jiné postupy včetně rozstřiku za chlazení.

Tekutost granulí lze zlepšovat, působí-li se na povrch granulí prostředky zlepšujícími tok, jako je hlinka, kysličník křemičitý nebo částice xeolitu, ve vodě rozpustné anorganické soli, škrob, atd.

Granulované směsi shora uvedených typů se používají jednoduchým způsobem vmícháním složek do vody v koncentraci asi 2 až 30 %, s výhodou asi 5 až 15 %, při teplotě vody asi 20 až 80 °C, s výhodou asi 25 až 45 °C. Je výhodné použít míchání po dobu asi 1 až 30 minut, s výhodou asi 1 až 5 minut.

Směsi se vhodně balí do lepenkových krabic, může však být vhodné doplnit krabice laminátovou vrstvou proti kapalině/páře nebo používat sáčky z plastické hmoty.

Granule obsahující zvláčňovadla tvoří normálně snadno pravé koncentrované emulze/disperze s plynulovou vodní fází po přidání do vody. Teplota vody se může pohybovat mezi asi 20 až 80 °C, s výhodou asi 15 až 45 °C. Výsledná disperzní fáze může být zcela nebo částečně tuhá, takže konečná vodná kapalná koncentrovaná směs může existovat jako disperze, která není pravou kapalnou/kapalnou emulzí. Termínem "disperze" se míní kapalná/kapalná fáze nebo tuhá/kapalná fáze disperzí a/nebo emulzí.

Při normálním použití v podobě vodných kapalných koncentrovaných směsí přidávaných do máchání obsahuje disperzní fáze vytvářená granulemi asi 2 až 30 %, s výhodou asi 5 až asi 15 %, vodné směsi. Výsledné vodné směsi podle vynálezu se naopak používají v koncentracích asi 0,05 až 0,5 %, výhodně asi 0,1 až 0,5 %, v máchacím cyklu pračky, čímž se dosahuje účinné koncentrace aktivního zvláčňovadla asi 50 až 1 000,

s výhodou asi 100 až 500, ppm.

Všechné procentové údaje, poměry a díly, jak se zde uvádějí, jsou hmotnostní, není-li uvedeno jinak. Všechny číselné hodnoty rozsahů, poměrů a mezí, atd., jak se zde uvádějí, je nutno chápat jako přibližné, není-li udáno jinak.

V následujících příkladech jsou textilní zvláčňovací směsi podle vynálezu blíže objasňované, jakož i výhody plynoucí z používání těchto směsí.

Příklady provedení vynálezu

Příklady	1	2	3	4	5
	(hmot. % tuhé směsi)				
Cetyltrimethylamonium-					
bromid (CTAB)	22,9	-	-	-	-
Lauroylcholinchlorid (LCC)	-	17	-	25	-
Myristoylcholinchlorid (MCC)	-	-	17	-	-
Cetylpyridiniumchlorid	-	-	-	-	25
Sorbitanmonostearát (SMS)	68,2	-	-	-	75
Glycerínmonostearát (GMS)	-	-	50	56	-
Disteáráť sacharozy (SuDS)	-	50	-	-	-
Triglyceríndisteáráť (TGDS)	-	-	-	19	-
Lojový dialkylmethylamin	-	33	33	-	-
Parfém	3,3				
Porovitý kysličník křemi-					
čitý	5,7				

Příklad 1

Roztavením SMS (82,5 g) a přimícháním k tomu CTAB (27,5 g) se získá homogenní směs cetyltrimethylamoniumbromidu (CTAB) a sorbitanmonostearátu (SMS). Z této "společné taveniny" se tuhý zvláčňovací výrobek připravuje jednou z těchto dvou metod: (a) kryogenním mletím (-78°C) za vzniku jemného prášku, nebo (b) prilováním (prilling) za vzniku 50 až 500, μm částic.

Při kryogenním mletí se mletá směs zmrazí v kapalném dusíku a mele v míchačce Waring na jemný prášek. Prášek se umístí do sušárny a nechá zahřát na teplotu místnosti, čímž se získá jemný, volně tekoucí prášek (granule).

Při prilování padá roztavená směs (-88°C) pod sklonem $-3,8$ cm rychlostí asi 65 g/min. na zahříváný (-150°C) otáčející se ($-2\ 000$ ot/min) kotouč. Roztavený materiál se s kotouče odtahuje a chladí vzduchem (protože vyzařuje navenek), čímž vznikají téměř kulové granulové částice (50 až $500\ \mu\text{m}$).

Tuhé částice se dispergují v teplé vodě (40°C , 890 g) a intenzivně třepou přibližně 1 minutu, čímž vzniká obvyklý kapalný textilní zvláčňovací výrobek. Po ochlazení zůstává vodný výrobek v homogenním emulgovaném nebo dispergovaném stavu. Přidáním kapalného výrobku do máchacího cyklu pracího postupu se dosahuje znamenitého zvláčnění, substantivity a antistatických charakteristik.

Tuhé účinné složky zvláčňovadla se také znovu vytvářejí v chladnější vodě (např. 20°C) intenzivním mícháním a ponecháním po dostatečnou dobu (3 až 4 hodiny) dispergovat. Takto připravované kapalně výrobky poskytují zvláčnění, substantivitu a antistatickou úpravu, jež jsou srovnatelné s výrobky připravovanými s teplou vodou.

Kompletní parfémovaný tuhý zvláčňovací výrobek podle příkladu 1 se připravuje smícháním předem připraveného "parfémovaného kysličníku křemičitého", popsaného níže, se shora uvedenými tuhými zvláčňovacími aktivními složkami. Parfém se nanáší na porovitý kysličník křemičitý, který se potom smíchá s práškovými (nebo prilovanými) aktivními složkami zvláčňovadla. ("Parfémovaný kysličník křemičitý" se nejprve připraví vmícháním $2,1$ dílů porovitého kysličníku křemičitého do roztavené předsměsi obsahující 3 díly SMS, 1 díl CTAB a $1,2$ díly parfému.) Kompletní parfémovaný zvláčňovací výrobek (příklad 1) se znovu vytvoří ve vodě, jak bylo uvedeno shora pro neparfémovaný materiál.

Příklad 2

Do $36,3$ g roztaveného lojového dimethylaminu se přidá $13,1$ g citronové kyseliny a $3,1$ g citranu draselného, čímž se získá předsměs. Do této se přimíchá laurylcholinchlorid ($18,7$ g) a distearát sacharozy (55 g), čímž vznikne hustá hnědá pasta, která se kryogenně mele na jemný, volně tekutý prášek (50 až 500 mikron v průměru). Práškovitá zvláčňovací granulovaná směs se převede do teplé vody, jak je popsáno

v příkladu 1. Přidáním tohoto kapalného textilního zvláčňovacího výrobku do máchacího cyklu pracího postupu se dosahuje zvláčnění, statické kontroly a substantivity u tkanin.

Příklad 3

Postupuje se podle příkladu 2 a do 36,3 g roztaveného lojového dimethylaminu se vmíchá 13,1 g citronové kyseliny, 3,1 g citranu draselného, 18,7 g myristoylcholinu a 55 g GMS. Vznikne krémově bílá pasta, která se kryogenně mele na jemný, volně tekutý prášek (o průměru 50 až 500 mikron). Kapalná disperze tohoto výrobku se připravuje přidáním horké (60 °C, 890 g) vody k práškovým zvláčňovacím aktivním látkám a třepáním intenzivně po přibližně 1 minutu. Stupeň zvláčnění, statické kontroly a substantivity je srovnatelný s příkladem 2 nebo je ještě lepší.

Příklad 4

Do směsi obsahující 61,6 g GMS a 21,0 g triglyceríndistearátu se vmíchá 27,4 g lauroylcholinu. Směs se kryogenně mění, jak je popsáno v příkladu 1. Tuhý produkt se vsype do 890 g vody o 40 °C za vzniku kapalné disperze, která poskytuje znamenité zvláčnění a antistatickou ochranu tkaninám, přidá-li se do máchací vody při praní.

Příklad 5

Postupuje se podle příkladu 1 a připraví se homogenní směs cetylpyridiniumchloridu (27,5 g) a roztaveného SMS (82,5 g), která se kryogenně mele na jemný bílý prášek (o průměru 50 až 500 mikron). Tuhá zvláčňovací směs se snadno disperguje ve vodě (40 °C teplé). Získá se kapalné textilní zvláčňovadlo pro přidávání do máchací vody, kterým se dosahuje znamenitého zvláčnění, substantivity a statické úpravy prádla.

1. Částicová textilní zvláčňovací směs vytvářející jemně rozdělenou disperzi během třiceti minut po přidání do vody o teplotě do 80 °C za minimálního míchání, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se skládá z homogenních částic obsahujících

A. 20 až 95 %, s výhodou 20 až 80 %, neiontového textilního zvláčňovacího materiálu,

B. 5 až 50 %, s výhodou 5 až 30 %, materiálu, který je kationtový za podmínek použití při zředěných koncentracích směsi, přičemž kationtový materiál obsahuje jeden dlouhý alkylový řetězec o 12 až 30 atomech uhlíku, a popřípadě

C. do 65 %, s výhodou alespoň 10 %, kompatibilního kationtového materiálu se dvěma dlouhými alkylovými řetězci.

2. Směs podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že granulovaná směs má střední průměr částic 50 až 1 000 mikron, s výhodou 50 až 400 mikron.

3. Směs podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že kationtovým materiálem se dvěma dlouhými alkylovými řetězci je amin s dvěma dlouhými alkylovými řetězci o 12 až 20 atomech uhlíku a jeden krátký alkylový nebo hydroxyalkylový řetězec o 1 až 4 atomech uhlíku.

4. Směs podle některého z nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že neiontový textilní zvláčňovací materiál je vybrán ze skupiny zahrnující

A. ester mastné kyseliny s polyhydroxyalkoholem nebo jeho anhydridem, přičemž uvedený alkohol obsahuje 2 až 18 atomů uhlíku a mastná kyselina obsahuje 12 až 30 atomů uhlíku,

B. iontový pár aniontových povrchově aktivních látek a mastných aminů nebo jejich kvarterních amoniových derivátů, přičemž iontový pár je převážně neiontový a obsahuje alespoň dva dlouhé hydrofobní alkylové řetězce,

C. mastné alkoholy, mastné kyseliny nebo jejich nižší alkoxyláty nebo estery, v nichž mastný zbytek obsahuje 16 až 30 atomů uhlíku a

D. jejich směsi.

5. Směs podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že neiontovým textilním zvláčňovadlem je ester nebo částečný ester mastné kyseliny s polyhydroalkoholem nebo jeho anhydridem, v němž uvedený alkohol obsahuje 2 až 18 atomů uhlíku, s výhodou je to sorbitanový částečný ester, a mastná kyselina obsahuje 12 až 30, s výhodou 16 až 20, atomů uhlíku, přičemž na molekulu esteru připadá průměrně 1 až 3 zbytky mastné kyseliny.

6. Směs podle nároku 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že neiontovým textilním zvláčňovadlem je mono-, di- nebo tri- částečný ester mastné kyseliny s polyhydroxyalkoholem nebo jeho nahydridem, v němž uvedený alkohol obsahuje 2 až 12 atomů uhlíku, s výhodou je jím glycerínový částečný ester, a mastná kyselina obsahuje 12 až 30, s výhodou 16 až 20, atomů uhlíku.

7. Směs podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m , že neiontovým textilním zvláčňovadlem je ester mastné kyseliny s dihydroxyalkoholem, s výhodou ethylenglykolem, a mastná kyselina obsahuje 12 až 30, s výhodou 16 až 20, atomů uhlíku.

8. Směs podle některého z nároků 1 až 7 balená do krabice z materiálu obsahujícího lepenku.

9. Způsob přípravy vodné kapalně koncentrované textilní zvláčňovací směsi, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se do vody o teplotě 20 až 80 °C přidá 2 až 30 % směsi podle některého z nároků 1 až 7.

~~Zastupuje:~~