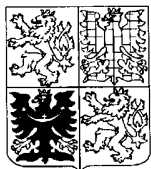


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **06.03.1998**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **07.03.1997 07.03.1997**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/039915 1997/040222**
(33) Země priority: **US US**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.08.2000**
(Věstník č. 8/2000)
(86) PCT číslo: **PCT/IB98/00300**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO98/39406**

(21) Číslo dokumentu:
1999 - 3153

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:
C 11 D 3/39
C 11 D 3/395

(71) Přihlašovatel:
THE PROCTER & GAMBLE COMPANY, Cincinnati,
OH, US;
THE UNIVERSITY OF KANSAS, Lawrence, KS, US;

(72) Původce:
Busch Daryle Hadley, Lawrence, KS, US;
Collinson Simon Robert, Fleetwood, GB;
Hubin Timothy Jay, Eudora, KS, US;
Labeque Regine, Bruxelles, BE;
Williams Barbara Kay, Cincinnati, OH, US;
Johnston James Pyott, Wemel, BE;
Kitko David Jonnathan, Cincinnati, OH, US;
Burckett-St. Laurent James Charles Theophile Roger,
Gideon Lane, OH, US;
Perkins Christopher Mark, Cincinnati, OH, US;

(74) Zástupce:
PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1, Praha 4,
14000;

(54) Název přihlášky vynálezu:
Bělící přípravky

(57) Anotace:
Prací nebo čistící přípravek obsahuje a) katalyticky účinné množství, výhodně až 99,9 % hmotnostních katalyzátorů bělidla na bázi přechodného kovu, což jest komplex přechodného kovu a zesíťovaného makropolycyklického ligandu; a b) nejméně 0,1 % hmotnostních přísad do pracího nebo čistícího přípravku, výhodně zahrnujícího bělidlo uvolňující kyslík.

Bělící přípravky

Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká detergentních přípravků a jejich přísad a způsobu jejich použití. Přípravky obsahují vybrané přechodné kovy jako je Mn, Fe nebo Cr s vybranými makropolycyklickými rigidními ligandy, výhodně zesíťovanými makropolycyklickými ligandy. Předkládaný vynález se konkrétně týká katalytické oxidace nečistot a skvrn, vyskytujících se na povrchu vláken, nádobí, kuchyňských pracovních pultů, umělého chrupu apod., působením předkládaných kovových katalyzátorů. Vynález se také týká inhibice přenosu barev u prádla a textilních tkanin. Předkládané přípravky obsahují přísady s katalyzátory zahrnující komplexy manganu, železa, chrómu a jiných vhodných přechodných kovů s vybranými zesíťovanými makropolycyklickými ligandy. Výhodné katalyzátory jsou komplexy přechodných kovů s ligandy jako jsou polyaza-makropolycykly, zejména některé aza-makrobicykly jako nesíťované deriváty cyklamů.

Dosavadní stav techniky

Škodlivý účinek manganu na textilní vlákna během bělení je znám již od 19. století. V 60. a 70. letech dvacátého století byly činěny pokusy začlenit jednoduché soli dvojmocného manganu do detergentů, ale žádný přípravek nedosáhl komerčního úspěchu. Nedávno bylo popsáno použití katalyzátorů obsahujících kovy a makrocyclické ligandy v bělících přípravcích. Výhodné katalyzátory jsou komplexy manganu s malými makrocykly, zejména sloučenin 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triaza-cyklononanu. Tyto katalyzátory přednostně katalyzují bělení různých skvrn peroxysloučeninami. Některé z nich účinně napomáhají při praní a bělení prádla, při čištění textilií, papíru a buničiny. Tyto manganové katalyzátory však stále mají některé nedostatky, např. sklon poškozovat

textilní vlákna, jsou relativně drahé, zbarvené a mohou lokálně tvořit skvrny nebo odbarvovat materiál.

Soli komplexů kovových kationtů (v U.S. 4 888 032, Busch, 19.12.1989 reverzibilně komplexují kyslík, jsou použitelné jako lapače kyslíku a oddělují kyslík ze vzduchu. Vyhovuje jim celá řada ligandů, některé z nich mají makrocyclické struktury a můstkové skupiny. Viz též Busch, D.H., *Chemical Reviews*, (1993), 93, 847-880, např. diskuse o superstrukturách polydentátových ligandů na str. 856-857 a citované odkazy; Coltrain, B.K. *et al.*, „*Oxygen Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation*“, vyd. Barton, E.H.R *et al.*, (Plenum Press, NY; 1993), str. 359-380.

Nedávno se velmi rozrostla literatura o aza-makrocyclech. Mezi jiným též: Hancock *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1987), 1129-1130; Weisman *et al.*, „*Synthesis and Transition Metal Complexes of New Cross-Bridged Tetraamine Ligands*“, *Chem. Commun.*, (1996), 947-948; U.S. 5 428 180, 5 504 075 a 5 126 464, všechny Burrows *et al.*; U.S. 5 480 990, Kiefer *et al.*, a U.S. 5 375 416, Rousseaux *et al.* Žádný ze stovek podobných odkazů není shodný s řadou nových ligandů a/nebo komplexů, které lze komerčně využít v bělicích přípravcích. Tento směr nenaznačuje, že by katalytická oxidace mohla změnit téměř všechny typy organických sloučenin na cenné produkty, avšak úspěšná aplikace, jako je bělení tvrdých povrchů textilních vláken, závisí na množství vzájemně souvisejících vztahů, včetně aktivity domnělého katalyzátoru, jeho stability v reakčních podmínkách, selektivitě a nepřítomnosti nežádoucích vedlejších reakcí nebo příliš vysoké reaktivitě.

Ve světle dlouhodobé poptávky, probíhajícího rozsáhlého vyhledávání stále lepších bělicích přípravků s katalyzátorem na bázi přechodného kovu, ve světle dosavadního komerčního neúspěchu na tomto poli, zejména v oblasti prací přípravků s katalyzátorem na bázi přechodného kovu, ve světle setrvalé poptávky po lepších čistících

přípravcích všeho druhu, poskytujících účinné odstraňování skvrn a bělení bez nebezpečí poškození nebo odbarvení čištěného materiálu a rovněž ve světle technického omezení komplexů přechodných kovů pro aplikace v detergentech, zejména vodných roztocích o vysokém pH, by bylo velmi užitečné určit, který z tisíců potenciálních komplexů přechodných kovů lze úspěšně použít v pracích a čistících přípravcích. Předmětem předkládaného vynálezu je proto poskytnout kvalitní čistící přípravky obsahující vybrané katalyzátory bělidel na bázi přechodných kovů a detergentní nebo čistící přísady, tedy přípravky řešící známá omezení této problematiky.

S překvapením bylo zjištěno, že v přípravcích na praní a čištění tvrdých povrchů mají vysokou kinetickou stabilitu komplexy přechodných kovů se zesíťovanými makropolycyklickými ligandy, protože kovové ionty z těchto komplexů disociují velmi pomalu v podmínkách, které jinak rychle rozbíjejí komplexy s běžnými ligandy. Tyto komplexy jsou i vyjímečně termostabilní. Předkládané katalyzátory přinášejí jsou tedy z mnoha hledisek přínosné. Zvyšují účinnost přípravků, v některých případech působí dokonce synergicky ve směsi s jedním nebo několika oxidačními činidly jako je peroxid vodíku, hydrofilně či hydrofobně aktivovaný peroxid vodíku, předpřipravené peroxykyseliny nebo monoperoxysulfát; čistící přípravky zahrnují zejména přípravky obsahující Mn(II), kde je katalyzátor v dobré barevné shodě s ostatními složkami detergentu, neboť není zbarven, nebo jen velmi málo. Přípravky jsou z hlediska složení velmi flexibilní, což je důležité, neboť lze vyhovět různým estetickým požadavkům spotřebitele; působí účinně proti různým typům znečištění a na různých typech substrátů, včetně rozmanitých typů znečištěných textilií i tvrdých povrchů. Přípravky umožňují kompatibilní začlenění do různých typů detergentních přísad včetně hydrofobních aktivátorů bělidel. Navíc nemají sklon poškozovat čištěné substráty, nebo jen minimální.

Tento i další předměty předkládaného vynálezu vyplynou z následujícího popisu.

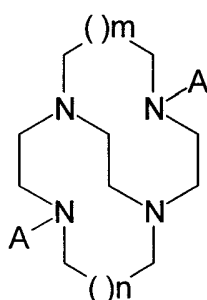
Přehled věnující se problematice bělení prádla je uveden v *Kirk Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology*, 3. a 4. vyd. v řadě kapitol, včetně kapitoly s názvem „*Bleaching Agents*“, „*Detergents*“, a „*Peroxycompounds*“. Použití amidických aktivátorů bělidel v pracích detergentech je popsáno v U.S. 4 634 551. Použití manganu s různými ligandy zvyšující bělicí účinky je popsáno v následujících U.S. patentech: U.S. 4 430 243, U.S. 4 728 455, U.S. 5 246 621, U.S. 5 244 594, U.S. 5 284 944, U.S. 5 194 416, U.S. 5 246 612, U.S. 5 256 779, U.S. 5 280 117, U.S. 5 274 147, U.S. 5 153 161, U.S. 5 227 084, U.S. 5 114 606, U.S. 5 114 611. Viz též: EP 549 271 A1, EP 544 490 A1, EP 549 272 A1 a EP 544 440 A2.

U.S. 5 580 485 popisuje bělicí a oxidační katalyzátor obsahující komplex železa obecného vzorce $A[LFeX_n]^zY_q(A)$ nebo jeho prekurzory, kde Fe je železo v oxidačním stavu II, III, IV nebo V, X je koordinovaná molekula nebo jako H_2O , ROH , NR_3 , RCN , OH^- , OOH^- , RS^- , RO^- , $RCOO^-$, OCN^- , SCN^- , N_3^- , CN^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , O_2^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} nebo aromatické N donory jako pyridiny, pyraziny, pyrazoly, imidazoly, benzimidazoly, pyrimidiny, triazoly a thiazoly, kde R je H, případně substituovaný alkyl nebo substituovaný aryl; n je 0 až 3; Y je protiiont, jehož typ je závislý na náboji komplexu; $q=z/(náboj\ Y)$; z označuje náboj komplexu a je to celé kladné nebo záporné číslo nebo nula. Pokud je z kladné, je Y aniont jako F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , BPh_4^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , RSO_3^- , RSO_4^- , SO_4^{2-} , $CF_3SO_3^-$, $RCOO^-$ atd., pokud je z záporné, je Y běžný kationt jako kationt alkalického kovu, kovu alkalické zeminy nebo (alkyl)amonium atd.; L je ligand, tj. organická molekula obsahující několik heteroatomů, např. N, P, O, S atd., koordinující pomocí těchto heteroatomů a/nebo atomů uhlíku do svého centra atom železa. Nejvýhodnější ligandy jsou N,N-bis(pyridin-2-ylmethyl)-bis(pyridin-2-yl)methylamin, N_4Py . Katalyzátor na bázi

komplexu železa je vhodný pro bělicí systém obsahující peroxykyselinu nebo její prekurzor, je vhodný pro praní a bělení prádla, mytí nádobí a čištění tvrdých povrchů. Alternativně lze katalyzátor na a bázi komplexu železa použít v textilním a papírenském průmyslu.

Obor chemie makrocyclických komplexů přechodných kovů je značně rozsáhlý; např. „*Heterocyclic compounds: Aza-crown macrocycles*“, Bradshaw et al., Wiley-Interscience, (1993), popisující řadu syntéz takovýchto ligandů. Viz zvláště tabulka začínající na str. 604. U.S. 4 888 032 popisuje soli komplexů kovových kationtů.

Můstkově zesíťovaný cyklam, tj. nesousední dusíkové atomy jsou spojené můstky, (1,4,8,11-tetraaza-cyklotetradekan), je popsán v Weisman et. al., J. Amer. Chem. Soc., (1990), 112(23), 8604-8605. Konkrétně Weisman et. al., Chem. Commun., (1996), 947-948 popisuje nové můstkově zesíťované tetraaminové ligandy, systémy bicyklo[6.6.2], [6.5.2] a [5.5.2], jejich komplexaci k Cu(II) a Ni(II) a demonstruje, že ligandy koordinují kov do štěrbiny. Mezi konkrétními příklady jsou uvedeny ligandy obecného vzorce 1.1:



1.1

kde A je vodík nebo benzyl a (a) $m=n=1$; nebo (b) $m=1$ a $n=0$; nebo (c) $m=n=0$, jako např. komplex chloridu Cu(II) s ligandem, kde A je H a $m=n=1$; komplexy perchlorátu Cu(II) s ligandem, kde A je H a $m=n=1$

nebo $m=n=0$; komplex chloridu Cu(II) s ligandem, kde A je benzyl a $m=n=0$; a komplex bromidu Ni(II) s ligandem, kde A je H a $m=n=1$. V některých případech tvoří halogenid ligand, někdy má funkci aniontu. Tyto typy komplexů vyčerpávají prakticky všechny známé případy, kdy můstky nespojují sousední dusíkové atomy.

Ramasubu a Wainwright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1982), 277-278, popisují strukturu cyklu zesíleného můstky mezi sousedními dusíkatými donory. Ni(II) vytváří nažloutlý mononukleární di-perchlorátový komplex, kde jeden mol ligandu má čtvercovou planární konfiguraci. Kojima *et al.*, *Chemistry Letters*, (1996), 153-154, popisuje nový aktivní dinukleární komplex Cu(II) strukturně zesíleného tricyklického makrocyklu.

Wainwright, *Inorg. Chem.*, (1980), 19(5), 1396-8, popisuje můstkovou alkylaci nasycených polyaza-makrocyklů, jako způsob zvýšení strukturní rigidity. Mali, Wade a Hancock popisují komplex Co(III) strukturně zesíleného makrocyklu, viz *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1992), (1), 67-71. Seki *et al.*, popisují syntézu a strukturu chirálních dinukleárních komplexů údajně nového strukturně zesíleného hexaaza-makrocyclického ligandu; viz *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Technol., Sect. A* (1996), 276, 79-84; viz též příbuzné práce stejných autorů: *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Technol., Sect. A* (1996), 276, 85-90; a *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Technol., Sect. A* (1996), 278, 235-240. Komplexy $[\text{Mn(III)}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_2\text{L}_2]^{2+}$ a $[\text{Mn(IV)}_2(\mu\text{-O})_3\text{L}_2]^{2+}$ odvozené od řady N-substituovaných 1,4,7-triaza-cyklononanů jsou popsány v Koek *et al.*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1996), 353-362. Významné starší práce Wieghardta a kol. na 1,4,7-triaza-cyklononanových komplexech přechodných kovů i manganu jsou popsány v Wieghardt *et al.*, *Angew. Chem. Internat. Ed. Engl.*, (1986), 25, 1030-1031 a Wieghardt *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, (1988), 110, 7398. Ciampolini *et al.*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984), 1357-1362 popisují syntézu a charakteristiku makrocyklu 1,7-dimethyl-1,4,7,10-tetraaza-cyklododekanu a některých jeho komplexů včetně čtvercového planárního komplexu Ni a

cis-oktaedrálního komplexu s makrocyklem koordinovaným ve skládané konfiguraci do čtyř stran kolem centrálního atomu Ni. Hancock *et al.*, *Inorg. Chem.*, (1990), 29, 1968-1974, popisují přístup k naplánování ligandu pro komplexaci ve vodném roztoku, včetně velikosti chelatačního kruhu, jako východisko pro selektivní komplexaci kovových iontů podle velikosti. Termodynamické údaje pro interakci makrocylu s kationty, anionty a neutrálními molekulami jsou uvedeny v přehledném článku v Izatt *et al.*, *Chem. rev.*, (1995), 95, 2529-2586 (478 odkazů). Bryan *et al.*, *Inorg. Chem.*, (1975), 14(2), 296-299, popisují syntézu a charakteristiku Mn(II) a Mn(III) komplexů meso-5,5,7-12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraaza-cyklotetradekanu ($[14]anN4$). Izolované pevné látky jsou údajně běžně kontaminovány volnými ligandy nebo „nadbytkem kovových solí“ a snahy o přípravu chloridových a bromidových derivátů dávají pevné látky proměnlivého složení, které nelze purifikovat opakovanou krystalizací. Costa a Delgado, *Inorg. Chem.*, (1993), 32, 5257-5265, popisují kovové komplexy jako Co(II), Ni(II) a Cu(II) s makrocyclickými ligandy obsahujícími pyridin. Deriváty můstkově zesíťovaných cyklenů, jako soli 4,10-dimethyl-1,4,7,10-tetraaza-bicyklo $[5.5.2]$ tetradekanu jsou popsány v práci Bencini *et al.*, *Supramolecular Chemistry*, 3, 141-146. U.S. 5 428 180 a příbuzné práce Cynthia Borrows a kol. v U.S. 5 272 056 a U.S. 5 504 075 popisují závislost na pH oxidace cyklamu nebo jeho derivátů, oxidace alkenů na epoxidy s použitím kovových komplexů těchto derivátů a jejich farmaceutické využití. Hancock *et al.*, *Inorganica Chimica Acta.*, (1989), 164, 73-84 popisují pod názvem „komplexy strukturně zesílených tetraaza-makrocyclických ligandů s vysokou silou ligandového pole“ syntézu komplexů nízko-spinového Ni(II) s třemi údajně novými bicyclickými makrocykly. Komplexy mají zřetelně téměř koplanární uspořádání čtyř donorových atomů a centrálního kovu, i když jde o bicyclické ligandové uspořádání. Bencini *et al.*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1990), 174-175 popisují syntézu malé aza-klece 4,10-dimethyl-1,4,7,10,15-penta-aza-bicyklo $[5.5.5]$ heptadekanu, která zachycuje lithium. Hancock a Martell, *Chem. Rev.*, (1989), 89, 1875-1914 uvádí přehled naplánování ligandů pro selektivní komplexaci kovových iontů ve vodném roztoku. Konformační izomery cyklamových

komplexů jsou diskutovány na str. 1894, včetně skládaného konformeru, viz. obr. 18 (cis-V). Práce obsahuje glosář. V práci s názvem „Strukturně zesílené makrocyclické ligandy vykazující velmi zvýšenou selektivitu pro kovové ionty na základě shody mezi velikostí iontu a dutiny v makrocycly“, Hancock *et al.*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1987), 1129-1130 je popsána tvorba konstant pro Cu(II), Ni(II) a jiných kovových komplexů s některými můstkovými makrocycly strukturně připomínajícími piperazin. V oblasti techniky jsou popsány mnohé další makrocycly, včetně typů s přivěšenými skupinami a množstvím intracycklických a exocycklických substituentů. Stručně, ačkoli existuje rozsáhlá literatura o makrocyclech a přechodných kovech, velmi málo bylo dosud publikováno o můstkově zesíťovaných tetra-aza a penta-aza makrocyclech a nemá zřejmě význam vyhledávat z takového množství chemické literatury využití těchto makrocyclů či jejich komplexů s přechodnými kovy v bělících detergentech.

Podstata vynálezu

Předkládaný vynález se týká pracího nebo čistícího přípravku, který obsahuje:

- (a) katalyticky účinné množství, výhodně 1 ppb až 99,9 % hmotn., typičtěji 0,001 ppm až 49 % hmotn., výhodně 0,05 až 500 ppm hmotn. (ppb jsou biliontiny a ppm jsou miliontiny) katalyzátoru bělidla na bázi přechodného kovu, přičemž tento katalyzátor bělidla na bázi přechodného kovu obsahuje komplex přechodného kovu voleného ze skupiny zahrnující Mn(II), Mn(III), Mn(IV), Mn(V), Fe(II), Fe(III), Fe(IV), Co(I), Co(II), Co(III), Ni(I), Ni(II), Ni(III), Cu(I), Cu(II), Cu(III), Cr(II), Cr(III), Cr(IV), Cr(V), Cr(VI), V(III), V(IV), V(V), Mo(IV), Mo(V), Mo(VI), W(IV), W(V), W(VI), Pd(II), Ru(II) a Ru(IV) koordinovaného s makropolycyclickým rigidním ligandem, výhodně můstkově zesíťovaným

- makropolycyklickým ligandem obsahujícím nejméně čtyři donorové atomy, z nichž nejméně dva jsou přemostěné; a
- (b) zbytek do 100 % hmotn. tvořený jednou nebo několika přísadami.

Předkládaný vynález se dále týká pracího nebo čistícího přípravku, který obsahuje:

- (a) katalyticky účinné množství, výhodně 1 ppb až 99,9 % hmotn., typičtěji 0,001 ppm až 49 % hmotn., výhodně 0,05 až 500 ppm hmotn. katalyzátoru bělidla na bázi přechodného kovu, přičemž tento katalyzátor bělidla na bázi přechodného kovu obsahuje komplex přechodného kovu a můstkově zesíťovaného makropolycyklického ligandu, kde
- (1) přechodný kov je volen ze skupiny zahrnující Mn(II), Mn(III), Mn(IV), Fe(II), Fe(III), Cr(II), Cr(III), Cr(IV), Cr(V), Cr(VI);
 - (2) můstkově zesíťovaný makropolycyklický ligand je koordinován 4 nebo 5 donorovými atomy ke stejnému přechodnému kovu a obsahuje:
 - (i) organický makrocyklický kruh obsahující 4 a více donorových atomů volených z N, případně O a S, nejméně 2 donorové atomy jsou N (výhodně nejméně 3, výhodněji nejméně 4 donorové atomy jsou N), přičemž donorové atomy jsou vzájemně odděleny kovalentními vazbami 2 nebo 3 nedonorových atomů, 2 až 5 (výhodně 3 až 4, výhodněji 4) donorové atomy se koordinují ke stejnému přechodnému kovu v komplexu;
 - (ii) řetězec vytvářející můstkovou síťující vazbu kovalentně spojuje nejméně 2 nesousední N donorové atomy organického makrocyklu, tyto kovalentně spojené nesousední N donorové atomy jsou síťovými donorovými atomy koordinujícími stejný přechodný kov do

komplexu; přičemž tento řetězec vytvářející můstkovou síťující vazbu obsahuje 2 až 10 atomů (výhodně 2, 3 nebo 4 nedonorové atomy a 4 až 6 nedonorových atomů s dalším donorovým N atomem); a

(iii) případně jeden nebo více non-makropolycyklických ligandů, výhodně ligandů volených ze skupiny zahrnující H_2O , ROH , NR_3 , RCN , OH^- , OOH^- , RS^- , RO^- , RCOO^- , OCN^- , SCN^- , N_3^- , CN^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , O_2^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , organické fosfáty, organické fosfonáty, organické sulfáty, organické sulfonáty a aromatické N donory, jako pyridiny, pyraziny, pyrazoly, imidazoly, benzimidazoly, pyrimidiny, triazoly a thiazoly, kde R je H, případně substituovaný alkyl, případně substituovaný aryl; a

(b) zbytek do 100 % hmotn. tvořený jednou nebo několika přísadami do pracích nebo čistících přípravků, výhodně zahrnujících bělidlo uvolňující kyslík.

Množství hlavního katalyzátoru na bázi přechodného kovu a hlavních přísad se mění podle přesného aplikačního záměru. Například přípravek může být ve formě koncentráту, v tom případě tvoří katalyzátor vysoký podíl, např. 0,01 až 80 % hmotn. o více vzhledem k hmotnosti přípravku. Tento vynález rovněž zahrnuje přípravky obsahující katalyzátor v množství vhodném pro přímé použití, jde o přípravky se zředěným katalyzátorem, např. koncentrace na hladině ppb. Přípravky pohybující se mezi těmito dvěma uvedenými krajnostmi, jsou např. přípravky obsahující 0,01 až 500 ppm hmotn., výhodně 0,05 až 50 ppm hmotn., výhodněji 0,1 až 10 ppm hmotn. katalyzátoru a zbytek do 100 % hmotn., výhodně nejméně 0,1 % hmotn., typicky 99 % hmotn. tvoří pevné nebo kapalné přísady (např. plnidla, rozpouštědla a speciální přísady podle aplikačního záměru).

Obecněji, předkládaný vynález se také týká pracího nebo čistícího přípravku, který obsahuje:

- (a) katalyticky účinné množství, výhodně 1 ppb až 99,9 % hmotn., katalyzátoru bělidla na bázi přechodného kovu, což je komplex přechodného kovu s můstkově zesíťovaným makropolycyklickým ligandem; a
- (b) zbytek do 100 % hmotn. tvořený jednou nebo několika přísadami do pracích nebo čistících přípravků, výhodně zahrnujících bělidlo uvolňující kyslík.

Předkládaný vynález se dále týká pracích nebo čistících přípravků, které obsahují:

- (a) katalyticky účinné množství, výhodně 1 ppb až 49 % hmotn., katalyzátoru bělidla na bázi přechodného kovu, přičemž tento katalyzátor obsahuje komplex přechodného kovu s makropolycyklickým rigidním ligandem, výhodně můstkově zesíťovaným makropolycyklickým ligandem, kde:
 - (1) přechodný kov je volen ze skupiny zahrnující Mn(II), Mn(III), Mn(IV), Mn(V), Fe(II), Fe(III), Fe(IV), Co(I), Co(II), Co(III), Ni(I), Ni(II), Ni(III), Cu(I), Cu(II), Cu(III), Cr(II), Cr(III), Cr(IV), Cr(V), Cr(VI), V(III), V(IV), V(V), Mo(IV), Mo(V), Mo(VI), W(IV), W(V), W(VI), Pd(II), Ru(II), Ru(III) a Ru(IV);
 - (2) makropolycyklický rigidní ligand je koordinován nejméně 4 nebo 5 donorovými atomy ke stejnému přechodnému kovu a obsahuje:
 - (i) organický makrocyklický kruh obsahující 4 a více donorových atomů (výhodně nejméně 3, výhodněji nejméně 4 donorové atomy jsou N), přičemž donorové atomy jsou vzájemně odděleny kovalentními vazbami 2 nebo 3 nedonorových atomů, 2 až 5 (výhodně 3 až 4, výhodněji 4)

- donorové atomy se koordinují ke stejnému přechodnému kovu v komplexu;
- (ii) vazebná skupina, výhodně řetězec vytvářející můstkovou síťující vazbu kovalentně spojuje nejméně 2 (výhodně nesousední) donorové atomy organického makrocyclu, tyto kovalentně spojené (výhodně nesousední) donorové atomy jsou síťovými donorovými atomy koordinujícími stejný přechodný kov do komplexu; přičemž tato vazebná skupina (výhodně řetězec vytvářející můstkovou síťující vazbu) obsahuje 2 až 10 atomů (výhodně řetězec vytvářející můstkovou síťující vazbu obsahuje 2, 3 nebo 4 nedonorové atomy a 4 až 6 nedonorových atomů s dalším donorovým N atomem), můstková síťující vazba může být např. produktem Mannichovy kondenzace amoniaku s formaldehydem); a
 - (iii) případně jeden nebo více non-makropolycyklických ligandů, výhodně monodentátových ligandů jako jsou ligandy volené ze skupiny zahrnující H_2O , ROH , NR_3 , RCN , OH^- , OOH^- , RS^- , RO^- , RCOO^- , OCN^- , SCN^- , N_3^- , CN^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , O_2^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , organické fosfáty, organické fosfonáty, organické sulfáty, organické sulfonáty a aromatické N donory, jako pyridiny, pyraziny, pyrazoly, imidazoly, benzimidazoly, pyrimidiny, triazoly a thiazoly, kde R je H, případně substituovaný alkyl, případně substituovaný aryl (konkrétní příklady monodentátových ligandů zahrnují fenoláty, acetáty apod.); a
- (b) nejméně 0,1 % hmotn., výhodně B % hmotn. jedné nebo několika přísad do pracích nebo čistících přípravků, výhodně zahrnujících bělidlo uvolňující kyslík (kde B % hmotn.

označuje „zbytek“ přípravku vyjádřený v hmotnostních procentech a zjistí se odečtením hmotnosti uvedených složek od celkové hmotnosti přípravku a vyjádřením výsledku v procentech vzhledem k celkové hmotnosti přípravku).

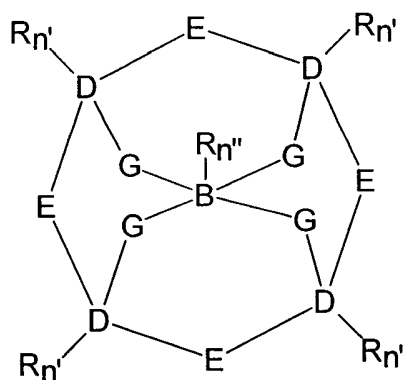
Předkládaný vynález se také výhodně týká pracích nebo čistících přípravků, které obsahují:

(a) katalyticky účinné množství, výhodně 1 ppb až 49 % hmotn., katalyzátoru bělidla na bázi přechodného kovu, přičemž tento katalyzátor obsahuje komplex přechodného kovu s makropolycyklickým rigidním ligandem (výhodně můstkově zesíťovaný makropolycyklický ligand) kde:

(1) přechodný kov je volen ze skupiny zahrnující Mn(II), Mn(III), Mn(IV), Mn(V), Fe(II), Fe(III), Fe(IV), Co(I), Co(II), Co(III), Ni(I), Ni(II), Ni(III), Cu(I), Cu(II), Cu(III), Cr(II), Cr(III), Cr(IV), Cr(V), Cr(VI), V(III), V(IV), V(V), Mo(IV), Mo(V), Mo(VI), W(IV), W(V), W(VI), Pd(II), Ru(II), Ru(III) a Ru(IV);

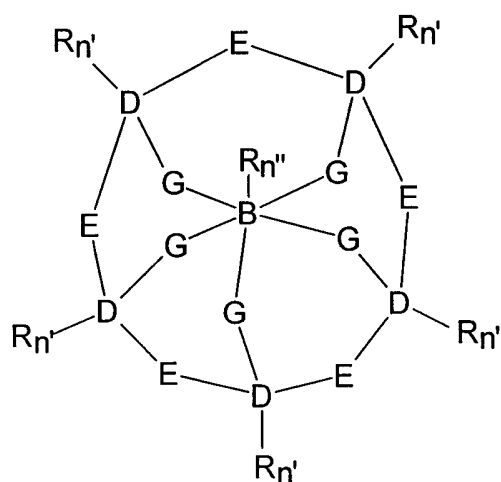
(2) makropolycyklický rigidní ligand je volen ze skupiny zahrnující:

(i) můstkově zesíťovaný makropolycyklický ligand obecného vzorce I o denticitě 4 nebo 5:



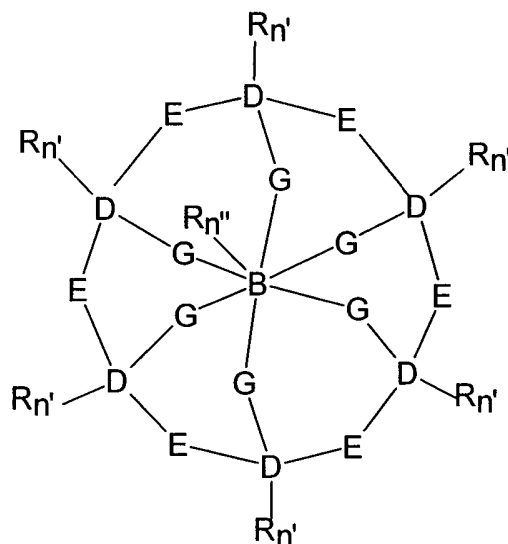
(I)

(ii) mŕstkově zesíťovaný makropolycyklický ligand obecného vzorce II o denticitě 5 nebo 6:



(II)

(iii) mŕstkově zesíťovaný makropolycyklický ligand obecného vzorce III o denticitě 6 nebo 7:



(III)

přičemž v uvedených obecných vzorcích je:

- každé „E“ skupina $(CR_n)_a-X-(CR_n)_{a'}$, kde $-X-$ je voleno ze skupiny zahrnující O, S, NR a P nebo je kovalentní vazba, výhodně X je kovalentní vazba a pro každé E platí, že součet $a+a'$ lze volit z 1 až 5, výhodněji 2 až 3;
- každé „G“ je skupina $(CR_n)_b$;
- každé „R“ je nezávisle voleno z H, alkyl, alkenyl, alkinyl, aryl, alkylaryl (např. benzyl) a heteroaryl, nebo dvě i více skupin R jsou kovalentně spojeny a tvoří aromatický, heteroaromatický kruh nebo cykloalkyl či heterocykloalkyl;
- každé „D“ je donorový atom nezávisle volený ze skupiny zahrnující N, O, S a P, přičemž nejméně dva D atomy jsou síťovými donorovými atomy koordinujícími přechodný kov (podle výhodného provedení jsou všechny donorové atomy D donorovými atomy koordinujícími přechodný kov, narozdíl od heteroatomů ve struktuře, které nejsou donorovými atomy D, jako například heteroatomy ze skupiny E; non-D heteroatomy, které nemusí tvořit koordinační vazbu a také ji netvoří, ačkoli jsou zahrnuty ve výhodném provedení);

- „B“ je uhlíkový atom nebo „D“ donorový atom nebo cykloalkyl nebo heterocyklus;
- každé „n“ je celé číslo nezávisle voleno z 1 nebo 2, doplněk do vazebnosti uhlíkového atomu, který kovalentně váže skupiny R;
- každé „n‘ “ je celé číslo nezávisle voleno z 0 nebo 1, doplněk do vazebnosti D donorového atomu, který kovalentně váže skupiny R;
- každé „n“ “ je celé číslo nezávisle voleno z 0, 1 nebo 2, doplněk do vazebnosti B atomu, který kovalentně váže skupiny R;
- každé „a“ a „a‘ “ je celé číslo nezávisle voleno z 0 až 5, výhodně součet $a+a'$ je roven 2 nebo 3, přičemž součet „a“ + „a‘ “ v ligandu obecného vzorce I je v rozmezí 6 (výhodně 8) až 12, součet „a“ + „a‘ “ v ligandu obecného vzorce II je v rozmezí 8 (výhodně 10) až 15 a součet „a“ + „a‘ “ v ligandu obecného vzorce III je v rozmezí 10 (výhodně 12) až 18;
- každé „b“ je celé číslo nezávisle voleno z 0 až 9, výhodně 0 až 5 (přičemž pokud $b=0$ skupina $(CR_n)_0$ představuje kovalentní vazbu), nebo v kterémkoli z výše uvedených vzorců, jedna nebo více skupin $(CR_n)_b$ kovalentně vázaných mezi atomy D a B může chybět pokud alespoň dvě skupiny $(CR_n)_b$ kovalentně spojují dva z atomů D k atomu B, součet všech „b“ je v rozmezí 1 až 5; a

(iv) případně jeden nebo více non-makropolycyklických ligandů; a

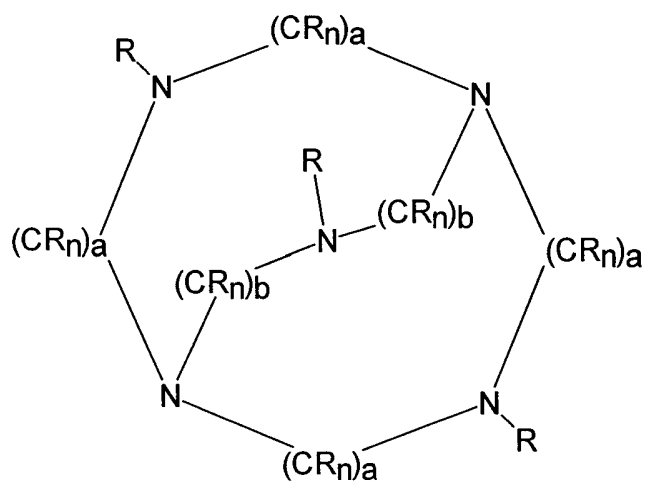
- (b) jedna nebo několik přísad do pracích nebo čistících přípravků, ve vhodném množství jak bylo definováno výše.

Předkládaný vynález se také výhodně týká pracích nebo čistících přípravků, které obsahují:

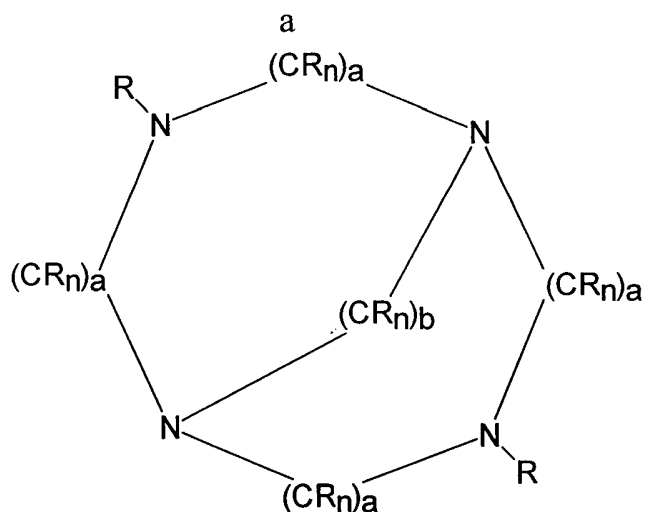
- (a) katalyticky účinné množství, výhodně 1 ppb až 99,9 % hmotn., katalyzátoru bělidla na bázi přechodného kovu, přičemž tento

katalyzátor obsahuje komplex přechodného kovu s můstkově zesíťovaným makropolycyklickým ligandem, kde:

- (1) přechodný kov je volen ze skupiny zahrnující Mn(II), Mn(III), Mn(IV), Fe(II), Fe(III), Cr(II), Cr(III), Cr(IV), Cr(V) a Cr(VI);
- (2) můstkově zesíťovaný makropolycyklický ligand je volen ze skupiny zahrnující:



(I)



(II)

přičemž v uvedených obecných vzorcích je:

- každé „R“ je nezávisle voleno z H, alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, alkylaryl (např. benzyl) a heteroaryl, nebo dvě i více skupin R jsou kovalentně spojeny a tvoří aromatický, heteroaromatický kruh nebo cykloalkyl či heterocykloalkyl;
- každé „n“ je celé číslo nezávisle voleno z 0, 1 nebo 2, doplněk do vazebnosti uhlíkového atomu, který kovalentně váže skupiny R;
- každé „b“ je celé číslo nezávisle voleno z 2 a 3; a
- každé „a“ je celé číslo nezávisle voleno z 2 a 3;

(3) případně jeden nebo více non-makropolycyklických ligandů; a

- (b) nejméně 0,1 % hmotn., výhodně B % hmotn. jedné nebo několika přísad do pracích nebo čistících přípravků, výhodně zahrnujících bělidlo uvolňující kyslík (kde B % hmotn. označuje „zbytek“ přípravku vyjádřený v hmotnostních procentech a zjistí se odečtením hmotnosti uvedených složek (a) od celkové hmotnosti přípravku a vyjádřením výsledku v procentech vzhledem k celkové hmotnosti přípravku).

Předkládaný vynález se dále týká způsobu čištění textilií nebo tvrdých povrchů, přičemž tento způsob zahrnuje kontakt čištěného materiálu s bělidlem uvolňujícím kyslík a s katalyzátorem na bázi přechodného kovu. Tento katalyzátor na bázi přechodného kovu obsahuje komplex přechodného kovu voleného ze skupiny zahrnující Mn(II), Mn(III), Mn(IV), Mn(V), Fe(II), Fe(III), Fe(IV), Co(I), Co(II), Co(III), Ni(I), Ni(II), Ni(III), Cu(I), Cu(II), Cu(III), Cr(II), Cr(III), Cr(IV), Cr(V), Cr(VI), V(III), V(IV), V(V), Mo(IV), Mo(V), Mo(VI), W(IV), W(V), W(VI), Pd(II), Ru(II), Ru(III) a Ru(IV), výhodně Mn(II), Mn(III), Mn(IV), Fe(II), Fe(III), , Cr(II), Cr(III), Cr(IV), Cr(V) a Cr(VI), výhodně Mn, Fe a Cr v oxidačním stupni (II) nebo (III), uvedený přechodný kov je koordinován k makropolycyklickému rigidnímu ligandu, výhodně můstkově zesíťovanému makropolycyklickému

ligandu, který obsahuje nejméně 4 donorové atomy, z nichž nejméně 2 jsou čelné donorové atomy.

Všechny díly, procentuální údaje a poměry jsou hmotnostní, pokud není uvedeno jinak. Všechny citované dokumenty jsou v relevantní části zahrnuty mezi odkazy.

Podrobný popis vynálezu

Bělící přípravky

Přípravky předkládaného vynálezu obsahují vybraný katalyzátor bělidla na bázi přechodného kovu, který je tvořen komplexem přechodného kovu s makropolycyklickým rigidním ligandem, výhodně můstkově zesíťovaným. Přípravky rovněž obsahují nejméně jednu přísadu, výhodně bělidlo uvolňující kyslík, výhodně levné, snadno dostupné, produkující minimálně odpadu, jako např. zdroj peroxidu vodíku. Zdrojem peroxidu vodíku je samotný H_2O_2 , jeho roztoky nebo jiná běžná sůl uvolňující peroxid vodíku, adiční sloučenina nebo prekurzor, jako peroxyboritan sodný, peroxyuhličitan sodný nebo jejich směsi. Vhodné jsou i další zdroje kyslíku jako peroxysulfát (např. OXONE, DuPont), nebo předpřipravené organické peroxykyseliny i jiné organické peroxidy.

Rovněž lze použít směsi bělidel uvolňujících kyslík; v takových směsích lze použít bělidlo netvořící hlavní podíl, např. jako ve směsi, kde hlavní podíl je peroxid vodíku a menší podíl je kyselina peroxyoctová nebo její soli. V tomto případě je kyselina peroxyoctová označována jako „sekundární bělidlo“. Sekundární bělidla lze volit ze stejného souboru bělidel jak je uveden v následujícím textu. Použití sekundárních bělidel je volitelné, ale pro některá provedení vynálezu je významným přínosem.

Prísady přípravků výhodně zahrnují bělidlo uvolňující kyslík a ještě nejméně jednu další složku volenou z nebělících přísad vhodných pro prací a čistící přípravky. Nebělící přísady, jak je zde míněno, jsou

přísady používané v pracích a čistících přípravcích, které samy o sobě nemají bělicí účinky, ani nepodporují bělicí účinky jiných přísad, jako jsou např. bělicí aktivátory, organické katalyzátory bělidel nebo peroxykyseliny. Výhodné nebělicí přísady jsou čistící povrchově aktivní látky, stavební složky detergentů, nebělicí enzymy používané v detergentech apod. Výhodné předkládané přípravky obsahují zdroj peroxidu vodíku, což je libovolná běžná sůl uvolňující peroxid vodíku, např. peroxyboritan sodný, peroxyuhličitan sodný a jejich směs.

Při čištění tvrdých povrchů nebo praní textilií s využitím předkládaných přípravků je cílová látka, tj. čištěný materiál, typicky povrch tkaniny nebo struktury znečištěný např. různými hydrofilními skvrnami od jídla, např. od kávy, čaje nebo vína; hydrofobními skvrnami např. od mastnoty nebo na bázi karotenoidů; nebo jde o celkově „ušmudlaný“ povrch, např. zažloutlý díky přítomnosti relativně jednotně rozptýleného jemného zbytku hydrofobních nečistot.

Výhodný prací nebo čistící přípravek předkládaného vynálezu obsahuje:

- (a) katalyticky účinné množství, výhodně 1 ppb až 99,9 % hmotn., katalyzátoru bělidla na bázi přechodného kovu, což je komplex přechodného kovu a můstkově zesíťovaného makropolycyklického ligandu; a
- (b) jedna nebo několik přísad do pracích nebo čistících přípravků, výhodně zahrnujících bělidlo uvolňující kyslík, jak bylo popsáno výše.
 - (1) přechodný kov je volen ze skupiny zahrnující Mn(II), Mn(III), Mn(IV), Fe(II), Fe(III), Cr(II), Cr(III), Cr(IV), Cr(V) a Cr(VI);
 - (2) můstkově zesíťovaný makropolycyklický ligand je koordinován 4 nebo 5 donorovými atomy ke stejnému přechodnému kovu a obsahuje:
 - (i) organický makrocyclický kruh obsahující 4 nebo více donorových atomů volených z N, případně O a S, nejméně 2 donorové atomy jsou N (výhodně



- nejméně 3, výhodněji nejméně 4 donorové atomy jsou N), přičemž donorové atomy jsou vzájemně odděleny kovalentními vazbami 2 nebo 3 nedonorových atomů, 2 až 5 (výhodně 3 až 4, výhodněji 4) donorové atomy se koordinují ke stejnému přechodnému kovu v komplexu;
- (ii) řetězec vytvářející můstkovou síťující vazbu kovalentně spojuje nejméně 2 nesousední N donorové atomy organického makrocyklu, tyto kovalentně spojené nesousední N donorové atomy jsou síťovými donorovými atomy koordinujícími stejný přechodný kov do komplexu; přičemž tento řetězec vytvářející můstkovou síťující vazbu obsahuje 2 až 10 atomů (výhodně 2, 3 nebo 4 nedonorové atomy a 4 až 6 nedonorových atomů s dalším donorovým N atomem); a
- (iii) případně jeden nebo více non-makropolycyklických ligandů, výhodně ligandů volených ze skupiny zahrnující H_2O , ROH , NR_3 , RCN , OH^- , OOH^- , RS^- , RO^- , RCOO^- , OCN^- , SCN^- , N_3^- , CN^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , O_2^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , organické fosfáty, organické fosfonáty, organické sulfáty, organické sulfonáty a aromatické N donory, jako pyridiny, pyraziny, pyrazoly, imidazoly, benzimidazoly, pyrimidiny, triazoly a thiazoly, kde R je H, případně substituovaný alkyl, případně substituovaný aryl.

Výhodné prací přípravky obsahují přísady jako plnidla, např. zeolity a fosfáty, povrchově aktivní látky jako aniontové a/nebo neiontové a/nebo kationtové povrchově aktivní látky, disperzní polymery (které modifikují a inhibují krystalizaci vápenatých a/nebo hořečnatých solí), chelatátory (které odstraňují přechodné kovy z máchací vody), alkálie (upravující pH) a čisticí enzymy. Dalšími přísadami, které

ovlivňují bělení, jsou běžné aktivátory bělidel, např. TAED a/nebo NOBS, za předpokladu že tyto materiály jsou kompatibilní s účelem předkládaného vynálezu. Detergenty nebo detergentní přísady předkládaných přípravků případně dále obsahují látky usnadňující zpracování, plnidla, parfémy, běžné materiály tvořící enzymové částice jako enzymová jádra nebo „nonpareils“, pigmenty apod. Výhodné prací přípravky obsahují další přídavné složky jako polymery uvolňující nečistoty, zjasňovadla a/nebo inhibitory přenosu barev.

Předkládané přípravky případně obsahují detergenty na praní prádla, čištění tvrdých povrchů apod. zahrnující všechny složky potřebné k čištění; nebo lze vytvořit přípravky sloužící jako přísady do jiných čistících přípravků. Čistícím aditivním přípravkem může být např. přípravek obsahující katalyzátor na bázi přechodného kovu, čistící detergent a stavební složky, a lze jej prodávat jako přísadu do běžných detergentů obsahujících peroxyboritany, peroxyuhličitany nebo jiné primární oxidační látky. Předkládané přípravky jsou vhodné pro automatické myčky nádobí (ADD) a na čištění umělého chrupu, nejsou obecně omezeny pouze na praní textilu.

Materiály používané pro výrobu ADD přípravků jsou běžně kontrolovány z hlediska sklonu vytvářet na skle skvrny nebo filmy. Testování tvorby skvrn nebo filmů je obecně popsáno v literatuře týkající se detergentů do automatických myček nádobí a zahrnuje testovací postupy DIN. Přípravky ADD výhodně neobsahují některé olejovité materiály, zejména látky obsahující dlouhé uhlíkaté řetězce a nerozpustné materiály např. jílovité, i mastné kyseliny s dlouhými řetězci nebo mýdla vytvářející mýdlový kal.

Množství základních složek v přípravku je proměnné v poměrně širokých mezích, avšak pro předkládané přípravky (jejichž 1% vodný roztok má pH 6 až 13, výhodněji 7,5 až 11,5, nejvýhodněji méně než 11, zejména 8 až 10,5) je výhodné pokud obsahují 1 ppb až 99,9 % hmotn., výhodně 0,01 ppm až 49 % hmotn. a typicky během použití 0,01 až 500 ppm katalyzátoru bělidla na bázi přechodného kovu podle předkládaného

vynálezu a zbytek, typicky nejméně 0,01 % hmotn. až nejméně 51 % hmotn., výhodněji 90 až 100 % jedné nebo několika přísad do pracích nebo čistících přípravků. Podle výhodného provedení přípravek obsahuje 0,1 až 90 % hmotn., výhodně 0,5 až 50 % hmotn. primární oxidační složky, jako je předpřipravená peroxykyselina nebo zdroj peroxidu vodíku; 0 až 20 % hmotn., výhodně nejméně 0,001 % hmotn. běžné přísady podporující bělení, jako je hydrofilní aktivátor bělidla, hydrofobní aktivátor bělidla nebo směs hydrofilního a hydrofobního aktivátoru bělidla, a nejméně 0,001 % hmotn., výhodně 1 až 40 % hmotn. přísady do pracího či čistícího přípravku, která primárně nesouvisí s bělením, např. stavební složka detergentu, detergentní enzym, stabilizátor, detergentní pufr, nebo jejich směsi. Tato provedení bohatá na různé složky výhodně též obsahují v rámci nebělících přísad 0,1 až 15 % hmotn. polymerní disperzní látky, 0,01 až 10 % hmotn. chelátátoru a 0,000 01 až 10 % hmotn. čistícího enzymu a případně ještě další složky jako barviva, parfémy, prekurzory parfémů (sloučeniny uvolňující vůni po vhodné aktivaci např. teplem, působením enzymu nebo vlivem změny pH). Výhodné přísady je vhodné volit z látek stabilních vůči bělidlu, ačkoli odborník v oboru může často zahrnout do složení i některé méně stabilní složky.

Předkládané detergentní přípravky lze připravit v libovolné požadované formě; pro granuláty je typický nízký obsah vody, např. méně než 10 % hmotn., výhodně méně než 7 % hmotn., kvůli dobré stabilitě při skladování.

Výhodné přípravky předkládaného vynálezu prakticky neobsahují bělidlo na bázi chlóru. „Prakticky neobsahují“ znamená, že tvůrce vědomě nepřidá do směsi žádné chlorové bělidlo jako je chlornan nebo jeho zdroj např. chlorovaný isokyanourát. Je však zřejmé, že existují faktory, které tvůrce směsi nemůže ovlivnit, jako je chlorovaná voda, nebo nenulový obsah chlorového bělidla v pracím roztoku. Výraz „prakticky neobsahuje“ lze podobně uplatnit pro jiné látky, např. pro fosfátové stavební složky.

Výraz „katalyticky účinné množství“ se týká množství katalyzátoru bělidla na bázi přechodného kovu, jaké je přítomné v předkládaném přípravku, nebo během předkládaných postupů, a je dostatečné, v libovolných srovnávacích či provozních podmínkách, pro alespoň částečnou oxidaci materiálu, který má být přípravkem nebo během postupu oxidován.

V případě pracích přípravků nebo čistících přípravků na tvrdé povrchy nebo v případě předkládaných postupů je katalyticky účinné množství katalyzátoru bělidla na bázi přechodného kovu množství, které je dostatečné ke zlepšení vzhledu znečištěného povrchu. Zlepšením vzhledu je míněno vybělení, jasnost a odstranění skvrn; katalyticky účinné množství je menší, než stechiometrický počet molů primární oxidační složky, jako je peroxid vodíku nebo hydrofobní peroxykyselina, ale dostatečné k prokázání měřitelného účinku. Kromě přímého prohlédnutí celého vyčištěného povrchu lze katalytický účinek změřit nepřímo, např. změřením kinetiky nebo výsledné oxidace barviva v roztoku.

Jak již bylo poznamenáno, vynález zahrnuje přípravky v koncentraci určené k přímému použití i přípravky, komerčně označované jako koncentráty; čili „katalyticky účinná množství“ se týkají obou těchto typů, přípravků pro přímé použití, kde katalyzátor je velmi zředěný (koncentrace v ppb) a přípravků obsahujících vysokou koncentraci katalyzátoru i dalších přísad. Přípravky pohybující se mezi těmito dvěma hranicemi, jsou přípravky obsahující 0,01 až 500 ppm, výhodněji 0,05 až 50 ppm, ještě výhodněji 0,1 až 10 ppm katalyzátoru bělidla na bázi přechodného kovu a zbytek do 100 % hmotn., typicky 99 % hmotn. a více pevných či kapalných přísad (např. plnidla, rozpouštědla, speciální přísady jako detergentní přísady apod.). Výhodné koncentrace složek předkládaných přípravků a postupů jsou uvedeny níže.

Při praní textilií je často objektem čištění tkanina se skvrnami, např. různými skvrnami od jídla. Testovací podmínky se mění podle

typu pračky a zvyku uživatele. Pračky evropského typu s předním plněním obvykle používají méně vody a vyšší koncentraci pracího prostředku, než americké pračky s vrchním plněním. Některé pračky mají ve srovnání s jinými výrazně prodloužené prací doby. Někteří uživatelé dávají přednost velmi horké vodě, jiní perou ve vlažné či studené vodě. Je samozřejmé, že katalýza je těmito okolnostmi výrazně ovlivňována a koncentraci katalyzátoru v hotovém detergentním a bělicím přípravku je nutno příslušně upravit. Praktický vodítkem, ne však omezením vynálezu, je koncentrace katalyzátoru bělidla na bázi přechodného kovu řádově nejméně ppb v pracím vodném roztoku, výhodně 0,01 až 500 ppm.

Výraz „účinné množství“ znamená množství materiálu, jako např. detergentní přísady, které je dostatečné v libovolných zvolených podmínkách k dosažení žádaného efektu při praní či čištění, tj. zlepšení vzhledu znečištěného materiálu po jednom nebo několika cyklech použití. „Jedním cyklem použití“ je míněno jedno praní balíku prádla uživatelem. Vzhled nebo vizuální efekt operace může hodnotit uživatel, vyškolený posuzovatel, nebo technické zařízení, např. spektroskopie nebo analýza vzhledu. Dále jsou uvedeny výhodné přísady pro předkládané přípravky a postupy.

Katalyzátory bělidla na bázi přechodného kovu:

Předkládané přípravky obsahují katalyzátory bělidla na bázi přechodného kovu. Katalyzátory bělidla na bázi přechodného kovu obecně obsahují alespoň částečně kovalentně vázaný přechodný kov a k němu navázaný alespoň jeden speciálně zvolený makropolycyklický rigidní ligand, výhodně ligand se 4 a více donorovými atomy (výhodněji 4 až 5 donorovými atomy) a který je můstkově zesíťován nebo jinak zpevněn tak, aby primární makrocyclůs vytvořil kolem kovu konformaci skládaného komplexu. Předkládané katalyzátory nepatří k běžným typům makrocyclůs: např. porfyrinové komplexy, v nichž přítomnost kovu vede ke čtvercově planární konfiguraci; ani nejde o komplexy, v nichž by byl kov zcela saturován ligandy. Předkládané

katalyzátory reprezentují výběr z mnoha komplexů, dosud většinou neurčených, které v intermediárním stavu vážou kov do „klece“. Navíc katalyzátor může obsahovat jeden nebo několik přídavných ligandů obecně známějšího typu, jako chlorid kovalentně vázaný na kov; a pokud je to žádoucí ještě jeden nebo několik protiiontů, obvykle aniontů jako je chlorid, hexafluorfosfát, perchlorát nebo pod.; a případně další přídavné molekuly kompletující krystalický útvar, jako např. krystalická voda. Povinná je v podstatě přítomnost pouze přechodného kovu a makropolycyklického rigidního ligandu.

Katalyzátory bělidla na bázi přechodného kovu vhodné pro předkládaný vynález zahrnují známé sloučeniny vyhovující definici vynálezu a, výhodněji, kteroukoliv z mnoha nových sloučenin záměrně vyprojektovaných pro předkládané prací či čistící účely, jako jsou například sloučeniny uvedené v následujícím seznamu.

Dichlor-5,12-dimethyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyklo[6.6.2]hexadekan
Mangan(II)

Dichlor-4,10-dimethyl-1,4,7,10-tetraaza-bicyklo[5.5.2]tetradekan
Mangan(II)

Diakva-5,12-dimethyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyklo[6.6.2]hexadekan
Mangan(II) hexafluorfosfát

Akva-hydroxy-5,12-dimethyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyklo[6.6.2]hexadekan
Mangan(III) hexafluorfosfát

Diakva-4,10-dimethyl-1,4,7,10-tetraaza-bicyklo[5.5.2]tetradekan
Mangan(II) hexafluorfosfát

Diakva-5,12-dimethyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyklo[6.6.2]hexadekan
Mangan(II) tetrafluorborát

Diakva-4,10-dimethyl-1,4,7,10-tetraaza-bicyklo[5.5.2]tetradekan
Mangan(II) tetrafluorborát

Dichlor-5,12-dimethyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyklo[6.6.2]hexadekan
Mangan(III) hexafluorfosfát

Dichlor-5,12-di-n-butyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyklo[6.6.2]hexadekan
Mangan(II)

- Dichlor-5,12-dibenzyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyklo^[6.6.2]hexadekan
Mangan(II)
- Dichlor-5-n-butyl-12-methyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyklo^[6.6.2]hexadekan
Mangan(II)
- Dichlor-5-n-oktyl-12-methyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyklo^[6.6.2]hexadekan
Mangan(II)
- Dichlor-5,12-dimethyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyklo^[6.6.2]hexadekan
Železo(II)
- Dichlor-4,10-dimethyl-1,4,7,10-tetraaza-bicyklo^[5.5.2]tetradekan
Železo(II)
- Dichlor-5,12-dimethyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyklo^[6.6.2]hexadekan
Měď(II)
- Dichlor-4,10-dimethyl-1,4,7,10-tetraaza-bicyklo^[5.5.2]tetradekan
Měď(II)
- Dichlor-5,12-dimethyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyklo^[6.6.2]hexadekan
Kobalt(II)
- Dichlor-4,10-dimethyl-1,4,7,10-tetraaza-bicyklo^[5.5.2]tetradekan
Kobalt(II)
- Dichlor-5,12-dimethyl-4-fenyl-1,5,8,12-tetraaza-
bicyklo^[6.6.2]hexadekan Mangan(II)
- Dichlor-4,10-dimethyl-3-fenyl-1,4,7,10-tetraaza-
bicyklo^[5.5.2]tetradekan Mangan(II)
- Dichlor-5,12-dimethyl-4,9-difenyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyklo^[6.6.2]-
hexadekan Mangan(II)
- Dichlor-4,10-dimethyl-3,8-difenyl-1,4,7,10-tetraaza-bicyklo^[5.5.2]-
tetradekan Mangan(II)
- Dichlor-5,12-dimethyl-2,11-difenyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyklo^[6.6.2]-
hexadekan Mangan(II)
- Dichlor-4,10-dimethyl-4,9-difenyl-1,4,7,10-tetraaza-bicyklo^[5.5.2]-
tetradekan Mangan(II)
- Dichlor-2,4,5,9,11,12-hexamethyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyklo^[6.6.2]-
hexadekan Mangan(II)

- Dichlor-2,3,5,9,10,12-hexamethyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyklo[6.6.2]-
hexadekan Mangan(II)
- Dichlor-2,2,4,5,9,9,11,12-oktamethyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyklo[6.6.2]-
hexadekan Mangan(II)
- Dichlor-2,2,4,5,9,11,11,12-oktamethyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyklo[6.6.2]-
hexadekan Mangan(II)
- Dichlor-3,3,5,10,10,12-hexamethyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyklo[6.6.2]-
hexadekan Mangan(II)
- Dichlor-3,5,10,12-tetramethyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyklo[6.6.2]-
hexadekan Mangan(II)
- Dichlor-3-butyl-5,10,12-trimethyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyklo[6.6.2]-
hexadekan Mangan(II)
- Dichlor-1,5,8,12-tetraaza-bicyklo[6.6.2]hexadekan Mangan(II)
- Dichlor-1,4,7,10-tetraaza-bicyklo[5.5.2]tetradekan Mangan(II)
- Dichlor-1,5,8,12-tetraaza-bicyklo[6.6.2]hexadekan Železo(II)
- Dichlor-1,4,7,10-tetraaza-bicyklo[5.5.2]tetradekan Železo(II)
- Akva-chlor-2-(2-hydroxyfenyl)-5,12-dimethyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyklo-
[6.6.2]hexadekan Mangan(II)
- Akva-chlor-10-(2-hydroxybenzyl)-4,10-dimethyl-1,4,7,10-tetraaza-
bicyklo-[5.5.2]tetradekan Mangan(II)
- Chlor-2-(2-hydroxybenzyl)-5-methyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyklo[6.6.2]-
hexadekan Mangan(II)
- Chlor-10-(2-hydroxybenzyl)-4-methyl-1,4,7,10-tetraaza-bicyklo-
[5.5.2]tetradekan Mangan(II)
- Chlor-5-methyl-12-(2-pikolyl)-1,5,8,12-tetraaza-bicyklo[6.6.2]-
hexadekan Mangan(II) chlorid
- Chlor-4-methyl-10-(2-pikolyl)-1,4,7,10-tetraaza-bicyklo-
[5.5.2]tetradekan Mangan(II) chlorid
- Dichlor-5-(2-sulfato)dodecyl-12-methyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyklo-
[6.6.2]hexadekan Mangan(III)
- Akva-chlor-5-(2-sulfato)dodecyl-12-methyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyklo-
[6.6.2]hexadekan Mangan(II)
- Akva-chlor-5-(3-sulfonopropyl)-12-methyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyklo-
[6.6.2]hexadekan Mangan(II)

- Dichlor-5-(trimethylamonio-propyl)dodecyl-12-methyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyklo-[6.6.2]hexadekan Mangan(III) chlorid
- Dichlor-5,12-dimethyl-1,4,7,10,13-pentaaza-bicyklo[8.5.2]heptadekan Mangan(II)
- Dichlor-14,20-dimethyl-1,10,14,20-tetraaza-tricyklo[8.6.6]docosa-3(8),4,6-trien Mangan(II)
- Dichlor-4,11-dimethyl-1,4,7,11-tetraaza-bicyklo[6.5.2]pentadekan Mangan(II)
- Dichlor-5,12-dimethyl-1,5,8,12-teraaza-bicyklo[7.6.2]heptadekan Mangan(II)
- Dichlor-5,13-dimethyl-1,5,9,12-teraaza-bicyklo[7.7.2]heptadekan Mangan(II)
- Dichlor-3,10-bis(butylkarboxy)-5,12-dimethyl-1,5,8,12-teraaza-bicyklo-[6.6.2]hexadekan Mangan(II)
- Diakva-3,10-dikarboxy-5,12-dimethyl-1,5,8,12-teraaza-bicyklo-[6.6.2]hexadekan Mangan(II)
- Chlor-20-methyl-1,9,20,24,25-pentaaza-tetracyklo-[7.7.7.1^{3,7}.1^{11,15}]-pentacosa-3,5,7(24),11,13,15(25)-hexaen Mangan(II) hexafluorfosfát
- Trifluormethansulfono-20-methyl-1,9,20,24,25-pentaaza-tetracyklo-[7.7.7.1^{3,7}.1^{11,15}]-pentacosa-3,5,7(24),11,13,15(25)-hexaen Mangan(II) trifluormethansulfonát
- Trifluormethansulfono-20-methyl-1,9,20,24,25-pentaaza-tetracyklo-[7.7.7.1^{3,7}.1^{11,15}]-pentacosa-3,5,7(24),11,13,15(25)-hexaen Železo(II) trifluormethansulfonát
- Chlor-5,12,17-trimethyl-1,5,8,12,17-pentaaza-bicyklo[6.6.5]nonadekan Mangan(II) hexafluorfosfát
- Chlor-4,10,15-trimethyl-1,4,7,10,15-pentaaza-bicyklo[5.5.5]heptadekan Mangan(II) hexafluorfosfát
- Chlor-5,12,17-trimethyl-1,5,8,12,17-pentaaza-bicyklo[6.6.5]nonadekan Mangan(II) chlorid
- Chlor-4,10,15-trimethyl-1,4,7,10,15-pentaaza-bicyklo[5.5.5]heptadekan Mangan(II) chlorid

Výhodné komplexy použitelné jako katalyzátory bělidel na bázi přechodného kovu obecně nezahrnují pouze monometalické mononukleární typy komplexů, jak jsou uvedeny výše, ale též bimetalické, trimetalické nebo klastrové typy, zejména polymetalické komplexy, které se v přítomnosti primárního oxidačního činidla chemicky transformují na aktivní monometalické mononukleární komplexy. Monometalické mononukleární komplexy jsou výhodné. Jak je zde definováno, monometalický mononukleární katalyzátor bělidla obsahuje pouze jeden atom přechodného kovu na molekulu komplexu. Monometalický mononukleární komplex je komplex, v němž jsou všechny donorové atomy základního makrocyclického ligandu vázány ke stejnému atomu přechodného kovu, tj. základní makrocyclický ligand nepřemostňuje ani dva nebo více atomů přechodného kovu.

Přechodný kov katalyzátoru

Stejně jako se makrocyclický ligand nemůže libovolně měnit pro účely předkládaného vynálezu, nemůže se svobodně měnit ani přechodný kov. Důležitou částí předkládaného vynálezu je dospět ke kompatibilitě mezi volbou ligandu a volbou kovu, což je podmínkou optimální katalýzy bělidla. Obecně obsahuje předkládaný katalyzátor bělidla na bázi přechodného kovu přechodný kov volený ze skupiny Mn(II), Mn(III), Mn(IV), Mn(V), Fe(II), Fe(III), Fe(IV), Co(I), Co(II), Co(III), Ni(I), Ni(II), Ni(III), Cu(I), Cu(II), Cu(III), Cr(II), Cr(III), Cr(IV), Cr(V), Cr(VI), V(III), V(IV), V(V), Mo(IV), Mo(V), Mo(VI), W(IV), W(V), W(VI), Pd(II), Ru(II) a Ru(IV).

Výhodné přechodné kovy v běžných katalyzátorech bělidla na bázi přechodného kovu jsou komplexy manganu, železa a chrómu, výhodně skupiny Mn(II), Mn(III), Mn(IV), Fe(II), Fe(III), Cr(II), Cr(III), Cr(IV), Cr(V) a Cr(VI), výhodněji manganu a železa, nejvýhodněji manganu. Výhodné oxidační stavy jsou (II) a (III). Mn(II) je vhodný v nízkospinové i vysokospinové elektronové konfiguraci. Je však nutno poznamenat že komplexy nízkospinového Mn(II) jsou v oblasti koordinační chemie vzácné. Označení (II) nebo (III) se týká oxidačního

stavu koordinovaného přechodného kovu; koordinovaný kovový atom není volný iont ani neváže jako ligand pouze vodu.

Ligandy

Výraz „ligand“ představuje libovolnou skupinu schopnou přímé kovalentní vazby na atom kovu. Ligandy mohou nést náboj nebo být elektroneutrální a mohou nabývat různých podob; např. jednoduché jednovazné donory jako chlorid nebo jednoduchý amin vytvářející k atomu kovu jednoduchou koordinační vazbu, která vychází z jednoho místa; kyslík nebo ethylen, které mohou s kovem vytvářet trojčlenný kruh a jejich koordinační vazby tedy vycházejí ze dvou různých míst; větší skupiny jako ethylendiamin nebo aza-makrocykly vytvářející plný počet možných jednoduchých vazeb dostupných na jednom nebo několika atomech kovu a poskytující množství volných elektronových párů nebo alternativních vazebných míst volného ligandu. Řada ligandů vytváří ještě jiné než jednoduché koordinační vazby a poskytuje více vazebných míst.

Ligandy vhodné pro předkládaný vynález se dělí do několika skupin: základní makropolycyklické rigidní ligandy, výhodně můstkově zesíťovaný makropolycyklos (komplex přechodného kovu výhodně obsahuje jeden takovýto ligand, může jich však obsahovat i více, např. dva, ale ne ve výhodných mononukleárních komplexech); další volitelné ligandy, které se zásadně liší od základních makropolycyklických rigidních ligandů (těchto ligandů je obvykle přítomno 0 až 4, výhodně 1 až 3); a ligandy vázané na kov pouze přechodně v rámci katalýzy, typicky voda, hydroxid, kyslík nebo peroxid. Ligandy této třetí skupiny nejsou nezbytné z hlediska definice katalyzátoru bělidla na bázi přechodného kovu, což je stabilní, chemicky izolovatelné individuum, plně charakterizovatelné. Ligandy, které donorově váží kov, mají na donorových atomech nejméně jeden volný elektronový pár, tj jejich donorová kapacita, neboli denticita je nejméně rovna počtu donorových atomů. Kapacita donorů bývá využita plně i pouze částečně.

Makropolycyklické rigidní ligandy

Makropolycyklické rigidní ligandy jsou pro předkládané katalyzátory na bázi komplexů přechodných kovů zásadní. Makropolycyklický ligand je koordinován (kovalentně vázán k libovolnému výše zmíněnému přechodnému kovu) nejméně 3, výhodně nejméně 4 a nejvýhodněji 4 nebo 5 donorovými atomy ke stejnému přechodnému kovu.

Obecně lze na makropolycyklický rigidní ligand pohlížet jako na specificky vybranou strukturu („výchozí makrocyclus“), do níž byl vnesen další prvek strukturní rigidity. Výraz „rigidní“ lze chápat jako opak k pojmu flexibilní: viz Busch, D.H., *Chemical Reviews.*, (1993), 93, 847-860, uvedeno v odkazech. Konkrétněji „rigidní“ znamená, že základní ligand vhodný pro předkládané účely, musí být měřitelně rigidnější než („výchozí makrocyclus“), který je jinak identický (má stejnou velikost kruhu, typ a počet atomů v hlavním kruhu), ale nemá superstrukturu (zejména můstkové skupiny, výhodně můstkově síťující skupiny) jako rigidní ligand. Při srovnávání rigidity makrocyclů majících a nemajících superstrukturu musí odborník vyjít z volné formy makrocyclu (ne vázaného na kov). Rigidita je dobře známým kritériem pro srovnávání makrocyclů; vhodnými prostředky pro její určování, měření nebo srovnávání jsou výpočetní postupy (viz např. Zimmer, *Chemical Reviews.*, (1995), 95(38), 2629-2648, nebo Hancock *et al.*, *Inorganica Chimica Acta*, (1989), 164, 73-84. Srovnání rigidity dvou makrocyclů může rovněž usnadnit jednoduše výstavba molekulárního modelu, takže není nezbytně nutné znát absolutní energie konfiguračních stavů, nebo je přesně počítat. Vynikající porovnání rigidity makrocyclů lze provést pomocí levného počítačového programu (PC) ALCHEMY III, (Tripos Associates). Tripos rovněž prodává dražší software umožňující nejen srovnání, ale též absolutní výpočet; nebo alternativně lze použít SHAPES (viz . Zimmer, *Chemical Reviews.*, (1995), 95(38), 2629-2648). V kontextu s předkládaným vynálezem bylo pozorováno, že existuje vztah mezi optimální flexibilitou výchozího makrocyclu a můstkově zesíťované formy. Zcela neočekávaně je výhodnější vycházet z makrocyclu obsahujícího nejméně 4 donorové atomy, jako jsou

cyklamové deriváty a zavést do nich můstkové síťování, než má-li výchozí makrocyklus rigidnější strukturu. Dále bylo pozorováno, že můstkově zesíťované struktury jsou výhodnější než struktury zesíťované jiným způsobem.

Makrocyclické rigidní ligandy vhodné pro předkládaný vynález samozřejmě nejsou omezeny na struktury syntetizované z výchozích flexibilních makrocyklů „rigidizací“ nebo „konformační modifikací“, vhodné jsou i další syntetické prostředí, jako např. syntéza na templátu. Viz např. Busch *et al.*, přehledný článek v „*Heterocyclic compounds: Aza-crown macrocycles*“, Bradshaw *et al.*, Wiley-Interscience, (1993) viz výše v kapitole „Dosavadní stav techniky“.

Makropolycyclické rigidní ligandy předkládaného vynálezu obsahují:

- (i) organický makrocyclický kruh obsahující 4 a více donorových atomů (výhodně nejméně 3, výhodněji nejméně 4 z nich jsou N), přičemž donorové atomy jsou vzájemně odděleny kovalentními vazbami nejméně 1, výhodně 2 nebo 3 nedonorových atomů, 2 až 5 (výhodně 3 až 4, výhodněji 4) donorové atomy se koordinují ke stejnému přechodnému kovu v komplexu;
- (ii) vazebná skupina, výhodně řetězec vytvářející můstkovou síťující vazbu kovalentně spojuje nejméně 2 (výhodně nesousední) donorové atomy organického makrocyklu, tyto kovalentně spojené (výhodně nesousední) donorové atomy jsou síťovými donorovými atomy koordinujícími stejný přechodný kov do komplexu; přičemž tato vazebná skupina (výhodně řetězec vytvářející můstkovou síťující vazbu) obsahuje 2 až 10 atomů (řetězec vytvářející můstkovou síťující vazbu výhodně obsahuje 2, 3 nebo 4 nedonorové atomy a 4 až 6 nedonorových atomů s dalším donorovým atomem).

Podle výhodného provedení je můstkově zesíťovaný makropolycyklus koordinován 4 nebo 5 dusíkovými atomy ke stejnému přechodnému kovu a obsahuje:

- (i) organický makrocyclický kruh obsahující 4 a více donorových atomů volených z N, případně O a S, nejméně 2 donorové atomy jsou N (výhodně nejméně 3, výhodněji nejméně 4 donorové atomy jsou N), přičemž donorové atomy jsou vzájemně odděleny kovalentními vazbami 2 nebo 3 nedonorových atomů, 2 až 5 (výhodně 3 až 4, výhodněji 4) donorové atomy se koordinují ke stejnému přechodnému kovu v komplexu;
- (ii) řetězec vytvářející můstkovou síťující vazbu kovalentně spojuje nejméně 2 nesousední N donorové atomy organického makrocycclu, tyto kovalentně spojené nesousední N donorové atomy jsou síťovými donorovými atomy koordinujícími stejný přechodný kov do komplexu; přičemž tento řetězec vytvářející můstkovou síťující vazbu obsahuje 2 až 10 atomů (výhodně 2, 3 nebo 4 nedonorové atomy a 4 až 6 nedonorových atomů s dalším donorovým, výhodně N, atomem).

Jak je zřejmé z uvedených souvislostí a ilustrací, zkušený pracovník v oboru může získat další informace, jestliže budou některé výrazy ještě dodatečně definovány a ilustrovány. Výraz „makrocyclické kruhy“ představuje kovalentně spojené kruhy obsahující a více donorových atomů (např. heteroatomy jako dusík nebo kyslík) spojené uhlíkatými můstky, každý makrocyclický kruh musí být nejméně desetičlenný, výhodně nejméně dvanáctičlenný. Jeden makropolycyclický rigidní ligand může obsahovat více než jeden kruh libovolného typu, přičemž alespoň jeden makrocycklus musí být identifikovatelný. Navíc podle výhodného provedení heteroatomy nesmí přímo sousedit. Výhodné katalyzátory bělidla na bázi přechodného kovu mají makropolycyclický rigidní ligand obsahující makrocycklus (hlavní kruh) 10-členný až 20-členný, výhodně 12-členný až 18-členný, výhodněji 12-členný až 20-členný, nejvýhodněji 12-členný až 16-členný.

Ve výhodných sloučeninách předkládaného vynálezu jsou „makrocyclické kruhy) kovalentně vázané kruhy vytvořené ze čtyř a více donorových atomů volených z N a případně O a S, nejméně dva z těchto donorových atomů jsou N spojené C_{2-3} řetězci a každý makrocycklus musí být nejméně 12-členný. Můstkově zesíťovaný makropolycyclický ligand může být tvořen i několika různými kruhy, ale alespoň jeden makrocycklus musí být identifikovatelný. Navíc, pokud není uvedeno jinak, žádné dva heteroatomy nesmí přímo sousedit. Výhodné katalyzátory bělidla na bázi přechodného kovu mají můstkově zesíťovaný makropolycyclický rigidní ligand obsahující organický makrocycklus nejméně 12-členný, výhodně 12-členný až 20-členný, nejvýhodněji 12-členný až 16-členný.

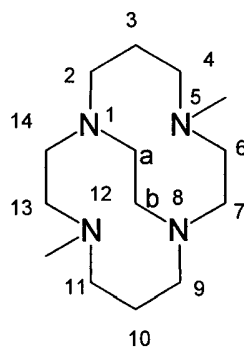
„Donorové atomy“ jsou heteroatomy jako N, O, P nebo S (výhodně N, O a S), které po inkorporování do ligandu stále mají nejméně jeden volný elektronový pár schopný tvorby donor-akceptorové vazby s kovem. Výhodné katalyzátory bělidla na bázi přechodného kovu jsou ty, jejichž můstkově zesíťovaný makropolycyclický ligand obsahuje organický makrocycklus tvořený heteroatomy volenými ze skupiny N, O, S a P, výhodně N a O, nejvýhodněji N. Rovněž výhodné jsou můstkově zesíťované makropolycyclické ligandy obsahující 4 nebo 5 donorových atomů, které jsou všechny koordinovány ke stejnému atomu přechodného kovu. Nejvýhodnější katalyzátory bělidla na bázi přechodného kovu jsou ty, jejichž můstkově zesíťovaný makropolycyclický ligand obsahuje 4 N donorové atomy, všechny koordinované ke stejnému atomu přechodného kovu a ty, jejichž můstkově zesíťovaný makropolycyclický ligand obsahuje 5 N donorových atomů, všechny koordinované ke stejnému atomu přechodného kovu.

„Nedonorové atomy“ makropolycyclického rigidního ligandu jsou obvykle uhlíkové atomy, i když si lze představit i řadu jiných atomů, nacházejících se zejména v exocyclických substituentech (jako jsou navěšené skupiny, jak bude ilustrováno dále) makrocycklů. Tyto atomy nemají zásadní funkci donorů pro vznik koordinační vazby

s kovem, ani to nejsou uhlíky. V širokém slova smyslu je „nedonorový atom“ libovolný atom, který se neúčastní tvorby donor-akceptorové vazby s kovem katalyzátoru. Příkladem takovýchto atomů jsou heteroatomy jako síra sulfonátové skupiny, která se neúčastní koordinační vazby, fosfor fosfoniové soli, fosfor P(V) oxidu, kov nepatřící mezi přechodné kovy, apod. V některých provedeních předkládaného vynálezu jsou všechny nedonorové atomy atomy uhlíku.

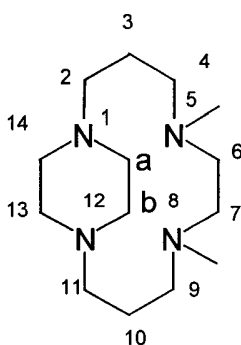
Výraz „makropolycyklický ligand“ se týká základního ligandu důležitého pro tvorbu kovového katalyzátoru. Jak výraz naznačuje, jde o ligand současně makrocyclický a polycyklický. „Polycyklický“ znamená nejméně bicyclický. Základní makropolycyklické ligandy musí být rigidní, výhodně můstkově zesíťované.

Některé příklady makropolycyklických rigidních ligandů mají níže uvedené struktury 1.3 až 1.6:

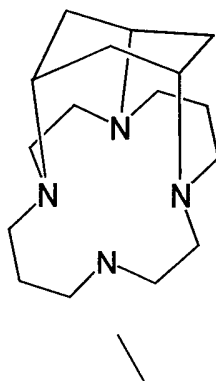


1.3

Ligand 1.3 je makropolycyklický rigidní ligand předkládaného vynálezu. Je to velmi výhodný derivát cyklamu, můstkově zesíťovaný, substituovaný methylovými skupinami (všechny N atomy jsou terciární). Systematický název tohoto ligandu je 5,12-dimethyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyklo[6.6.2]hexadekan, dle rozšířeného Baeyerova systému. Viz „*A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds: Recommendations 1993*“, R. Panico, W.H. Powell and J-C Richer (Eds), Blackwell Scientific Publications, Boston, 1993; viz zejména sekci R-2.4.2.1. Podle obvyklého značení jsou atomy N¹ a N⁸ „čelné atomy“, konkrétněji „čelné donorové atomy“, protože obsahují volný elektronový pár pro koordinační vazbu s kovem. N¹ je spojen se dvěma nesíťovými donorovými atomy N⁵ a N¹² nasycenými uhlíkatými řetězci 2,3,4 a 14,13 a se síťovým donorovým atomem N⁸ vazebnou skupinou a,b, což je zde nasycený C₂ řetězec. N⁸ je spojen se dvěma nesíťovými donorovými atomy N⁵ a N¹² nasycenými uhlíkatými řetězci 6,7 a 9,10,11. Řetězec a,b je vazebná skupina, výhodně „můstkově síťujícího“ typu. „Makrocyklus“ ligandu 1.3, neboli „hlavní kruh“ (IUPAC) obsahuje všechny čtyři donorové atomy a řetězce 2,3,4; 6,7; 9,10,11 a 13,14, neobsahuje a,b. Tento kruh je bicyklický. Krátký můstek, neboli „vazebná skupina“ a,b je „můstková síťující vazba“ . kde a,b přetíná makrocyklus.



Ligand 1.4 vyhovuje předkládané definici makropolycyklických ligandů, ale není výhodný, protože není můstkově zesíťovaný, jak je zde definováno. Vazebná skupina s,b totiž spojuje „sousední“ donorové atomy N^1 a N^{12} , což nespadá mezi výhodná provedení, viz pro srovnání předcházející makropolycyklický rigidní ligand, v němž vazebná skupina a,b je můstkově síťující skupinou a spojuje nesousední donorové atomy.



1.5

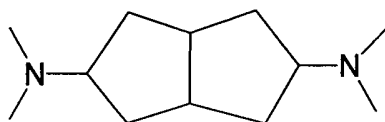
Ligand 1.5 vyhovuje předkládané definici makropolycyklických ligandů. Tento ligand lze považovat za „hlavní kruh“. Jde o tetraaza-makrocycklus s třemi síťovými donorovými atomy. Tento makrocycklus je přemostěn vazebnou skupinou o složitější struktuře, než je jednoduchý řetězec neboť obsahuje sekundární kruh. Vazebná skupina obsahuje jak můstkově síťující vazbu tak můstkovou nesíťující vazbu.



1.6

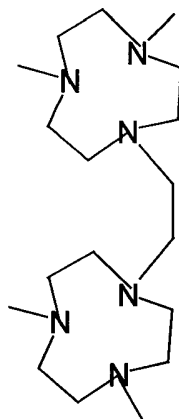
Ligand 1.6 vyhovuje předkládané definici makropolycyklických rigidních ligandů. Obsahuje 5 donorových atomů, z toho dva čelné. Ligand 1.6 je výhodný můstkově zesíťovaný ligand. Neobsahuje žádný exocyklický nebo přivěšený aromatický substituent.

Pro účely porovnání jsou dále uvedeny ligandy 1.7 a 1.8, odlišné od výše uvedených ligandů 1.3 až 1.6, které nevyhovují ani široce pojaté definici předkládaných makropolycyklických rigidních ligandů, ani výhodnému typu můstkově zesíťovaných ligandů a jsou tedy zcela mimo rámec předkládaného vynálezu.



1.7

V ligandu 1.7 není žádný dusíkový atom síťovým donorovým atomem. Počet donorových atomů je nedostatečný.



1.8

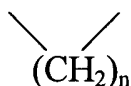
Ligand 1.8 je též mimo rámec předkládaného vynálezu. Dusíkové atomy nejsou čelné donorové atomy a C_2 vazba mezi dvěma hlavními kruhy nevyhovuje definici předkládané „vazebné skupiny“ protože místo můstku přes jeden makrocyclus vytváří spojení mezi dvěma různými kruhy. Taková vazba neuděluje makromolekule požadovanou rigiditu ve smyslu „makropolycyklického rigidního ligandu“. Viz definici „vazebné skupiny“ v následujícím textu.

Obecně základní předkládané makropolycyklické rigidní ligandy (a odpovídající katalyzátory na bázi přechodného kovu) obsahují:

- (a) nejméně jeden hlavní makrocyclus obsahující 4 nebo více heteroatomů; a
- (b) kovalentně vázanou nekovovou superstrukturu zvyšující rigiditu makrocyclu, výhodně volenou z:
 - (i) zesíťovaná superstruktura, např. vazebnou skupinou;
 - (ii) můstkově zesíťovaná superstruktura, např. můstkově síťující vazebnou skupinou; a
 - (iii) jejich kombinace.

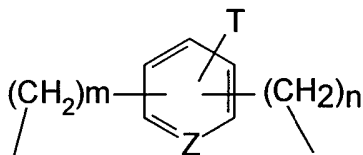
Výraz „superstruktura“ je použit ve smyslu definice dle Busch, D.H., *Chemical Reviews*, (1993), 93, 847-880, zahrnuto v odkazech.

Výhodné předkládané superstruktury nejen zvyšují rigiditu příslušného makrocyclu, ale též favorizují vznik skládané superstuktur makrocyclu, která koordinuje kov do klece. Vhodné superstruktury mohou být pozoruhodně jednoduché, např. vazebná skupina typu 1.9 nebo 1.10



1.9

kde n je celé číslo, např. 2 až 8, výhodně méně než 6, typicky 2 až 4, nebo



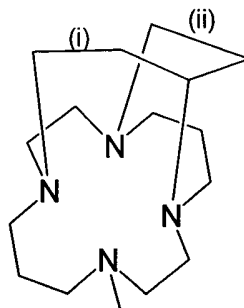
1.10

kde m a n jsou celá čísla 1 až 8, výhodněji 1 až 3, Z je N nebo CH; a T je kompatibilní substituent, např. H, alkyl, trialkylamonium, halogen, nitro, sulfonát apod. Aromatické jádro v ligandu 1.10 lze nahradit nasyceným kruhem, kde atom ze skupiny Z vázaný do kruhu obsahuje N, O, S nebo C.

Nehledě k teorii lze předpokládat že stavební změna v makropolycyklickém ligandu, která vede ke zvýšení kinetické a/nebo termodynamické stability příslušného kovového komplexu vyrůstá buď z topologických omezení nebo ze zvýšené rigidity (ztráty flexibility), případně z obou příčin, při porovnání s příslušným volným makrocyklem, který není sevřen superstrukturou. Předkládané makropolycyklické rigidní ligandy a výhodné můstkově zesíťované typy, tzv. „ultra-rigidní“ kombinují dva zdroje fixovaných stavebních změn. Ve výhodných předkládaných ligandech jsou vazebné skupiny a

příslušné makrocykly spojeny tak, aby vytvářely významný podíl „skládané“ superstruktury, typicky větší, než v mnoha známých superstrukturních ligandech, jejichž superstruktura je vázána na většinou planární útvar, často nenasyceného makrocyklu. Viz např. Busch, D.H., *Chemical Reviews*, (1993), 93, 847-880. Dále, výhodné předkládané ligandy mají řadu zvláštních vlastností: (1) vysokou afinitu k protonům, jsou to tzv. „protonové houby“; (2) pomalu reagují s multivalentními přechodnými kovy, což ve spojení s vlastností (1) znamená, že syntéza jejich komplexů s hydrolyzovatelnými kovovými ionty je v hydroxylových rozpouštědlech obtížná; (3) při koordinaci k atomům přechodných kovů, jak je zde popsáno, vedou ke vzniku komplexů o vyjimečné kinetické stabilitě, neboť kovové ionty jen velmi pomalu disociují za podmínek, které běžně ruší komplexy s běžnými ligandy; a (4) jejich komplexy jsou vyjimečně termodynamicky stabilní; i když kvantitativní stanovení termodynamické stability může být narušeno neobvyklou kinetikou disociace přechodného kovu z komplexu.

Jiné vhodné ale složitější superstruktury vhodné pro předkládané účely jsou struktury obsahující přídatný kruh, jako je uvedeno např. u ligandu 1.5. K makrocyklu lze připojit ještě další síťované superstruktury, jako např. u typu ligandu 1.4. Naproti tomu, můstkově zesíťované superstruktury nečekaně zvyšují význam makrocyclických ligandů při katalýze oxidace: výhodný typ, můstkově zesíťované superstruktury je v ligandu 1.3. Ilustrativní superstrukturou obsahující jak můstkové zesíťování, tak obyčejné síťování, je ligand 1.11:



V 1.11 je vazebná skupina (i) můstkově síťující, vazebná skupina (ii) nikoli. Ligand 1.11 je méně výhodný než 1.3.

Obecněji: „vazebná skupina“, jak je zde definována, je kovalentně vázaná skupina obsahující několik atomů, mající nejméně dvě vazebná místa pro kovalentní vazbu na makrocyklus, a která přitom není součástí hladvního kruhu nebo kruhů příslušného makrocyklu. Jinými slovy, s výjimkou vazeb na příslušný makrocyklus je vazebná skupina celá v superstruktuře.

Ve výhodném provedení předkládaného vynálezu je můstkově zesíťovaný makropolycyklický ligand koordinován 4 nebo 5 donorovými atomy ke stejnému přechodnému kovu. Tento ligand obsahuje:

- (i) organický makrocyklický kruh obsahující 4 nebo více donorových atomů (výhodně nejméně 3, výhodněji nejméně 4 donorové atomy jsou N), přičemž donorové atomy jsou vzájemně odděleny kovalentními vazbami 2 nebo 3 nedonorových atomů, 2 až 5 (výhodně 3 až 4, výhodněji 4) donorové atomy se koordinují ke stejnému přechodnému kovu v komplexu; a
- (ii) řetězec vytvářející můstkovou síťující vazbu kovalentně spojuje nejméně 2 nesousední donorové atomy organického makrocyklu, tyto kovalentně spojené nesousední donorové atomy jsou síťovými donorovými atomy koordinujícími stejný přechodný kov do komplexu; přičemž tato vazebná skupina (výhodně řetězec vytvářející můstkovou síťující vazbu) obsahuje 2 až 10 atomů (výhodně řetězec vytvářející můstkovou síťující vazbu obsahuje 2, 3 nebo 4 nedonorové atomy a 4 až 6 nedonorových atomů s dalším donorovým atomem).

Výrazy „můstkově zesíťovaný“ nebo „můstkové síťování“ se týká kovalentní ligace, přemostění nebo vytvoření „T“ vazby přes makrocyklický kruh, jehož dva donorové atomy jsou spojeny s vazebnou

skupinou, např. přídavný řetězec, který není součástí makrocyklu, a dále výhodně zahrnuje nejméně jeden donorový atom (výhodně N) v každé části makrocyklu rozděleného ligací, přemostěním nebo „T“ vazbou. Můstkové síťování neobsahuje struktura 1.4, je přítomno ve struktuře 1.3, kde dva donorové atomy výhodného makrocyklu jsou spojeny tak, že donorový atom není v obou částech přetnutého kruhu. Samozřejmě, pokud je v ligandu můstkově síťující vazba, lze přidat ještě další typ síťování a vzniklá struktura si stále zachovává výhodnou vlastnost můstkového zesíťování: viz struktura 1.11. „Můstkově síťující řetězec“ je tedy velmi výhodným typem vazebné skupiny. Obsahuje několik atomů, má nejméně dvě vazebná místa pro kovalentní vazbu na makrocyklus a přitom není součástí původního makrocyklu (hlavního kruhu). Na makrocyklus je navázán způsobem, který vyhovuje podmínkám pro „můstkové zesíťování“.

Výraz „sousední“ v souvislosti s donorovými atomy makrocyklu znamená, že mezi dvěma donorovými atomy makrocyklu již nejsou žádné další donorové atomy; všechny atomy mezi donorovými atomy jsou nedonorové, typicky jde o atomy uhlíku. Doplnující výraz „nesousední“ v souvislosti s donorovými atomy makrocyklu znamená, že mezi dvěma donorovými atomy makrocyklu je alespoň jeden další donorový atom. Ve výhodných případech, jako je např. můstkově zesíťovaný tetraaza-makrocyklus, obsahuje struktura nejméně jeden pár nesousedních donorových atomů, které jsou síťovými atomy, a ještě další pár nesíťových donorových atomů.

„Síťové“ atomy jsou atomy makropolycyklického ligandu, které jsou vázané ve struktuře makrocyklu tak, že každá nedonorová vazba k tomuto atomu je jednoduchá kovalentní vazba, v molekule existuje dostatečné množství jednoduchých kovalentních vazeb vedoucích k „síťovému“ atomu tak, že se stává křížovatkou nejméně dvou kruhů makrocyklu, tento počet kruhů je maximální počet zjistitelný pohledem na strukturu nekoordinovaného ligandu.

Předkládané kovové katalyzátory bělidla obsahují uhlíkové „síťové“ atomy, avšak, což je významné, v některých výhodných

provedeních vynálezu jsou všechny základní „sít'ové“ atomy heteroatomy, všechny heteroatomy jsou terciární a jsou koordinovány jedním volným elektronovým párem donorovou vazbou ke kovu. Výhodné předkládané katalyzátory bělidla na bázi přechodného kovu musí obsahovat nejméně dva dusíkové „sít'ové“ atomy, které jsou koordinovány jedním volným elektronovým párem donorovou vazbou ke kovu. „Sít'ové“ atomy jsou tedy nejen křižovatkou kruhů makrocyklu ale též křižovatkou chelátových kruhů.

Výraz „další donorový atom“ znamená (pokud není uvedeno jinak) jiný donorový atom než donorový atom obsažený v makrocyklu základního makropolycyklu. „Další donorový atom“ je např. v exocyklickém substituentu makrocyklického ligandu, nebo v můstkově sít'ujícím řetězci. V některých výhodných provedeních vynálezu je „další donorový atom“ přítomen pouze v můstkově sít'ujícím řetězci.

Výraz „koordinován ke stejnému přechodnému kovu“ má zdůraznit, že se ten určitý donorový atom nebo ligand neváže ke dvěma či více atomům kovu, ale pouze k jednomu.

Volitelné ligandy

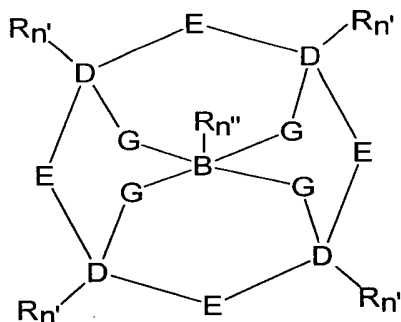
Předkládaný katalyzátor bělidla na bázi přechodného kovu někdy obsahuje ještě další ligandy, nemakropolycyklického typu, koordinované ke kovu, které doplňují koordinační sféru kovového komplexu. Tyto ligandy obsahují libovolný počet atomů schopných dodávat elektrony do katalyzátorového komplexu, výhodné ligandy tohoto typu mají denticitu 1 až 3, výhodně 1. Příklady volitelných ligandů jsou H_2O , ROH , NR_3 , RCN , OH^- , OOH^- , RS^- , RO^- , RCOO^- , OCN^- , SCN^- , N_3^- , CN^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , O_2^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} nebo aromatické N donory jako pyridiny, pyraziny, pyrazoly, imidazoly, benzimidazoly, pyrimidiny, triazoly a thiazoly, kde R je H, případně substituovaný alkyl nebo substituovaný aryl. Výhodné katalyzátory bělidla na bázi přechodného kovu obsahují 1 až 2 ligandy nemakropolycyklického typu.

Výraz „ligand nemakropolycyklického typu“ se týká ligandů vyjmenovaných výše, které nejsou pro tvorbu kovového katalyzátoru nezbytné a které nemají strukturu můstkově zesíťovaných makropolycyklů. Výraz „nejsou nezbytné“ v souvislosti s ligandy nemakropolycyklického typu má naznačit, že tyto ligandy mohou být v rámci široce pojaté definice vynálezu substituovány řadou alternativních ligandů. Je však zřejmé, že ve výhodných provedeních vynálezu, kde vhodnou volbou makropolycyklického ligandu, nemakropolycyklického ligandu a přechodného kovu je jemně vyvážen soulad ve sloučenině komplexního katalyzátoru s přechodným kovem, může změna volitelného ligandu, zejména za jiný zde neuvedený ligand, vyvolat podstatnou změnu v účinnosti.

Výraz „kovový katalyzátor“ nebo „katalyzátor bělidla na bázi přechodného kovu“ se týká sloučeniny katalyzátoru předkládaného vynálezu a běžně obsahuje výraz „kov“ pokud to není z kontextu absolutně zřejmé. Je vhodné připomenout, že popis vynálezu dále obsahuje i zmínku o volitelných katalytických materiálech. Proto výraz „katalyzátor bělidla“ může znamenat i volitelné organické katalyzátory neobsahující kov, nebo i katalyzátory s kovem, které však nemají přínos předkládaných katalyzátorů. Například jde o známé sloučeniny porfyrinů s kovy nebo fotoaktivní bělidla obsahující kov.

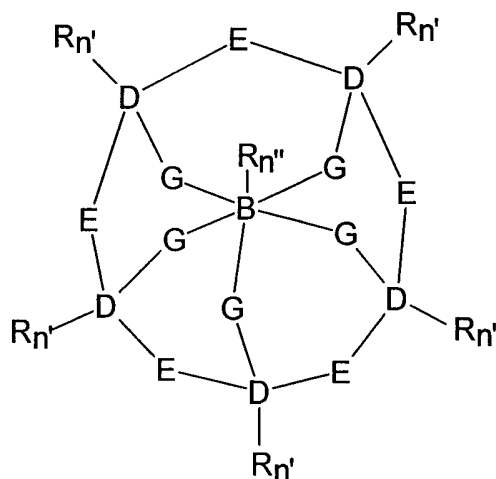
Můstkově zesíťované makropolycyklické ligandy jsou ligandy volené ze skupiny zahrnující:

- (i) můstkově zesíťovaný makropolycyklický ligand obecného vzorce I, o denticitě 4 nebo 5:



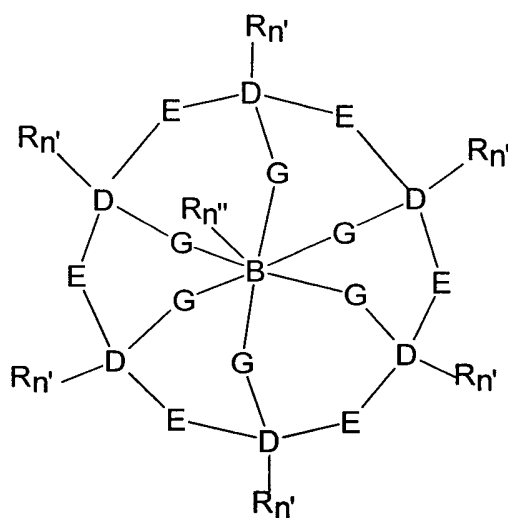
(I)

- (ii) můstkově zesíťovaný makropolycyklický ligand obecného vzorce II, o denticitě 5 nebo 6:



(II)

- (iii) můstkově zesíťovaný makropolycyklický ligand obecného vzorce III, o denticitě 6 nebo 7:



(III)

přičemž v uvedených obecných vzorcích je:

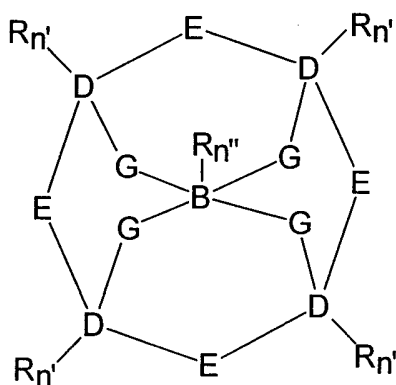
- každé „E“ skupina $(CR_n)_a-X-(CR_n)_{a'}$, kde $-X-$ je voleno ze skupiny zahrnující O, S, NR a P nebo je kovalentní vazba, výhodně X je kovalentní vazba a pro každé E platí, že součet $a+a'$ lze volit z 1 až 5, výhodněji 2 až 3;
- každé „G“ je skupina $(CR_n)_b$;
- každé „R“ je nezávisle voleno z H, alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, alkylaryl (např. benzyl) a heteroaryl, nebo dvě i více skupin R jsou kovalentně spojeny a tvoří aromatický, heteroaromatický kruh nebo cykloalkyl či heterocykloalkyl;
- každé „D“ je donorový atom nezávisle volený ze skupiny zahrnující N, O, S a P, přičemž nejméně dva D atomy jsou síťovými donorovými atomy koordinujícími přechodný kov (podle výhodného provedení jsou všechny donorové atomy D donorovými atomy koordinujícími přechodný kov, narozdíl od heteroatomů ve struktuře, které nejsou donorovými atomy D, jako například heteroatomy ze skupiny E; non-D heteroatomy, které nemusí tvořit koordinační vazbu a také ji netvoří, ačkoli jsou zahrnuty ve výhodném provedení);
- „B“ je uhlíkový atom nebo „D“ donorový atom nebo cykloalkyl nebo heterocyklus;
- každé „n“ je celé číslo nezávisle voleno z 1 nebo 2, doplněk do vazebnosti uhlíkového atomu, který kovalentně váže skupiny R;
- každé „n'“ je celé číslo nezávisle voleno z 0 nebo 1, doplněk do vazebnosti D donorového atomu, který kovalentně váže skupiny R;
- každé „n“ je celé číslo nezávisle voleno z 0, 1 nebo 2, doplněk do vazebnosti B atomu, který kovalentně váže skupiny R;
- každé „a“ a „a'“ je celé číslo nezávisle voleno z 0 až 5, výhodně součet $a+a'$ je roven 2 nebo 3, přičemž součet „a“ + „a'“ v ligandu obecného vzorce I je v rozmezí 6 (výhodně 8)

- až 12, součet „a“ + „a‘ “ v ligandu obecného vzorce II je v rozmezí 8 (výhodně 10) až 15 a součet „a“ + „a‘ “ v ligandu obecného vzorce III je v rozmezí 10 (výhodně 12) až 18;
- každé „b“ je celé číslo nezávisle voleno z 0 až 9, výhodně 0 až 5 (příčemž pokud $b=0$ skupina $(CR_n)_0$ představuje kovalentní vazbu), nebo v kterémkoli z výše uvedených vzorců, jedna nebo více skupin $(CR_n)_b$ kovalentně vázaných mezi atomy D a B může chybět pokud alespoň dvě skupiny $(CR_n)_b$ kovalentně spojují dva z atomů D k atomu B, součet všech „b“ je v rozmezí 1 až 5.

Výhodné katalyzátory bělidla na bázi přechodného kovu jsou sloučeniny, kde v můstkově zesíťovaných ligandech jsou atomy D a B voleny ze skupiny zahrnující N a O, výhodně všechny D jsou N. Rovněž výhodné katalyzátory bělidla na bázi přechodného kovu jsou sloučeniny, kde v můstkově zesíťovaných ligandech jsou všechna „a“ nezávisle volena z celých čísel 2 a 3, všechna X jsou kovalentní vazby, všechna „a“ jsou 0 a všechna „b“ jsou nezávisle volena z celých čísel 0, 1 a 2. Nejvýhodnější jsou tetradentátové a pentadentátové můstkově zesíťované makropolycyklické ligandy.

Pokud není uvedeno jinak údaj o denticitě, jako např. „makropolycykklus o denticitě 4“ má charakterizovat ligand, konkrétně maximální počet donorových vazeb, které může ligand poskytnout do koordinačního komplexu s kovem. Výše uvedený příklad se týkal „tetradentátového“ ligandu. Podobně makropolycykklus obsahující 5 atomů dusíku, každý s volným elektronovým párem je „pentadentátový“. Předkládaný vynález zahrnuje bělicí přípravky v nichž makropolycyklický rigidní ligand vykazuje plnou denticitu při tvorbě katalytického komplexu přechodného kovu; vynález dále zahrnuje libovolné možné ekvivalenty, např. jestliže jeden nebo několikdonorových míst není přímo koordinováno na kov. To nastává je-li např. pentadentátový ligand koordinován čtyřmi donorovými atomy k přechodnému kovu a jeden donorový atom je protonizován.

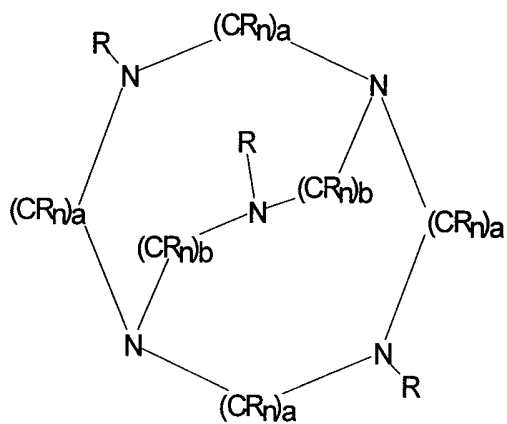
Výhodné bělicí přípravky obsahující kovové katalyzátory jsou přípravky, kde můstkově zesíťovaný makropolycyklický ligand je bicyklický; výhodně můstkově zesíťovaný makropolycyklický ligand je skupina obecného vzorce I:



(I)

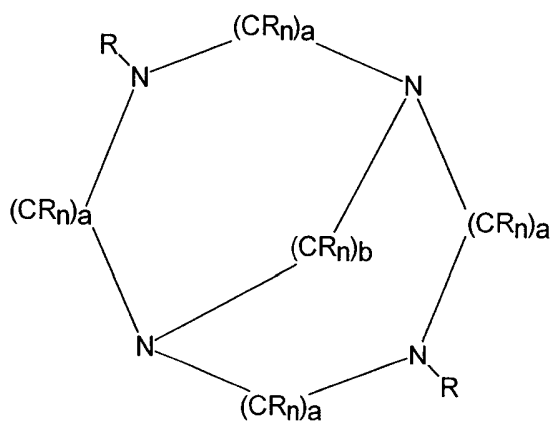
kde „a“ je nezávisle voleno z celých čísel 2 a 3 a každé „b“ je nezávisle voleno z celých čísel 0, 1 a 2.

Další výhodné můstkově zesíťované makropolycyklické ligandy jsou voleny ze skupiny



(I)

a

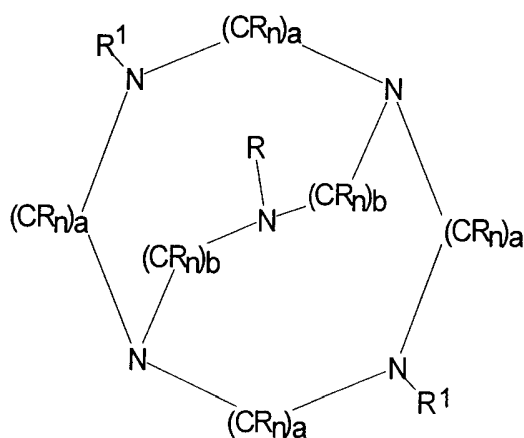


přičemž v uvedených obecných vzorcích (II):

- každé „R“ je nezávisle voleno z H, alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, alkylaryl (např. benzyl) a heteroaryl, nebo dvě i více skupin R

- jsou kovalentně spojeny a tvoří aromatický, heteroaromatický kruh nebo cykloalkyl či heterocykloalkyl;
- každé „n“ je celé číslo nezávisle voleno z 0, 1 nebo 2, doplněk do vazebnosti uhlíkového atomu, který kovalentně váže skupiny R;
 - každé „b“ je celé číslo nezávisle voleno z 2 a 3; a
 - každé „a“ je celé číslo nezávisle voleno z 2 a 3.

Další výhodné můstkově zesíťované makropolycyklické ligandy jsou ligandy obecného vzorce:

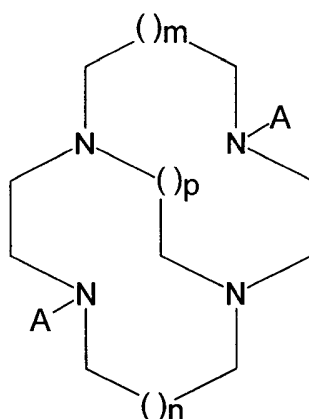


(I)

kde

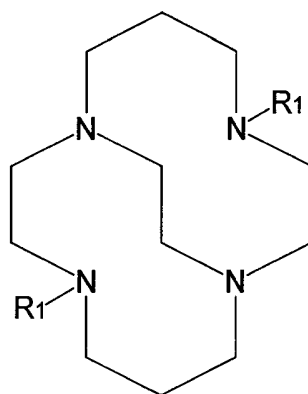
- každé „n“ je celé číslo nezávisle voleno 1 nebo 2, doplněk do vazebnosti uhlíkového atomu, který kovalentně váže skupiny R;
- každé „R“ a „R¹“ je nezávisle voleno z H, alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, alkylaryl a heteroaryl, nebo R a/nebo R¹ jsou kovalentně spojeny a tvoří aromatický, heteroaromatický kruh nebo cykloalkyl či heterocykloalkyl a kde výhodně všechna R jsou H a R¹ jsou nezávisle volena z lineárních nebo rozvětvených, substituovaných nebo nesubstituovaných C₁₋₂₀alkyl, alkenyl nebo alkynyl;
- každé „a“ je celé číslo nezávisle voleno z 2 a 3;
- výhodně jsou všechny dusíkové atomy v můstkové zesíťovaných makropolycyklických kruzích koordinovány k přechodnému kovu.

Další podskupina komplexů přechodných kovů výhodná pro předkládaný vynález a jeho postupy zahrnuje Mn(II), Fe(II) a Cr(II) komplexy ligandů obecného vzorce



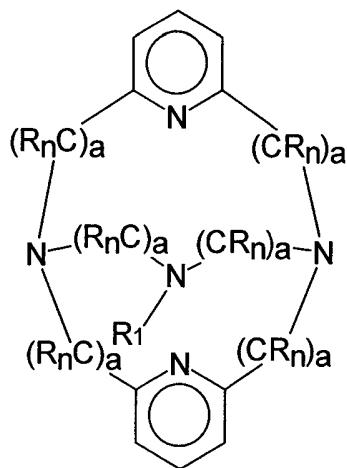
kde m a n jsou celá čísla 0 až 2, p je celé číslo 1 až 6 výhodně m a n jsou současně 0 nebo 1 (výhodně současně 1), nebo m a n je nejméně 1; a p je 1; A není vodík, výhodně neobsahuje aromát; konkrétněji každé A lze nezávisle volit z methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, t-butyl, C_{5-20} alkyl a jedna ze skupin A (ne obě najednou) může být benzyl, a kombinace uvedených skupin. Například v jednom komplexu je jedno A benzyl a druhé A methyl.

Uvedená skupina ligandů zahrnuje ligandy obecného vzorce



kde R^1 je nezávisle voleno z H, lineární nebo rozvětvený, substituovaný nebo nesubstituovaný C_{1-20} alkyl, alkenyl nebo alkinyl; a výhodně všechny dusíkové atomy v makropolycyklickém kruhu jsou koordinovány k přechodnému kovu.

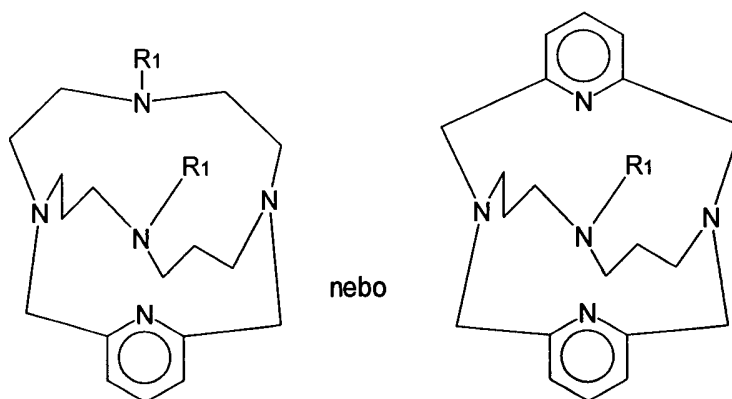
Další výhodné můstkově zesíťované makropolycyklické ligandy jsou ligandy obecného vzorce:



kde

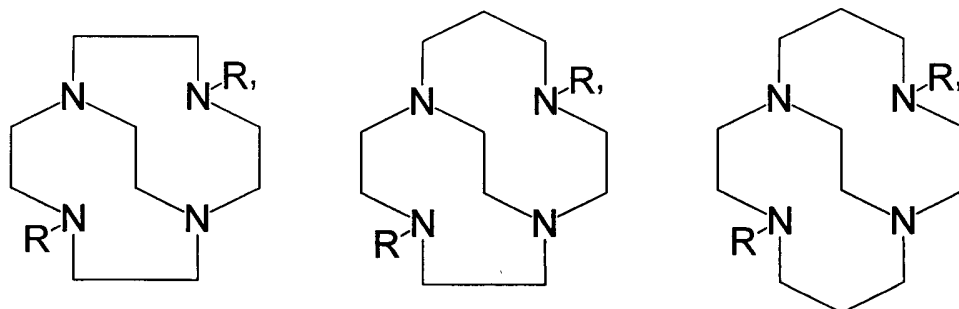
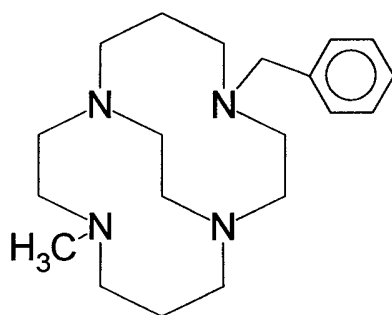
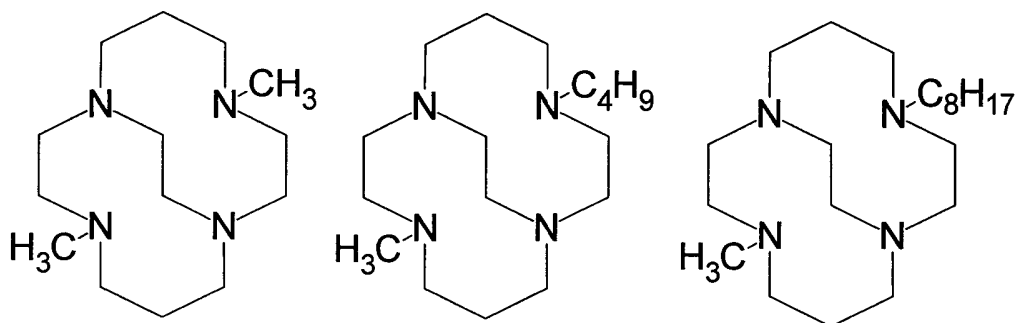
- každé „n“ je celé číslo nezávisle voleno 1 nebo 2, doplněk do vazebnosti uhlíkového atomu, který kovalentně váže skupiny R;
- každé „R“ a „R¹“ je nezávisle voleno z H, alkyl, alkenyl, alkinyl, aryl, alkylaryl a heteroaryl, nebo R a/nebo R¹ jsou kovalentně spojeny a tvoří aromatický, heteroaromatický kruh nebo cykloalkyl či heterocykloalkyl a kde výhodně všechna R jsou H a R¹ jsou nezávisle volena z lineárních nebo rozvětvených, substituovaných nebo nesubstituovaných C₁₋₂₀alkyl, alkenyl nebo alkinyl;
- každé „a“ je celé číslo 2 nebo 3;
- výhodně jsou všechny dusíkové atomy v makropolycyklických kruzích koordinovány k přechodnému kovu.

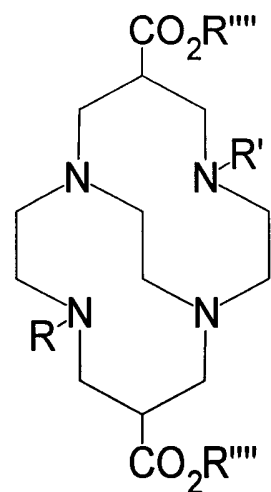
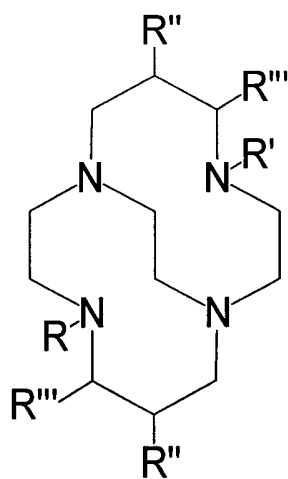
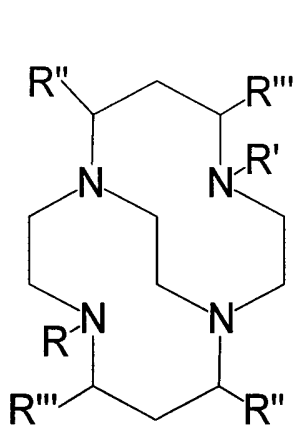
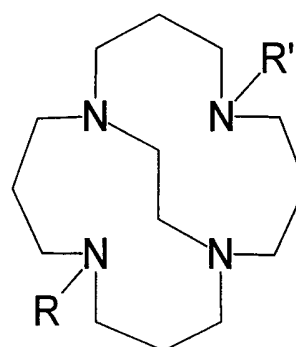
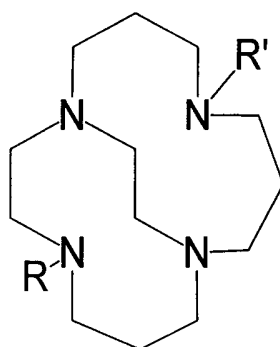
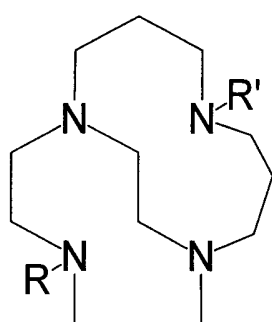
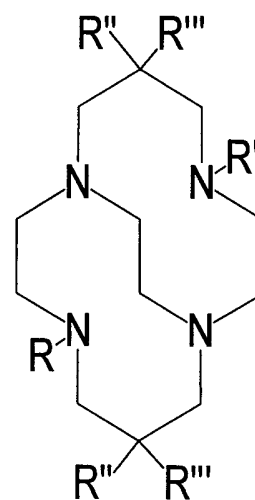
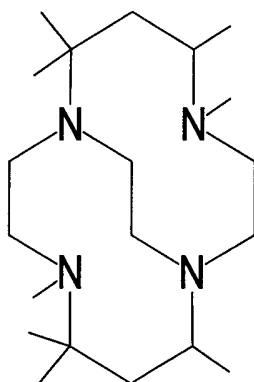
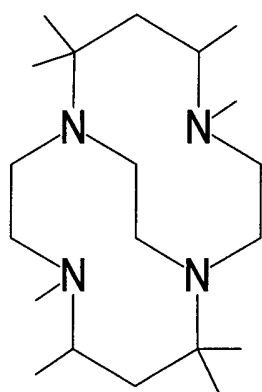
Uvedená skupina ligandů zahrnuje ligandy obecného vzorce:

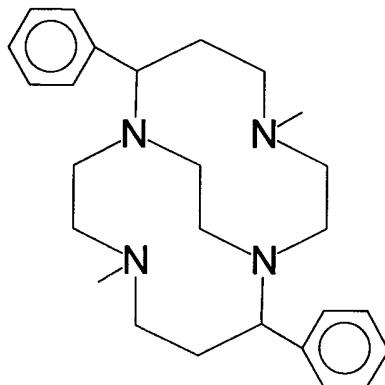
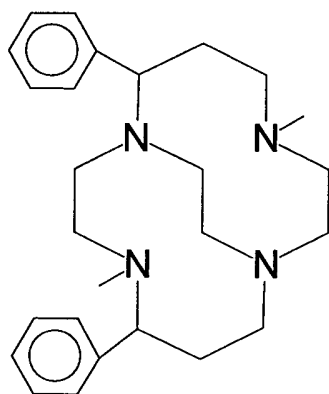
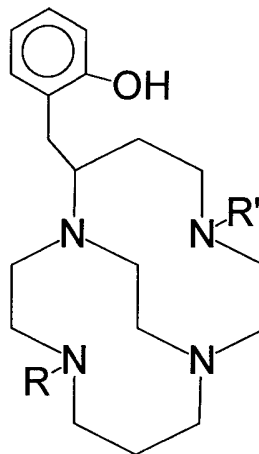
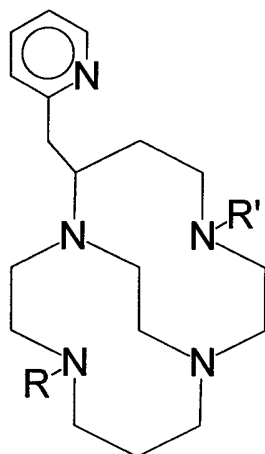


kde v obou těchto vzorcích je R^1 nezávisle voleno z H nebo výhodně volena z lineárních nebo rozvětvených, substituovaných nebo nesubstituovaných C_{1-20} alkyl, alkenyl nebo alkynyl; a výhodně jsou všechny dusíkové atomy v makropolycyklických kruzích koordinovány k přechodnému kovu.

Předkládaný vynález zahrnuje mnohé variace a různá provedení, spadající do jeho ducha a rozsahu. Předkládané makropolycyklické ligandy lze libovolně zaměňovat následujícími strukturami:

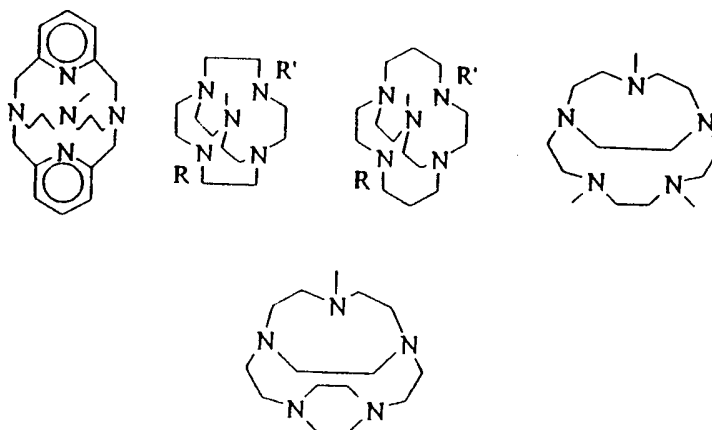




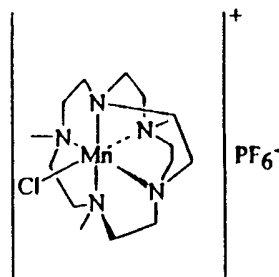
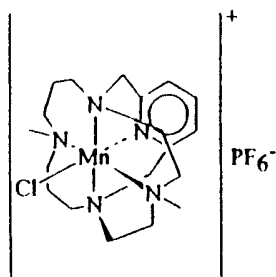
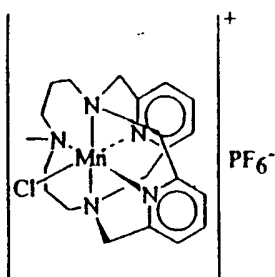
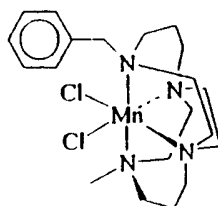
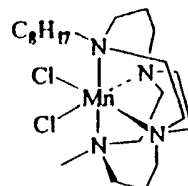
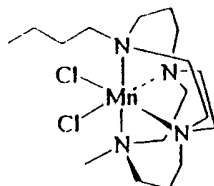
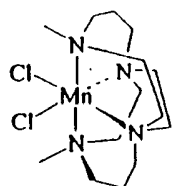


Ve výše uvedených vzorcích jsou skupiny R, R', R'', R''' např. methyl, ethyl nebo propyl. (Ve výše uvedených vzorcích mohou valenční čárky symbolizovat methylovou skupinu).

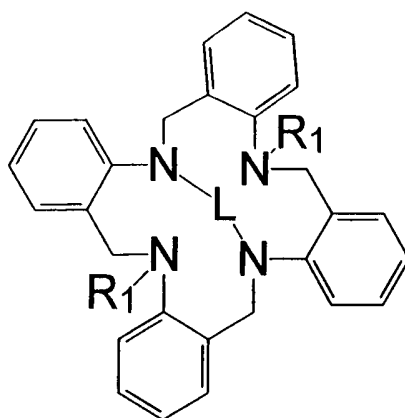
Zatímco výše struktury představují tetra-aza deriváty (4 donorové dusíkové atomy), ligandy a odpovídající komplexy předkládaného vynálezu mohou vycházet i z následujících struktur:



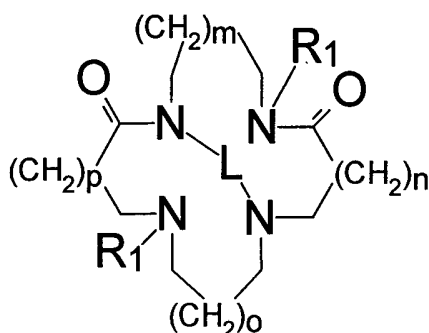
Navíc s využitím jednoduchého organického polymakrocyklu, výhodně můstkově zesíťovaného derivátu cyklamu lze připravit celou řadu sloučenin katalyzátoru bělidla podle předkládaného vynálezu; mnohé z těchto sloučenin jsou nové chemické sloučeniny. Výhodné katalyzátory na bázi přechodného kovu, deriváty cyklamu i jiné můstkově zesíťované druhy jsou pro názornost (ne vymezení vynálezu) uvedeny níže:



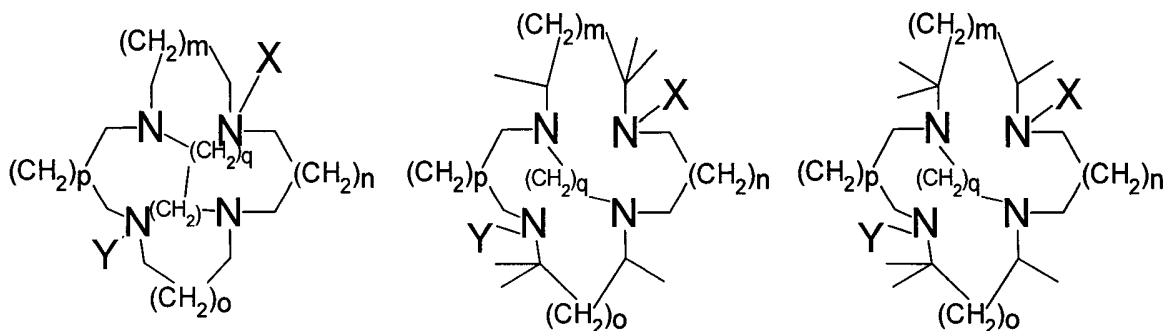
Podle jiného provedení předkládaného vynálezu lze pro Mn, Fe a Cr komplexy, zejména pro tyto kovy v oxidačních stavech (II) nebo (III) použít ligandy následující struktury:



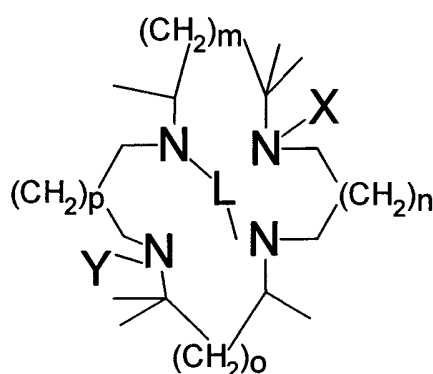
kde R^1 je nezávisle volen z H (výhodně ne-H), lineárních nebo rozvětvených, substituovaných nebo nesubstituovaných C_{1-20} alkyl, alkenyl nebo alkynyl a L je libovolná zde uvedená vazebná skupina, např. 1.9 nebo 1.10;



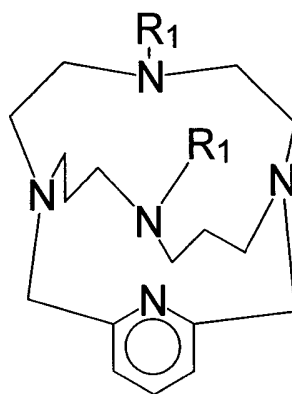
kde R^1 má výše definovaný význam; m, n, o a p jsou nezávisle celá kladná čísla nebo 0 a mohou se měnit za podmínky, že $m+n+o+p$ je v intervalu 0 až 8 a L je libovolná zde uvedená vazebná skupina;



kde X a Y jsou stejné jako libovolné výše definované R^1 , m,n,o a p mají rovněž výše definovaný význam a q je celé číslo, výhodně 1 až 4; nebo obecněji:



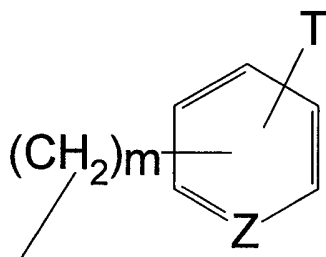
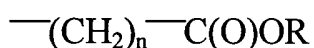
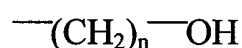
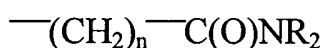
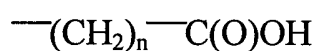
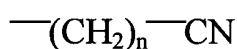
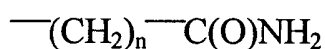
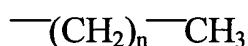
kde L je libovolná zde uvedená vazebná skupina, X a Y jsou stejné jako libovolné výše definované R^1 a m,n,o a p mají rovněž výše definovaný význam. Jiný vhodný ligand je :



kde R^1 má výše definovaný význam.

Navěšené skupiny

Makropolycyklické rigidní ligandy a jejich komplexy s přechodnými kovy případně dále obsahují jednu nebo několik navěšených skupin buď v poloze substituentu R^I nebo jinde. Některé příklady navěšených skupin:



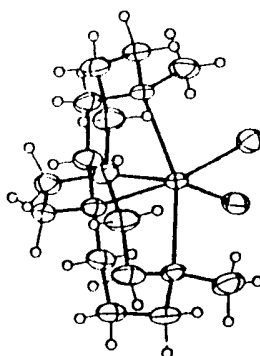
kde R je např. C_{1-12} alkyl, typičtěji C_{1-4} alkyl a Z a T mají stejný význam jak je definován u skupiny 1.10. Navěšené skupiny mají význam např. pro úpravu rozpustnosti katalyzátoru ve zvoleném rozpouštědle.

Komplexy libovolných výše uvedených vysoce rigidních můstkově zesíťovaných makropolycyklických ligandů s libovolnými uvedenými kovy patří do rozsahu předkládaného vynálezu.

Výhodné katalyzátory předkládaného vynálezu jsou komplexy přechodných kovů manganu a železa, výhodněji manganu. Rovněž

výhodné jsou katalyzátory, kde přechodný kov k makropolycyklickému ligandu je v poměru 1:1, výhodněji obsahuje-li katalyzátor pouze jeden přechodný kov v komplexu katalyzátoru bělidla. Výhodné kovové katalyzátory bělidla jsou tedy monometalické mononukleární komplexy. Výraz „monometalický mononukleární komplex“ má identifikovat základní katalyzátor bělidla na bázi přechodného kovu a odlišit výhodnou třídu těchto sloučenin, které obsahují pouze jeden atom kovu v jedné molekule komplexu a jeden atom kovu na jeden můstkově zesíťovaný makropolycyklický ligand.

Výhodné katalyzátory bělidla na bázi přechodného kovu jsou dále ty, které v můstkově zesíťovaném makropolycyklickém ligandu obsahují nejméně čtyři donorové atomy, výhodně nejméně čtyři dusíkové donorové atomy, z nichž dva tvoří apikální vazby se stejným atomem přechodného kovu svírající úhel $180 \pm 50^\circ$ a dva tvoří ekvatoriální vazby svírající nejméně jeden úhel $90 \pm 20^\circ$. Tyto katalyzátory mají výhodně 4 až 5 dusíkových donorových atomů celkem a jejich koordinační komplexy jsou z geometrického hlediska distorzní oktaedr (trigonální antiprisma a obecně tetragonální distorzní útvary) a distorzní trigonální prisma, výhodně můstkově zesíťovaný makropolycyklický ligand tvoří skládanou konformaci (jak je popsáno např. v Hancock, Martell, *Chem. Rev.*, 1989, 89, p.1894). Skládaná konformace můstkově zesíťovaného makropolycyklického ligandu je ilustrována níže:



Toto je komplex katalyzátoru z příkladu 1. Centrální atom je Mn; dva ligandy napravo jsou chloridové; a Bcyklamový ligand zabírá levou stranu distorzní oktaedrální struktury. V komplexu svírají dvě donorové axiální vazby mezi atomy N-Mn-N úhel 158° ; úhel N-Mn-N v ekvatoriální rovině se dvěma chloridovými ligandy je $83,2^\circ$.

Jinak řečeno, výhodné syntetické prací a čistící přípravky předkládaného vynálezu obsahují komplexy přechodných kovů s makropolycyklickým ligandem v energeticky výhodné skládané konformaci, na rozdíl od méně výhodné konformace „otevřené“ a/nebo „planární“ nebo „ploché“. Pro srovnání, nevýhodnou konformací jsou trans-struktury uvedené v práci Hancock, Martell, *Chem. Rev.*, 1989, 89, p.1894 viz. obr. 18), uvedeno v odkazech.

Ve světle výše uvedeného popisu koordinačních struktur, zahrnuje předkládaný vynález bělící přípravky obsahující katalyzátor bělidla na bázi přechodného kovu, zejména Mn(II) a Mn(III), nebo Fe(II), Fe(III), Cr(II) nebo Cr(III), kde dva donorové atomy makropolycyklického rigidního ligandu, výhodně dusíkové, jsou z hlediska koordinační geometrie v poloze trans a nejméně dva donorové atomy makropolycyklického rigidního ligandu, výhodně dusíkové, jsou z hlediska koordinační geometrie v poloze cis, včetně zejména struktur distorzních, jak byly popsány výše.

Předkládané přípravky obsahují katalyzátory bělidla na bázi přechodného kovu mající různý počet asymetrických míst; proto vynález zahrnuje S- i R- konformační izomery všech těchto stereochemicky aktivních center. Vynález zahrnuje i jiné typy izomerie, jako jsou geometrické izomery; do rozsahu vynálezu patří i směsi geometrických a stereochemických izomerů.

Purifikace katalyzátoru

Stupeň čistoty katalyzátoru bělidla na bázi přechodného kovu je může být různý, za předpokladu, že nečistoty, např. vedlejší produkty syntézy, volné ligandy, nezreagované prekurzory soli přechodných kovů, koloidní organické nebo anorganické částice apod. nejsou přítomny v množství, které by významně snižovalo použitelnost katalyzátoru bělidla na bázi přechodného kovu. Výhodné provedení předkládaného vynálezu zahrnuje katalyzátory purifikované nějakým vhodným způsobem, který nesnižuje množství dostupného kyslíku (AvO). Rozsáhlé snížení AvO je definováno jako exponenciální snížení hladiny kyslíku určeného na bělení, oxidaci nebo katalýzu roztoků v čase při 20 až 40°C. Výhodné předkládané katalyzátory, purifikované či nepurifikované, ve zředěném vodném pufovaném alkalickém roztoku o pH 9 (pufr uhličitan/hydrogenuhlíčan), při teplotě 40°C, mají relativně stejnoměrný úbytek AvO v čase; ve výhodných případech je úbytek lineární nebo téměř lineární. Ve výhodném provedení je rychlost úbytku AvO při 40°C dána sklonem křivky v grafu závislosti procentuální ho úbytku AvO na čase (v sekundách) (dále „AvO sklon“) v rozmezí – 0,0050 až –0,0500, výhodněji –0,100 až –0,200. Výhodné Mn(II) katalyzátory předkládaného vynálezu mají AvO sklon v rozmezí –0,140 až –0,0182; méně výhodné katalyzátory bělidla na bázi přechodného kovu mají AvO sklon –0,286.

Výhodný způsob stanovení úbytku AvO vodných roztoků předkládaných katalyzátorů je dobře známý jodometrický postup a jeho variace, jako např. postupy obecně užívané pro stanovení peroxidu vodíku. Viz např. *Organic Peroxides*, vol. 2., D. Swern (Ed.), Wiley-Interscience, New York, 1971, tabulka na str. 585 a příslušné odkazy, včetně Bartlett, P.D., Altscul R., *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 812 (1945); Cass W.E. ., *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1976 (1946). Lze použít akcelerátory jako molybdenan amonný. Obecný postup stanovení zahrnuje: přípravu vodného roztoku katalyzátoru a peroxidu vodíku v mírně alkalickém pufru, např. (uhličitan/hydrogenuhlíčan, pH 9) a

monitorování úbytku peroxidu vodíku na periodicky odebíraných alikvotních vzorcích roztoku. Další úbytek peroxidu vodíku v těchto vzorcích je zastaven přidavkem koncentrované kyseliny octové, výhodně za chlazení (ledem). Alikvotní vzorky jsou posléze analyzovány reakcí s jodidem draselným případně, ale někdy výhodně s pomocí molybdenanu amonného (zvláště molybdenanu s nízkým podílem nečistot, viz např. U.S. 4 596 701), který urychluje konec reakce, a následnou zpětnou titrací s thiosulfátem sodným. Lze použít i jiné variace analytického postupu, např. termometrické postupy, pufrovací postupy (Ishibashi *et al.*, *Anal. Chim. Acta* (1992), 261(1-2), 405-410) nebo fotometrické postupy stanovení peroxidu vodíku (EP 485 000 A2, 13.5.1992). Vhodné jsou rovněž variace postupů umožňující frakční stanovení, např. kyseliny peroxyoctové a peroxidu vodíku v přítomnosti a nepřítomnosti katalyzátoru bělidla na bázi přechodného kovu; viz např. JP 92-303215, 16.10.1992).

Další provedení předkládaného vynálezu zahrnuje práci a čistící přípravky s katalyzátorem bělidla na bázi přechodného kovu, který byl purifikován tak, že jeho úbytek AvO je o 10 % nižší, než úbytek nepurifikovaného katalyzátoru (% jsou bezrozměrná, neboť udávají poměr AvO sklonů pro oba katalyzátory, purifikovaný a nepurifikovaný). Jinými slovy, purifikací se zlepšil sklon AvO do výše uvedeného rozmezí pro výhodné katalyzátory.

Jiné provedení vynálezu zahrnuje postupy dalšího zlepšení katalyzátoru bělidla na bázi přechodného kovu z hlediska vhodné inkorporace do pracích a čistících přípravků nebo pro jiné použití oxidační katalýzy. Možným takovým postupem je extrakce surového produktu syntézy katalyzátoru bělidla na bázi přechodného kovu v pevném stavu aromatickým uhlovodíkovým rozpouštědlem; vhodná jsou rozpouštědla stabilní v oxidačních podmínkách jako benzen a toluen, výhodně toluen. Je překvapující, že toluenová extrakce měřitelně zlepšila AvO sklon (viz příloha).

Další postup zlepšení AvO sklonu katalyzátoru bělidla na bázi přechodného kovu je zařazení vhodného filtračního postupu

odstraňujícího malé nebo koloidní částice. Tyto postupy využívají filtry s malými póry, centrifugaci nebo koagulaci koloidních pevných částic.

Podrobněji, úplný postup purifikace katalyzátoru bělidla na bázi přechodného kovu zahrnuje:

- (a) rozpuštění katalyzátoru bělidla na bázi přechodného kovu v horkém acetonitrilu;
- (b) filtraci vzniklého horkého roztoku, např. při 70°C přes filtrační papír ze skleněných mikrovláken (Whatman);
- (c) případně filtraci filtrátu získaného v kroku (b) přes membránu 0,2 μm (filtr dostupný u Millipore), nebo centrifugaci na odstranění koloidních částic;
- (d) odpaření roztoku po druhé filtraci do sucha;
- (e) promytí odparku z kroku (d) toluenem, např. pětinasobné promytí toluenem, objem použitého toluenu je dvojnásobkem objemu pevného katalyzátoru;
- (f) vysušení produktu z kroku (e).

Jiným vhodným postupem, který lze přidat k libovolné kombinaci extrakce aromatickým rozpouštědlem a/nebo odstranění jemných částic filtrací je krystalizace. Krystalizaci např. Mn(II) Bcyklam chloridového katalyzátoru bělidla lze provést z horkého acetonitrilu. Krystalizace ovšem může být neúnosně drahá.

Předkládaný vynález má mnohá další alternativní provedení a rozvětvení. Například v oblasti přísad pracích a čistících detergentních přípravků vynález zahrnuje všechny druhy přípravků obsahujících bělidla nebo bělicí přísady, včetně např. vysoce účinných granulovaných detergentů obsahujících jako primární oxidační složku peroxyboritan sodný a/nebo předpřipravené deriváty kyseliny peroxyoctové jako OXONE, katalyzátor bělidla na bázi přechodného kovu předkládaného vynálezu, aktivátor bělidla např. tetraacetylethylendiamin nebo

podobnou sloučeninu, případně ještě nonanoyloxybenzensulfonát sodný apod.

Další vhodné formy přípravků jsou práškové přísady do bělidel na prádlo, granulované nebo tabletové detergenty pro strojové mytí nádobí, abrazivní prášky a čisticí přípravky na koupelnová zařízení. V pevných přípravcích má katalytický systém nedostatek rozpouštědla (vody) – ta je přidána až uživatelem při aplikaci na substrát (znečištěný povrch), který má být čištěn (obsahuje oxidovatelné nečistoty).

Jiné vhodné provedené vynálezu zahrnuje zubní prášek nebo čisticí přípravek na umělý chrup. Vhodnými přípravky tohoto typu, které mohou obsahovat předkládané katalyzátory bělidla na bázi přechodného kovu jsou přípravky obsahující stabilizovaný peroxyuhličitán sodný, viz např. U.S. 5 424 060 a čističe na umělý chrup dle U.S. 5 476 607, které jsou odvozené od směsi obsahující komprimovanou směs bezvodého peroxyboritanu, monohydrátu peroxyboritanu a lubrikantu, monoperoxybíran, negranulovaný peroxyboritan monohydrát, proteolytický enzym a sekvestrant, přípravky neobsahující enzymy jsou rovněž velmi účinné. Tyto přípravky dále případně obsahují excipienty, stavební materiály, barviva, aromatické přísady a povrchově aktivní látky, čili přísady volené dle zamýšleného použití.

RE 32 771 popisuje jiný zubní čisticí přípravek, do něhož výhodně začlenit předkládaný katalyzátor bělidla. Jednoduchým přimícháním např. 0,00001 až 0,1 % hmotn. předkládaného katalyzátoru bělidla na bázi přechodného kovu vznikne přípravek velmi vhodný pro komprimování do tablet; tento přípravek dále obsahuje fosforečnanovou sůl, zlepšenou směs peroxyboritanových solí, jejíž zlepšení spočívá v kombinaci bezvodého peroxyboritanu s monohydrátem v množství 50 až 70 % hmotn, nejméně 20 % hmotn. vzhledem k celkové hmotnosti přípravku. Uvedená kombinace peroxyboritanových solí obsahuje část jako kompaktní granulovanou směs obsahující 0,01 až 0,7 % hmotn. vzhledem ke hmotnosti kombinace polymerního uhlovodíku a chelatační nebo sekvestrační činidlo v množství 10 až 50 % hmotn. vzhledem k celkové hmotnosti přípravku. Tento čisticí přípravek čistí potřísněné povrchy apod. po pětiminutovém i kratším namočení příslušným

vodným roztokem, významně účinněji než přípravky dosavadního stavu techniky. Zubní čistící přípravky však nemusí dosahovat takové dokonalosti a přísady, které nejsou nezbytné pro katalytickou oxidaci, jako např. fluorované polymery, lze vynechat.

Podle další ilustrace vynálezu lze předkládaný katalyzátor bělidla na bázi přechodného kovu přidat do efervescentního přípravku na čištění umělého chrupu obsahujícího monoperoxyftalát, např. hořečnatý, a/nebo do přípravku patentu U.S. 4 490 269, uvedeného mezi odkazy. Výhodné přípravky na čištění umělého chrupu jsou tabletové přípravky, přičemž tabletu lze charakterizovat hladinou aktivního kyslíku v rozmezí 100 až 200 mg/tabletu; a přípravky pro něž je charakteristická retenční hladina vůně vyšší než 50 % po dobu 6 h i delší. Viz U.S. 5 486 304, uvedeno v odkazech, zejména v souvislosti s retencí vůně.

Výhodou a přínosem předkládaných přípravků proti přípravkům neobsahujícím katalyzátor bělidla na bázi přechodného kovu je vyšší účinnost bělení. Vysoké účinnosti bělení lze dosáhnout už vlivem velmi nízkých hladin katalyzátoru. Vynález zahrnuje provedení vhodná zejména pro praní textilií, při nichž nedochází k poškozování substrátu ani při opakovaném praní. Přípravky lze však modifikovat i z hlediska dalších výhod, např. jejich složení může mít dle potřeby relativně agresivnější účinky, nutné pro čištění houževnatých nečistot na tvrdém povrchu, jaké jsou například v troubách nebo na kuchyňských površích pokrytých trvanlivými nepoddajnými filmy. Přípravky mohou sloužit pro předběžné ošetření povrchu uvolňující nečistoty v kuchyních či koupelnách; i pro hlavní čištění, jako jsou vysoce účinné granule detergentních pracích přípravků. Kromě přínosu v oblasti bělení a/nebo odstraňování nečistot mohou přípravky poskytovat i další výhody, např. zlepšují stav povrchu ze zdravotního hlediska, jak praného textilu, tak kuchyňských pracovních pultů či koupelnových dlaždic. Nehledě k teorii lze předpokládat, že přípravky pomáhají kontrolovat stav široké řady mikroorganismů (bakterie, viry, subvirové částice a plísňe), nebo je

rovnou usmrcovat; i jsou schopné rozkládat nežádoucí proteiny a/nebo peptidy, např. některé toxiny.

Předkládané katalyzátory bělidel na bázi přechodného kovu lze syntetizovat příhodnými postupy. Některé vhodné postupy jsou pro ilustraci uvedeny v části „Příklady provedení vynálezu“.

Kyslíkatá bělidla

Výhodné přípravky předkládaného vynálezu obsahují jako jednu ze složek pracích nebo čistících přípravků kyslíkaté bělidlo. Kyslíkaté bělidlo vhodné pro předkládané přípravky je libovolné oxidační činidlo známé v oblasti techniky pro použití v pracích přípravcích, přípravcích na čištění tvrdých povrchů, strojové mytí nádobí nebo v přípravcích na čištění umělého chrupu. Kyslíkatá bělidla a jejich směsi, jako např. kyslík, enzymatické systémy produkující peroxid vodíku nebo halogenany např. chlornan, jsou výhodnější než jiná oxidační bělidla.

Kyslíkatá bělidla dodávají „dostupný kyslík“ (AVO) nebo „aktivní kyslík“, které lze měřit standardními postupy např. titrace jodid/thiosulfát a/nebo síran ceritý. Viz Swern nebo Kirk Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology* v kapitole „Bleaching Agents“. Pokud je kyslíkaté bělidlo peroxysloučenina, obsahuje vazbu -O-O- s jedním „aktivním“ kyslíkem. Obsah AVO takového sloučeniny se obvykle vyjadřuje v procentech. Obsah AVO je roven výrazu:

$$100 \times \text{počet atomů aktivního O} \times (16 / \text{m. h. kyslíkatého bělidla})$$

Předkládané přípravky výhodně obsahují kyslíkatá bělidla, protože v kombinaci s předkládanými katalyzátory na bázi přechodných kovů přinášejí přímý zisk. Typ kombinace se může měnit. Například lze katalyzátor a kyslíkaté bělidlo začlenit do složení jednoho výrobku, nebo lze zvolit různé kombinace výrobků pro předběžné použití, jako jsou přípravky na odstraňování skvrn, hlavní přípravek na praní a dokonce do přípravků určených po praní, jako jsou různé kondicionery na textil nebo přípravky do sušáren. Formu přípravku je vhodné zvolit tak, aby

byla kompatibilní se zamýšleným účelem; konkrétně jsou pro kyslíkatá bělidla a přísady vhodné formy kapalné i pevné, včetně promotorů a aktivátorů. Kapalné formy složek lze použít i do pevných přípravků např. po absorpci do inertního nosiče; naopak pevné formy lze začlenit do kapalných přípravků např. s pomocí kompatibilního suspenzního činidla.

Běžná kyslíkatá bělidla peroxidového typu jsou peroxid vodíku, anorganické peroxyhydráty, organické peroxyhydráty a organické peroxykyseliny včetně hydrofilních i hydrofobních, mono- nebo di-peroxykyselin. Jsou to např. peroxykarboxylové kyseliny, peroxyimidy kyselin, amidoperoxykarboxylové kyselin nebo jejich soli, např. vápenaté, hořečnaté nebo směsné. Peroxykyseliny různých druhů lze použít ve volné formě i ve formě prekursorů označovaných jako „aktivátory bělidla“ nebo „promotory bělidla“, které po reakci s peroxidem vodíku uvolňují příslušnou peroxykyselinu.

Dále jsou jako kyslíkatá bělidla pro předkládané účely vhodné anorganické peroxidy, např. Na_2O_2 , superoxidy jako KO_2 , organické hydroperoxidy jako kumen hydroperoxid a t-butyl peroxid, anorganické peroxykyseliny a jejich soli jako soli kyseliny peroxysírové, zejména draselná sůl kyseliny peroxydisírové a, výhodněji, peroxymonosírová kyselina včetně komerčně dostupné formy trojitě soli prodávané pod obchodním názvem OXONE (Du Pont) a další komerčně dostupné ekvivalenty jako CUROX (Akzo) nebo CAROAT (Degussa). Vhodné jsou i některé organické peroxidy jako dibenzoylperoxid, spíše však jako přísady než primární bělicí složky.

Obecně se používají i směsné bělicí systémy a jako směsi lze použít směsi libovolných kyslíkatých bělidel známých v oblasti aktivátorů bělidel, organické katalyzátory, enzymatické katalyzátory a jejich směsi. Tyto směsi případně ještě dále obsahují zjasňovače, fotoaktivní bělidla a inhibitory přenosu barev, známé v oblasti techniky.

Výhodná kyslíkatá bělidla, jak bylo zmíněno, zahrnují peroxyhydráty. Jde o organické, nebo obecněji, o anorganické soli schopné snadno uvolňovat peroxid vodíku. Jsou to látky, kde peroxid vodíku je přítomen jako krystalický hydrát a typy látek, kde je peroxid vodíku kovalentně zabudován do molekuly a lze jej uvolnit chemicky, např. hydrolýzou. Typicky peroxyhydráty uvolňují peroxid vodíku dostatečně snadno, pokud množství extrahované do etherové fáze v systému voda/ether je měřitelné. Peroxyhydráty nedávají pozitivní Riesenfeldovu reakci, na rozdíl od některých jiných kyslíkatých bělidel popsaných níže. Peroxyhydráty jsou nejjednoduššími příklady „zdrojů peroxidu vodíku“, konkrétně jsou to např. peroxyboritany, peroxyuhličitany, peroxyfosforečnany a peroxykřemičitany. Vhodné jsou ovšem i další látky uvolňující peroxid vodíku. Lze použít i směs dvou i několika peroxyhydrátů, např. pokud je vhodné využít jejich rozdílné rozpustnosti. Vhodné peroxyhydráty jsou uhličitany sodný peroxyhydrát a jeho komerční ekvivalent „peroxyuhličitany“ a libovolný z tzv. hydrátů peroxyboritanu sodného, přičemž výhodné jsou „tetrahydrát“ a „monohydrát“; lze použít i pyrofosforečnan sodný peroxyhydrát. Mnohé peroxyhydráty jsou komerčně dostupné ve zpracovaných potahovaných formách, jako křemičitany a/nebo boritany a/nebo voskové materiály a/nebo povrchově aktivní látky, nebo ve formách částic s určitými geometrickými tvary, např. kompaktní kuličky, které zvyšují stabilitu při skladování. Mezi vhodnými organickými peroxyhydráty lze jmenovat i peroxyhydrát močoviny.

Peroxyuhličitanová bělidla zahrnují např. formy suchých částic o průměrné velikosti v rozmezí 500 až 1000 μm , ne více než 10 % hmotn. částic může být menší než 200 μm a ne více než 10 % hmotn. částic může být větší než 1250 μm . Peroxyuhličitany a peroxyboritany jsou komerčně dostupné, např. u firem FMC, Solvay a Tokai Denka.

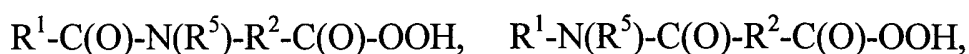
Organické peroxykarboxylové kyseliny vhodné jako kyslíkatá bělidla jsou monoperoxyftalát hořečnatý hexahydrát, dostupný u Interox, m-chlorperbenzoová kyselina a její soli, 4-nonylamino-4-oxoperoxymásečná kyselina a její soli a diperoxydodekandiová kyselina

a její soli. Tato bělidla jsou popsána v U.S. 4 483 781; U.S. přihláška 740 446, Burns *et al.*, 3.6.1985; EP-A 133 354, vyd. 20.2.1985; a U.S. 4 412 934. Vysoce výhodná kyslíkatá bělidla jsou 6-nonylamino-6-oxoperoxy-kapronová kyselina (NAPAA) popsaná v U.S. 4 634 551 a další uvedené sloučeniny obecného vzorce HO-O-C(O)-R-Y , kde R je C_{1-22} alkylen nebo substituovaný C_{1-22} alkylen nebo fenylen či substituovaný fenylen a Y je vodík, halogen, alkyl, aryl nebo -C(O)-OH nebo -C(O)-O-OH .

Vhodné organické peroxykarboxylové kyseliny obsahují jednu, dvě i více peroxy skupin, jsou alifatické i aromatické. Pokud je organická peroxykarboxylová kyselina alifatická, nesubstituovaná kyselina je výhodně lineární sloučenina obecného vzorce: $\text{HO-O-C(O)-(CH}_2)_n\text{-Y}$, kde Y může být např. H, CH_3 , CH_2Cl , COOH nebo C(O)OOH ; a n je celé číslo 1 až 20. Rozvětvená analoga těchto kyselin jsou rovněž přijatelná. Pokud je organická peroxykarboxylová kyselina aromatická, nesubstituovaná kyselina je sloučenina obecného vzorce: $\text{HO-O-C(O)-C}_6\text{H}_4\text{-Y}$, kde Y je vodík, alkyl, alkylhalogen, halogen nebo -C(O)-OH nebo -C(O)-O-OH .

Monoperoxykarboxylové kyseliny vhodné jako kyslíkatá bělidla jsou rovněž alkylperoxykarboxylové kyseliny a arylperoxykarboxylové kyseliny jako kyselina peroxybenzoová a její substituční deriváty na benzenovém jádře, jako peroxy- α -naftoová kyselina; alifatické, substituované alifatické a arylalkylové monoperoxykarboxylové kyseliny jako peroxy-laurová, peroxy-stearová a N,N-ftaloylaminoperoxykapronová kyselina (PAP); a 6-oktylamino-6-oxoperoxyhexanová kyselina. Monoperoxykarboxylové kyseliny jsou hydrofilní, např. peroxyoctová, nebo relativně hydrofobní. Hydrofobní jsou kyseliny obsahující 6 a více atomů uhlíku, výhodné hydrofobní kyseliny jsou kyseliny obsahující lineární alifatický C_{8-14} řetězec případně substituovaný jedním nebo několika etherově vázanými atomy kyslíku a/nebo jednou nebo několika aromatickými skupinami umístěnými tak, aby peroxykyselina byla alifatická peroxykyselina. Obecněji, případnou substituci etherickým kyslíkem a/nebo

aromatickými skupinami lze aplikovat na libovolnou peroxykyselinu či aktivátor bělidla vhodné pro předkládané účely. Další vhodné kyseliny jsou peroxykyseliny s rozvětveným řetězcem a aromatické peroxykyseliny obsahující jeden nebo několik C_{3-16} lineárních nebo rozvětvených substituentů. Peroxykyseliny lze použít volné nebo ve formě soli s kationtem vůči bělidlu stabilním. Velmi vhodné jsou organické peroxykyseliny obecných vzorců:



nebo jejich směsi, kde R^1 je C_{1-14} alkyl, aryl nebo alkaryl, R^2 je C_{1-14} alkylen, arylen nebo alkarylen a R^5 je H, C_{1-10} alkyl, aryl nebo alkaryl. Pokud součet atomů uhlíku v substituentech R^1 a R^2 je 6 a více, výhodně 6 až 14, jde o zvláště vhodné hydrofobní peroxykyseliny pro bělení rozmanitých především hydrofobních či „lipofilních“ skvrn, i tzv. zašlých nečistot. Rovněž lze použít vápenaté, hořečnaté i substituované amonné soli těchto kyselin.

Další vhodné peroxykyseliny a aktivátory bělidel patří do rodiny imidoperoxykyselin a imido aktivátorů bělidel. Jsou to kyselina ftaloylimidoperoxykapronová a příbuzné arylimido-substituované a acyloxynitrogen deriváty. Příklady takovýchto sloučenin, jejich přípravy a začlenění do pracích přípravků, granulovaných i kapalných, jsou uvedeny v dokumentech: U.S. 5 487 818, U.S. 5 470 988, U.S. 5 466 825, U.S. 5 419 846, U.S. 5 415 796, U.S. 5 391 324, U.S. 5 328 634, U.S. 5 310 934, U.S. 5 279 757, U.S. 5 246 620, U.S. 5 245 075, U.S. 5 294 362, U.S. 5 423 998, U.S. 5 208 304, U.S. 5 132 431 a U.S. 5 087 385.

Vhodné diperoxykyseliny jsou např. 1,12-diperoxydodekandiová kyselina (DPDA); 1,9-diperoxyazelaová kyselina; diperoxybrasylová kyselina; diperoxysebaková kyselina a diperoxyisofthalová kyselina; 2-decyldiperoxybutan-1,4-diová kyselina; a 4,4'-sulfonylbisperoxybenzoová kyselina. Díky strukturám zahrnujícím dvě

relativně hydrofilní skupiny na koncích molekuly jsou diperoxykyseliny někdy považovány, odděleně od hydrofilních a hydrofobních monoperoxykyselin, za zvláštní skupinu kyselin, tzv. hydrotropních. Některé diperoxykyseliny jsou zcela v původním smyslu hydrofobní, zvláště obsahují-li dlouhý řetězec oddělující peroxykyselinové skupiny.

Výrazy „hydrofilní“ a „hydrofobní“ se používají ve spojitosti s libovolnými kyslíkatými bělidly, zejména peroxykyselinami a aktivátory bělidel. Bělidla hydrofilní primárně bělí příležitostná barviva v roztoku a předcházejí tím jejich ukládání na textilu tzv. šednutí a odbarvování a/nebo odstraňují spíše hydrofilní skvrny např. od čaje, vína a grapefruitové šťávy. Bělidla hydrofobní bělí, čistí a odstraňují skvrny přednostně na ušmudlaných a mastných površích, odstraňují karotenoidní i další hydrofobní nečistoty. Toto hodnocení lze rovněž použít ve vztahu k peroxykyselinám a aktivátorům bělidel používaným v kombinaci se zdrojem peroxidu vodíku. Současné komerční srovnávací systémy pro hydrofilní bělení jsou TEAD nebo kyselina peroxyoctová. Odpovídající srovnávací sloučeniny pro hydrofobní bělení jsou NOBS a NAPAA. Pojmy „hydrofilní“, „hydrofobní“ a „hydrotropní“ v souvislosti s peroxykyselinami a aktivátory bělidel, byly v literatuře použity také v poněkud užším smyslu. Viz např. *Kirk Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, vol.4., 284-285*. Tento dokument uvádí chromatografické retenční časy a kritické micelární koncentrace vycházející z řady kritérií. Tyto údaje lze použít pro charakterizaci výhodných podtříd „hydrofilních“, „hydrofobních“ a „hydrotropních“ kyslíkatých bělidel a aktivátorů bělidel a lze je použít i v předkládaném vynálezu.

Aktivátory bělidel

Aktivátory bělidel v předkládaném vynálezu zahrnují amidy, imidy, estery a anhydridy. Obvykle tyto sloučeniny obsahují nejméně jednu substituovanou acylovou skupinu kovalentně spojenou s odstupující skupinou jako např. ve struktuře R-C(O)-L. Ve výhodném

provedení vynálezu je aktivátor bělidla kombinován se zdrojem peroxidu vodíku, např. peroxyboritanem nebo peroxyuhličitanem, v jednu výrobku. Výhodné je, pokud jeden výrobek ve vodném roztoku produkuje peroxid vodíku *in situ* (tj. během mytí) z peroxyuhličitanu příslušného aktivátoru bělidla. Výrobek samotný, např. prášek, může obsahovat určité množství vody za předpokladu, že jde o kontrolované množství nenarušující stabilitu při skladování. Výrobek může být i bezvodý, pevný i kapalný. Jiný způsob spočívá v začlenění aktivátoru bělidla do tzv. výrobku na předběžné použití, jako jsou např. přípravky na čištění skvrn; špinavé „předčištěné“ substráty jsou později dále čištěny, např. účinkem peroxidu vodíku. Ve výše uvedené struktuře aktivátoru bělidla R-C(O)-L je atom zprostředkující vazbu skupiny L na karbonyl typicky O nebo N. Aktivátory bělidel mohou být elektroneutrální, či nést kladné nebo záporné prekurzorové peroxykyselinové skupiny a/nebo elektroneutrální, kladné nebo záporné odstupující skupiny L. Molekula aktivátoru obsahuje jednu i více prekurzorových peroxykyselinových skupin nebo odstupujících skupin. Viz např. U.S. 5 595 967, U.S. 5 561 235, U.S. 5 560 862 nebo bis-(peroxy-karbonový) systém dokumentu U.S. 5 534 179. Aktivátory bělidel mohou být substituovány elektrondonorovými i elektron-uvolňujícími skupinami jak v odstupující skupině, tak v prekurzorové peroxykyselinové skupině nebo skupinách, což ovlivňuje reaktivitu celé sloučeniny a přizpůsobuje ji ke konkrétnímu pH pracího prostředí. Např. elektronegativní skupiny jako je NO₂ zlepšují účinnost aktivátoru bělidla určeného do šetrného pracího prostředí o pH (např. 7,5 až 9,5).

Kationtové aktivátory bělidel zahrnují kvartérní karbamátové, kvartérní karbonátové, kvartérní esterové a kvartérní amidické sloučeniny, dodávající do pracího roztoku škálu kationtových peroxyimidických, peroxykarbonových a peroxykarboxylových kyselin. Dostupná je i analogická nekationtová paleta aktivátorů bělidel, pokud nejsou požadovány kvarternizované deriváty. Kationtové aktivátory zahrnují amonium-substituované aktivátory uvedené v WO 96/06915, U.S. 4 751 015 a 4 397 757, EP-A-284292, EP-A-331 229 a EP-A-03 520, zahrnující 2-(N,N,N-trimethylammonium)ethyl-4-sulfofenyl

karbonát -(SPCC); N-oktyl-N,N-dimethyl-N,10-karbofenoxydecyl amoniumchlorid - (ODC); 3-(N,N,N-trimethylammonium)propyl-4-sulfofenyl karboxylát; a N,N,N-trimethylammonium toluyloxybenzensulfonát. Rovněž vhodné jsou kationtové nitrily uvedené v EP-A-303 520 a EP přihlášce 458 396 a 464 880. Jiné typy nitrilů s elektronegativními substituenty, např. U.S. 5 591 378, zahrnují 3,5-dimethoxybenzonitril a 3,5-dinitrobenzonitril.

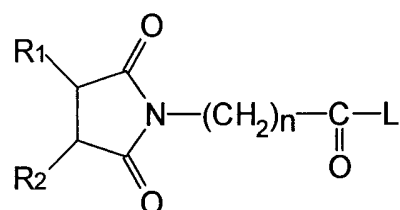
Další dokumenty týkající se aktivátorů bělidel jsou GB 836 988; 864 798; 907 356; 1 003 310; a 1 519 351; Německý patent 3 337 921, EP-A-0 185 522; EP-A-0 174 132; EP-A-0 120 591 U.S. 1 246 339; 3 332 882; 4 128 494; 4 142 934 a 4 675 393 a fenolsulfonátový ester alkanoylaminokyselin popsany v U.S. 5 523 434. Vhodnými aktivátory bělidel jsou i různé typy acetylovaných diaminů, hydrofobní i hydrofilní.

Z výše uvedených prekurzorů bělidel je výhodná třída esterů jako jsou fenolsulfonáty, acyl alkyl fenolsulfonáty nebo acyl oxybenzensulfonáty (odštěpovaná skupina OBS-); acyl-amidy; a kvarerní amonium-substituované peroxykyselinové prekurzory jako jsou kationtové nitrily.

Výhodné aktivátory bělidel jsou N,N,N',N'-tetraacetylethylen-diamin (TAED) nebo jeho blízký analog, např. triacetyl- nebo nesymetrický derivát. TAED a acetylované uhlovodíky jako pentaacetát glukózy a tetraacetylxlóza jsou výhodnými hydrofilními aktivátory bělidel. Podle zamýšleného použití lze rovněž volit kapalný acetyl triethyl citrát s podobným použitím jako má fenylbenzoát.

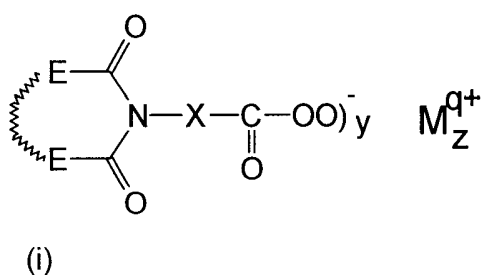
Výhodné hydrofobní aktivátory bělidla jsou nonanoyloxybenzen sulfonát (NOBS nebo SNOBS), substituované amidové typy aktivátorů pospané níže, jako aktivátory příbuzné NAPAA a aktivátory příbuzné některým imidoperoxykyselinovým bělidlům, jako např. aktivátory

popsané v U.S. 5 061 807, vyd. 29.10.1991, *Hoechst Aktiengesellschaft of Frankfurt, Germany*. Japonská otevřená patentová přihláška (Kokai) č. 4-27799 např. popisuje bělicí činidlo a bělicí detergentní přípravek obsahující prekurzor organické peroxykyseliny, který je ilustrován sloučeninami odpovídajícími následujícímu obecnému vzorci:

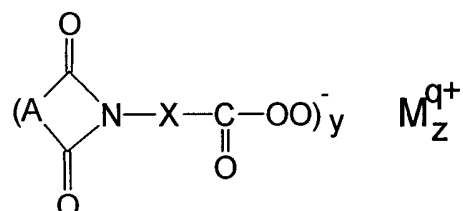


kde L je *p*-fenolsulfonát sodný, R¹ je CH₃ nebo C₁₂H₂₅ a R² je H. Vhodná jsou i analoga těchto sloučenin s libovolnou zde uvedenou odstupující skupinou a/nebo kde R¹ je lineární či rozvětvená C₆₋₁₆ skupina.

Jinou skupinou vhodných aktivátorů bělidel jsou sloučeniny odvoditelné od acyklických imidoperoxykarboxylových kyselin a jejich solí, obecného vzorce:

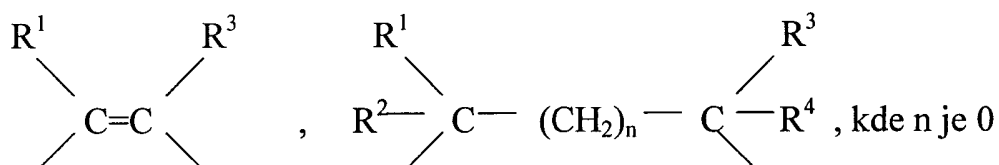


cyklických imidoperoxykarboxylových kyselin a jejich solí, obecného vzorce:

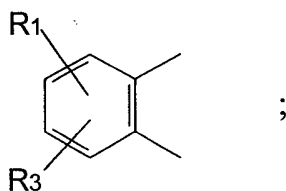


(ii)

a (iii) směsí uvedených sloučenin (i) a (ii); kde M je kationt volený z H, kationty kompatibilní s bělidlem o náboji q; a y a z jsou celá čísla taková, aby celá molekula byla elektroneutrální; E, A a X obsahují hydrokarbylovou skupinu; přičemž koncová hydrokarbylová skupina patří mezi skupiny E a A. Strukturu odpovídajícího aktivátoru bělidla lze odvodit záměnou peroxy- skupiny a kovu za odstupující skupinu L, což může být libovolná odstupující skupina definovaná v této práci. Výhodné provedení zahrnuje detergentní přípravky, kde v kterékoliv z uvedených sloučenin je X lineární C₃₋₈ alkyl; A je voleno z:



až 4 a



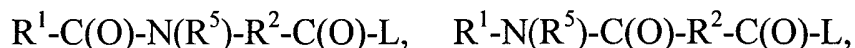
kde R¹ a E jsou terminální hydrokarbylové skupiny, R², R³ a R⁴ jsou nezávisle H, C₁₋₃ nasycený alkyl a C₁₋₃ nenasycený alkyl; a kde uvedené

terminální hydrokarbylové skupiny obsahují nejméně 6 atomů uhlíku, typicky lineární či rozvětvený C₈₋₁₆ alkyl.

Jiné vhodné aktivátory bělidel zahrnují 4-benzoyloxy benzensulfonát sodný (SBPBS); 1-methyl-2-benzoyloxy benzen-4-sulfonát sodný; 4-methyl-3-benzoyloxy benzoát sodný (SPCC); toluoyloxy benzensulfonát trimethylamonný; nebo 3,5,5-trimethylhexanoyloxy benzensulfonát sodný (STHOBS).

Aktivátory bělidel se používají v množství do 20 % hmotn., výhodně v rozmezí 0,1 až 10 % hmotn. vzhledem ke hmotnosti přípravku, přípustná jsou i množství vyšší, 40 % hmotn. a více, např. ve vysoce koncentrovaných přísadách nebo přípravcích pro automatické dávkování.

Velmi výhodné aktivátory bělidel pro předkládané účely jsou substituční deriváty amidů obecných vzorců:

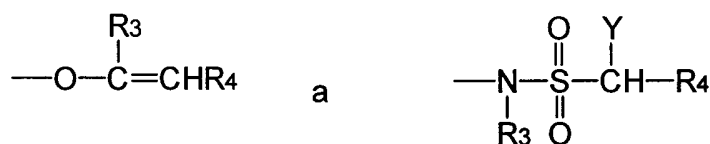
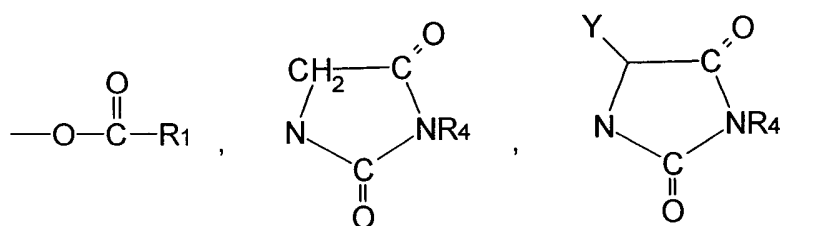
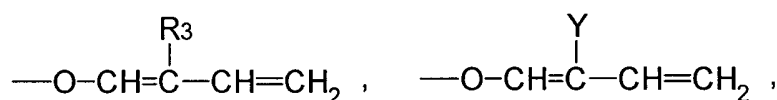
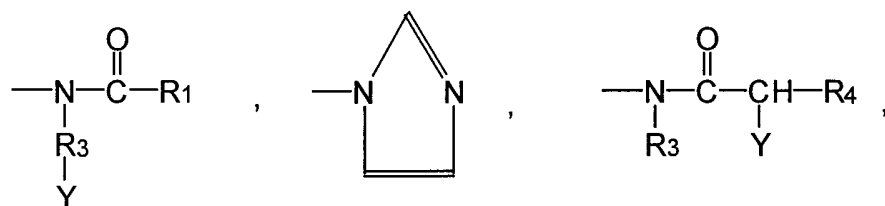
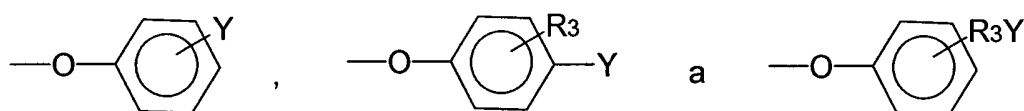


nebo jejich směs, kde R¹ je C₁₋₁₄ alkyl, aryl nebo alkaryl, zahrnující jak hydrofilní typy (s krátkým R¹) a hydrofobní typy (s dlouhým R¹, zejména C₈₋₁₂), R² je C₁₋₁₄ alkyl, aryl nebo alkaryl, R⁵ je H nebo C₁₋₁₀ alkyl, aryl nebo alkaryl a L je odstupující skupina.

Odstupující skupina je libovolná skupina nahrazená v aktivátoru bělidla účinkem peroxidu vodíku nebo ekvivalentním činidlem schopným uvolnit z reakce účinnější bělidlo. Tuto reakci lze označit jako perhydrolyzu. Aktivátory bělidel tedy podléhají perhydrolyze za vzniku peroxykyselin. Výhodné odstupující skupiny L jsou při relativně nízkém pH elektronegativní. Výhodné skupiny L mají malou rychlost reasociace se skupinou z níž byly uvolněny. Skupiny L jsou voleny tak, aby rychlost jejich odštěpování a vzniku peroxykyseliny vyhovovala záměrům použití, např. podmínkám pracovního cyklu. Při skladování bělicího přípravku ovšem nastává rovnovážný stav, kdy odstupující

skupiny nejsou odštěpovány a nedochází k hydrolyze či perhydrolyze aktivátoru. Hodnoty pH konjugátů kyseliny s odstupující skupinou L jsou mírou stability a typicky se pohybují v rozmezí 4 až 16 i výše, výhodně 6 až 12, výhodněji 8 až 11.

Výhodné aktivátory bělidel zahrnují sloučeniny výše uvedených struktur, např. substituční deriváty amidů, kde R^1 , R^2 a R^5 jsou definovány podle příslušné peroxykyseliny a L je voleno ze skupin:

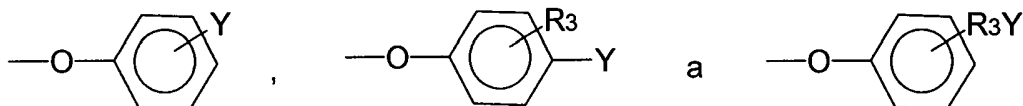


a jejich směsi, kde R^1 je lineární nebo rozvětvený C_{1-14} alkyl, aryl nebo alkaryl, R^3 je C_{1-8} alkyl, R^4 je H nebo R^3 a Y je solubilizační skupina. Tyto i další známé skupiny lze obecně použít v libovolném aktivátoru bělidla předkládaného vynálezu. Výhodné solubilizační skupiny jsou $-SO_3^-M^+$, $-CO_2^-M^+$, $-SO_4^-M^+$, $-N^+(R)_4X^-$ a $O^{\leftarrow}N(R^3)_2$, výhodněji $-SO_3^-M^+$ a $-CO_2^-M^+$, kde R^3 je C_{1-4} alkyl, M je kationt stabilní vůči bělidlu a X je kationt stabilní vůči bělidlu, každý z nich musí vyhovovat požadované rozpustnosti aktivátoru.

V některých podmínkách, například v Evropských pevných granulovaných detergentních přípravcích, vysoce účinných, je kterýkoliv z výše uvedených aktivátorů výhodně pevná látka krystalického charakteru o teplotě tání nad $50^\circ C$; v těchto případech je výhodné, pokud kyslíkaté bělidlo nebo aktivátor neobsahují rozvětvené alkylové skupiny; v jiných případech, například ve vysoce účinných kapalných přípravcích obsahujících bělidla či kapalně bělicí přísady, jsou nízkotající aktivátory bělidel naopak výhodnější. Snížení teploty tání lze docílit začleněním rozvětvených alkylových skupin do kyslíkatých bělidel či jejich prekurzorů, místo lineárních.

Pokud odstupující skupina obsahuje též solubilizační skupinu, může se aktivátor dobře rozpouštět či dispergovat ve vodě a stále dodávat relativně hydrofobní peroxykyselinu. Výhodně je M alkalický kov, amonium nebo substituované amonium, výhodněji Na nebo K, a X je halogenid, hydroxid, methylsulfát či acetát. Solubilizační skupiny lze obecně použít ve všech kyslíkatých bělidlech předkládaného vynálezu. Aktivátory bělidel o nižší rozpustnosti, např. aktivátory, jejichž odstupující skupina nezahrnuje solubilizační skupinu, musí být v bělicím roztoku přítomny jako jemné částice či disperze aby dosahovaly přijatelné účinnosti.

Výhodné aktivátory bělidel jsou sloučeniny výše uvedeného obecného vzorce, kde L je voleno ze skupin:



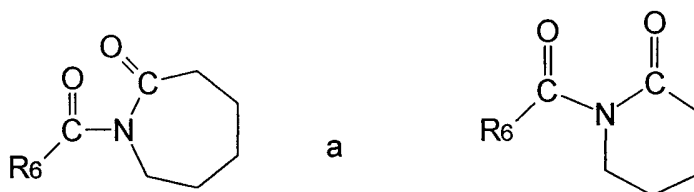
kde R^3 má výše uvedený význam a Y je $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ nebo $-\text{CO}_2^-\text{M}^+$, kde M má výše uvedený význam.

Výhodné příklady sloučenin výše uvedených vzorců jsou:
 (6-oktanamidokaproyl)oxybenzensulfonát,
 (6-nonanamidokaproyl)oxybenzensulfonát,
 (6-dekanamidokaproyl)oxybenzensulfonát a jejich směsi.

Další vhodné aktivátory bělidel uvedeny v U.S. 4 966 723 jsou sloučeniny benzoxazinového typu, jako cyklus C_6H_4 k němuž je v polohách 1,2- připojena skupina $-\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{R}^1)=\text{N}-$.

Podle aktivátoru a přesného uživatelského záměru lze docílit dobrých bělicích účinků v systému, jehož pH při použití je v rozmezí 6 až 13, výhodně 9,0 až 10,5. Např. aktivátory obsahující elektronegativní skupiny se používají při pH neutrálním nebo nižším. Adjustaci pH v takových případech lze provést alkáliemi či pufrů.

Výhodné aktivátory pro předkládané účely jsou sloučeniny laktamového typu, zvláště kaprolaktamy (viz např. WO 94/28102 A) a acylvalerolaktamy (viz U.S. 5 503 639) obecných vzorců



kde R^6 je H, C_{1-12} alkyl, aryl, alkoxyaryl a alkaryl nebo substituovaný C_{6-18} fenyl. Viz též U.S. 4 545 784 popisující acyl kaprolaktamy včetně benzoyl kaprolaktamu adsorbovaného na peroxyboritanu sodném. V některých výhodných provedeních vynálezu se NOBS, laktamové aktivátory, imidové aktivátory či funkční amidové aktivátory, zvláště více hydrofobní deriváty, výhodně kombinují s hydrofilními aktivátory, jako jsou TAED, typicky v hmotnostním poměru hydrofobního aktivátoru k hydrofilnímu v rozmezí 1:5 až 5:1. Další vhodné laktamové aktivátory jsou alfa-modifikované, viz WO 96/22350 A1, 25.7.1996. Laktamové aktivátory, zejména hydrofobnější typy se výhodně používají v kombinaci s TAED, typicky v hmotnostním poměru amido-derivát či kaprolaktam ku TAED v rozmezí 1:5 až 5:1, výhodně 1:1. Viz též aktivátory bělidel obsahující cyklickou amidinovou odstupující skupinu uvedenou v U.S. 5 552 556.

Některé příklady dalších aktivátorů vhodných pro předkládaný vynález lze nalézt v U.S. 4 915 854, U.S. 4 412 934 a U.S. 4 634 551. Typické jsou hydrofobní aktivátor nonanoyloxybenzen sulfonát (NOBS) a hydrofilní tetraacetylen diamin (TAED) a jejich směsi.

Předkládané bělicí/čisticí přípravky dosahují vynikajících čisticích a současně bezpečných účinků při styku se součástkami z přírodní gumy, např. v některých evropských pracích zařízeních (viz WO 94/28104) i jinými předměty z přírodní gumy, včetně vláken obsahujících přírodní gumu a elastických materiálů. Komplexita mechanismů bělení je obrovská a ne ještě zcela vysvětlena.

Další aktivátory vhodné pro předkládaný vynález jsou uvedeny v U.S. 5 545 349. Jsou to například estery organických kyselin a ethylenglykolu, diethylenglykolu či glycerinu, nebo imidy organické kyseliny a ethylendiaminu; kde organická kyselina je volena ze skupiny kyselina methoxyoctová, kyselina 2-methoxypropiontová, kyselina p-methoxybenzoová, kyselina ethoxyoctová, kyselina 2-ethoxypropiontová, kyselina p-ethoxybenzoová, kyselina propoxyoctová, kyselina 2-propoxypropiontová, kyselina p-propoxybenzoová, kyselina

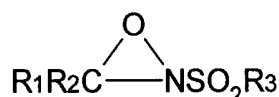
butoxyoctová, kyselina 2-butoxypropiontová, kyselina p-butoxy benzoová, kyselina 2-methoxyethoxyoctová, kyselina 2-methoxy-1-methylethoxyoctová, kyselina 2-methoxy-2-methylethoxyoctová, kyselina 2-ethoxy-ethoxyoctová, kyselina 2-(2-ethoxyethoxy)propiontová, kyselina 2-(2-ethoxyethoxy)benzoová, kyselina 2-ethoxy-1-methylethoxyoctová, kyselina 2-ethoxy-2-methylethoxyoctová, kyselina 2-propoxy-ethoxyocotvá, kyselina 2-propoxy-1-methylethoxyoctová, kyselina 2-propoxy-2-methylethoxyoctová, kyselina 2-butoxy-ethoxyoctová, kyselina 2-butoxy-1-methylethoxyoctová, kyselina 2-butoxy-2-methylethoxyoctová, kyselina 2-(2-methoxyethoxy)-ethoxyocotvá, kyselina 2-(2-methoxy-1-methylethoxy)ethoxyocotvá, kyselina 2-(2-methoxy-2-methylethoxy)ethoxyocotvá, kyselina 2-(2-ethoxyethoxy)ethoxyocotvá.

Enzymatické zdroje peroxidu vodíku

Na odlišném principu, než aktivátory bělidel ilustrované zde, pracuje jiný vhodný systém generující peroxid vodíku, sice kombinace C_{1-4} alkanol oxidázy a C_{1-4} alkanolu, zejména kombinace methanol oxidázy (MOX) a ethanolu. Tyto systémy jsou popsány v WO 94/03003. V předkládaných přípravcích lze použít i další enzymatické materiály související s bělením, jako peroxidázy, halogenperoxidázy, oxidázy, superoxid dismutázy, katalázy a jejich promotory či inhibitory.

Látky přenášející kyslík a jejich prekurzory

Pro předkládaný vynález jsou dále vhodné známé katalyzátory organických bělidel, látky přenášející kyslík a jejich prekurzory. Jde o sloučeniny a/nebo jejich prekurzory jako např. libovolný vhodný keton pro produkci dioxiranů a/nebo analog prekurzoru dioxiranu nebo dioxiranu obsahující heteroatom, jako např. sulfonimin $R^1R^2C=NSO_2R^3$, viz EP 446 982 A, vyd. 1991 a sulfonyloxaziridin, např.:



viz EP 446 981 A, vyd. 1991. Výhodnými příklady sloučenin tohoto typu jsou hydrofilní nebo hydrofobní ketony používané zejména spolu s monoperoxysulfáty, což vede ke vzniku dioxiranů *in situ*, a /nebo iminy popsané v U.S. 5 576 282 a odkazech. Kyslíkatá bělidla, výhodně používaná s takovými látkami přenášejícími kyslík nebo jejich prekurzory zahrnují peroxykarboxylové kyseliny a soli, peroxyuhličitě kyseliny a jejich soli, peroxymonosírová kyselina a její soli a jejich směsi. Viz též U.S. 5 360 568; U.S. 5 370 826. Ve vysoce výhodném provedení se vynález zabývá detergentním přípravkem, který obsahuje katalyzátor bělidla na bázi přechodného kovu podle předkládaného vynálezu a katalyzátor organického bělidla, jak je definován výše, primární oxidační složku (zdroj peroxidu vodíku), nejméně jeden přídatný detergent a přísadu na čištění pevných povrchů či do strojového mytí nádobí. Výhodně z těchto přípravků dále obsahují prekurzor hydrofobního kyslíkatého bělidla, např. NOBS.

Ačkoli systémy obsahující kyslíkatá bělidla a/nebo jejich prekurzory mohou během skladování podléhat rozkladu vlivem vlhkosti, vzduchu (kyslík a/nebo oxid uhličitý) či stopových kovů (zvláště rez, jednoduché soli či koloidní oxidy přechodných kovů) a světla, jejich stabilitu lze posílit přidáním běžných sekvestračních (chelatačních) činidel a/nebo polymerních disperzních činidel a/nebo malého množství antioxidantů. Viz např. U.S. 5 545 349. Antioxidanty se často přidávají do detergentních složek, od enzymů po povrchově aktivní látky. Jejich přítomnost není nezbytně neslučitelná s použitím kyslíkatého bělidla; např. tuto zřejmě nekompatibilní kombinaci enzymu a antioxidantu na jedné straně a kyslíkatého bělidla na druhé může stabilizovat zavedení fázové bariery. Jako antioxidanty lze použít běžné známé antioxidanty, výhodně antioxidanty na bázi fenolu, např. 3,5-di-t-butyl-4-hydroxytoluen a 2,5-di-t-butylhydrochinon; antioxidanty na bázi aminů jako N,N'-difenyl-p-fenylendiamin a fenyl-4-piperizinylní-karbonát; antioxidanty obsahující síru jako didodecyl-3,3'-thiodipropionát a ditridecyl-3,3'-thiodipropionát; antioxidanty obsahující fosfor jako

tris(isodecyl)fosfát a trifenylofosfát; a přírodní antioxidanty jako je kyselina askorbová, její sodné soli a DL- α -tokoferol. Tyto oxidanty lze užít samotné nebo v kombinaci dvou i více možností. Zvláště výhodné antioxidanty jsou 3,5-di-t-butyl-4-hydroxytoluen a 2,5-di-t-butylhydrochinon a a DL- α -tokoferol. Při tvorbě přípravku předkládaného vynálezu se antioxidanty přimíchávají výhodně v množství 0,01 až 1,0 % hmotn. vzhledem k hmotnosti prekursoru organické peroxykyseliny, zvláště výhodně v množství 0,05 až 0,5 % hmotn. Peroxid vodíku nebo jeho zdroj uvolňující peroxid vodíku ve vodném prostředí se do směsi přimíchává během použití, v množství 0,5 až 98 % hmotn., zvláště výhodně 1 až 50 % hmotn., takže efektivní koncentrace kyslíku je výhodně 0,1 až 3 % hmotn., výhodně 0,2 až 1 % hmotn. Prekursor organické peroxykyseliny se přimíchává do směsi během použití výhodně v množství 0,1 až 50 % hmotn., výhodněji 0,5 až 30 % hmotn. Nehledě k teorii, antioxidanty inhibující či ničící mechanismy volných radikálů jsou zvláště žádoucí protože zabráňují poškození textilních vláken.

Přestože kombinace složek používaných spolu s katalyzátory bělidla na bázi přechodného kovu se mohou široce měnit, existují některé zvláště výhodné směsi:

- (a) katalyzátor bělidla na bázi přechodného kovu – samotný zdroj peroxidu vodíku, např. peroxyboritan nebo peroxyuhličitan sodný;
- (b) složky bodu (a) plus aktivátor bělidla volený z
 - (i) hydrofilní aktivátor bělidla, jako TAED;
 - (ii) hydrofobní aktivátor bělidla jako NOBS, nebo aktivátory schopné při perhydrolyze uvolňovat NAPAA nebo podobnou peroxykyselinu, a
 - (iii) jejich směsi
- (c) katalyzátor bělidla na bázi přechodného kovu – samotná peroxykyselina, např.
 - (i) hydrofilní peroxykyselina, např. peroxyoctová;
 - (ii) hydrofobní peroxykyselina, např. NAPAA nebo kyselina peroxylaurová;

- (iii) anorganická peroxykyselina, např. draselné soli kyseliny peroxymonosírové;
- (d) směsi (a), (b) nebo (c) plus přídavek látky přenášející kyslík nebo jejího prekursoru; zejména (c) plus látka přenášející kyslík.

Všechny přípravky (a) až (d) lze dále kombinovat s jednou i několika čistícími povrchově aktivními látkami, zvláště látkami aniontového typu se středně dlouhým rozvětveným řetězcem, které se dobře rozpouštějí za nízkých teplot, např. alkylsulfáty sodné se středně dlouhým rozvětveným řetězcem, Velmi užitečné je i začlenění velkého množství neiontových čistících povrchově aktivních látek, zvláště pro kompaktní formy vysoce účinných granulovaných detergentních přípravků; polymerní disperzanty, zvláště biodegradabilní, hydrofobně modifikované a/nebo terpolymerní typy; seskvestranty, např. některé penta(methylenfosfonáty) nebo ethylendiamindisukcinát; fluorescentní bělicí činidla; enzymy, včetně enzymů generujících peroxid vodíku; fotoaktivní bělidla; a/nebo inhibitory přenosu barev. Dále lze přidat běžné stavební složky, pufrы nebo alkálie, kombinace enzymů podporujících čistící účinky, zvláště proteázy, celulázy, amylázy, keratinázy a/nebo lipázy. V těchto směsích je katalyzátor bělidla na bázi přechodného kovu výhodně obsažen v množství, které vede k hladinám při použití v rozmezí 0,1 až 10 ppm (hmotnost katalyzátoru); Ostatní složky bývají obsaženy ve známých velmi proměnlivých množstvích.

Katalyzátory bělidla na bázi přechodného kovu předkládaného vynálezu lze používat v kombinaci s popsanými bělidly na bázi přechodného kovu nebo katalyzátory inhibice barevného přenosu, ač v současné době nebyly pozorovány žádné zvláštní přínosy takovýchto kombinací. Jde o katalyzátory jako jsou Mn nebo Fe komplexy triazacyklononanů, Fe komplexy N,N-bis(pyridin-2-yl-methyl)-bis(pyridin-2-yl)methylamin (U.S. 5 580 485) apod. Například, jestli některý katalyzátor bělidla na bázi přechodného kovu velmi účinně bělí a inhibuje přenos barev v roztoku, např. některé porfyrinové komplexy přechodných kovů, lze jej

kombinovat s katalyzátorem, který podporuje mezifázové bělení znečištěných substrátů.

Přísady pracích a čistících přípravků, způsoby použití

Přísadou pracích a čistících přípravků je libovolný materiál nutný k transformaci přípravku obsahujícího pouze katalyzátor bělidla na bázi přechodného kovu na přípravek vhodný na prací či čistící účely. Přísady obvykle zahrnují stabilizátory, ředidla, strukturní materiály, činidla upravující estetický vzhled výrobku jako barviva, parfémy a prekurzory parfémů, materiály s vlastními nezávislými i závislými čistícími účinky. Přísady pracích a čistících přípravků jsou odborníkovi v oboru dobře známy jako zcela charakteristické pro prací a čistící přípravky, zejména přípravky zamýšlené pro přímé použití uživatelem, zejména do domácností.

Ač to není pro účely předkládaného vynálezu nejpodstatnější, bude uvedeno několik běžných přísad vhodných do výhodných provedení předkládaných pracích a čistících přípravků, např. přísad, které zvyšují čistící účinky, ošetřují čištěný substrát nebo modifikují estetické vlastnosti detergentního přípravku, např. parfémy, mořidla, barviva apod. přesná povaha přísad a jejich obsahová množství závisí na fyzikální formě přípravku a typu požadovaných čistících účinků.

Pokud není stanoveno jinak, detergentní přípravky a jejich přísady lze připravit v následujících formách: víceúčelové granule či prášky nebo vysokoúčinné prací přípravky, zejména v případě detergentů na praní; víceúčelové kapaliny, gely či pasty na praní, zejména v případě tzv. vysokoúčinných kapalných přípravků; kapalné detergenty na praní jemných textilií; přípravky na ruční mytí nádobí nebo jemné přípravky na nádobí, zejména vysoce pěnové přípravky; přípravky na strojové mytí nádobí, ve formě různých tablet, granulí, kapalin a přípravků na oplach nádobí určených pro použití v domácnostech i v podnicích; kapalně čistící a dezinfekční přípravky, jako antibakteriální přípravky na mytí rukou, mýdlo na prádlo, přípravky na čištění úst, přípravky na čištění

umělého chrupu, šampóny na mytí aut či praní koberců, čistící přípravky do koupelen; šampóny na vlasy a oplachování vlasů; sprchové gely a pěny do koupele, čističe na kovové předměty; pomocné přípravky jako bělicí přísady, čističe skvrn nebo přípravky na předběžné ošetření substrátu.

Přísady by výhodně měly být v prostředí zvoleného bělidla stabilní. Některé výhodné detergentní přípravky neobsahují bór nebo fosfáty. Některé výhodné přípravky na mytí nádobí obsahují nechlórovaná a chlórovaná bělidla. Typický obsah přísad je v rozmezí 30 až 99,9 % hmotn., výhodně 70 až 95 % hmotn. vzhledem k hmotnosti přípravku.

Běžné přísady jsou stavební složky, povrchově aktivní látky, enzymy, polymery, bělidla, aktivátory bělidel, katalytické materiály apod., vyjma materiálů definovaných výše mezi základními složkami předkládaných přípravků. Dalšími přísadami jsou různé účinné látky nebo specializované materiály jako polymerní disperzanty (např. od firmy BASF Corp. či Rohm & Haas), barevné flíčky, látky na čištění stříbrného nádobí, činidla odstraňující zákal a/nebo antikoroziční činidla, barviva, plnidla, germicidní složky, alkálie, hydrotropní látky, anti-oxidanty, enzymové stabilizátory, parfémy, solubilizační činidla, nosiče, látky usnadňující zpracování, pigmenty a v kapalných přípravcích ještě rozpouštědla (uvedená podrobněji níže).

Typicky, předkládané prací nebo čistící přípravky, jako prací detergenty, přísady pracích detergentů, čističe pevných povrchů, přípravky na strojové mytí nádobí, syntetická i přirozený prací kusová mýdla, změkčovadla a kapalná či pevná přípravky na ošetřování tkanin a přípravky na ošetřování předmětů různého typu vyžadují rozmanité přísady; jednodušší přípravky, jako právě bělicí přísady, vyžadují pouze jeden kovový katalyzátor a jeden doplňující materiál, např. detergentní stavební složku či povrchově aktivní látku. I toto je způsob, kterým se vysoce účinný katalyzátor dostane ke spotřebiteli ve zpracovatelné dávce.

Čistící povrchově aktivní látky

Předkládané přípravky výhodně obsahují čistící povrchově aktivní látky. Čistící povrchově aktivní látky jsou rozsáhle popsány v U.S. 3 929 678, 30.12.1975, Laughlin *et al.*, a U.S. 4 259 217, 31.3.1981, Murphy; v řadě prací „*Surfactant Science*“ Marcel Dekker, Inc., New York, Basel; v „*Handbook of Surfactants*“, Porter M.R., Chapman, Hall, 2. vyd., 1994; v „*Surfactants in Consumer products*“, J. Falbe ed., Springer-Verlag, 1987; a v řadě patentů souvisejících s detergenty podaných firmou Procter & Gamble a řadou dalších zpracovatelských firem v této oblasti.

Čistící povrchově aktivní látka vhodná pro předkládaný vynález je alespoň částečně vodorozpustný povrchově aktivní materiál, který vytváří micely a vykazuje čistící účinky, konkrétně pomáhá odstraňovat mastnotu z tkanin a/nebo suspendovat uvolněné nečistoty při praní; některé čistící povrchově aktivní látky slouží více specializovaným účelům, např. přídatné povrchově aktivní látky podporující primární čistící funkci jiné povrchově aktivní látky, např. zvlhčovačla či hydrotropní činidla, látky upravující viskozitu, oplachová činidla nebo činidla používaná při mandlování prádla, potahová činidla, stavební složky, změkčovačla tkanin a látky snižující pěnovost.

Čistící povrchově aktivní látky vhodné pro předkládaný vynález obsahují nejméně jednu amfifilní sloučeninu, tj. sloučeninu která má hydrofobní ocas a hydrofilní hlavu, což jsou látky vytvářející ve vodném prostředí pěnu. Testy pěnovosti jsou v oblasti techniky známé a obvykle spočívají v třepání nebo mechanickém míchání roztoku či disperze čistící povrchově aktivní látky v destilované vodě při dané koncentraci, teplotě a smykovém tření, neboli v podmínkách, které modelují podmínky při praní prádla. Konkrétně, koncentrace v rozmezí 10^{-6} až 10^{-1} mol.l⁻¹, teploty v rozmezí 5 až 90 °C. Zařízení pro testování pěnovosti je popsáno ve výše uvedených patentech a dílech *Surfactant Science Series*, viz např. díl 45.

Čistící povrchově aktivní látky vhodné pro předkládaný vynález zahrnují aniontové, neiontové zwitteriontové nebo amfoterní povrchově aktivní látky, používané jako účinné čistící složky při praní textilu, vyjma ovšem nepěnivých sloučenin nebo zcela nerozpustných povrchově aktivních látek (ačkoli i tyto lze někdy začlenit jako volitelné přísady). Příkladem těchto volitelných přísad jsou relativně nezvyklé sloučeniny, ve srovnání s čistícími povrchově aktivními látkami, jsou to např. běžná tkaninová změkčovadla jako dioktadecyldimethylamonium chlorid.

Čistící povrchově aktivní látky vhodné pro předkládaný vynález, typicky obsažené v množství 1 až 55 % hmotn., zahrnují: (1) alkylbenzensulfonáty, včetně lineárních a rozvětvených; (2) olefin-sulfonáty včetně α -olefin sulfonátů a sulfonátů odvozených od mastných kyselin a esterů mastných kyselin; (3) alkyl nebo alkenyl sulfosukcináty, včetně diesterů a polovičních esterů, sulfosukcinamáty a další sulfonát/karboxylátové typy povrchově aktivních látek, např. sulfosukcináty odvozené od ethoxylovaných alkoholů a alkanolamidů; (4) perafinové nebo alkansulfonátové a alkyl nebo alkenylkarboxysulfonátové typy povrchově aktivních látek včetně produktu adice bisulfitu na α -olefiny; (5) alkyl-naftalensulfonáty; (6) alkylisethionáty a alkoxypropansulfonáty, mastné isethionátové estery, mastné estery ethoxylovaných isethionátů a jiné ester sulfonáty jako ester 3-hydroxy-propansulfonátu nebo látky AVANEL S; (7) benzen, kumen, toluen, xylen a naftalen sulfonáty, vhodné zejména pro své hydrotropní vlastnosti; (8) alkylestersulfonáty; (9) alkylamid sulfonáty; (10) soli mastných α -sulfo kyselin nebo esterů a vnitřní estery mastných α -sulfo kyselin; (11) alkylglycerylsulfonáty; (12) ligninsulfonáty; (13) ropné sulfonáty, někdy označované jako těžké alkylátové sulfonáty; (14) difenyloxid disulfonáty; (15) alkylsulfáty nebo alkenylsulfáty; (16) alkyl nebo alkylfenol alkoxylátové sulfáty a odpovídající polyalkoxyláty, někdy označované jako alkylethersulfáty, stejně jako alkenylalkoxysulfáty nebo alkenylpolyalkoxysulfáty; (17) alkylamid sulfáty nebo alkenylamid sulfáty, včetně sulfatovaných alkanolamidů a jejich alkoxylátů a polyalkoxylátů; (18) sulfatované oleje, sulfatované alkylglyceridy, sulfatované alkylpolyglykosidy nebo sulfatované

povrchově aktivní látky odvozené od cukrů; (19) alkylalkoxykarboxyláty a alkylpolyalkoxykarboxyláty včetně solí kyseliny galakturonové; (20) alkylester karboxyláty a alkenylester karboxyláty; (21) alkylkarboxyláty a alkenylkarboxyláty, zvláště běžná mýdla a α, ω -dikarboxyláty, včetně rovněž alkyl- a alkenylsukcinátů; (22) alkyl- nebo alkenylamid alkoxy- a polyalkoxykarboxylátů; (23) alkyl- a alkenylamidokarboxylátové povrchově aktivní látky, včetně sarkosinátů, tauridů, glycinátů, aminopropionátů a iminopropionátů; (24) amidická mýdla, někdy označovaná jako kyanamidy mastných kyselin; (25) alkylpolyaminokarboxyláty (26) povrchově aktivní látky založené na fosforu, jako alkyl nebo alkenylfosfátové estery, alkyletherfosfáty včetně jejich alkoxylovaných derivátů, soli kyseliny fosfatidové, soli kyseliny alkylfosfonové, alkyl di(polyoxyalkylen alkanol)fosfáty, amfoterní fosfáty jako jsou lecithiny, fosfát/karboxylátové, fosfát/sulfátové a fosfát/sulfonátové typy sloučenin; (27) Plurionové a tetroniové typy neiontových povrchově aktivních látek; (28) tzv. EO/PO blokové polymery, včetně dvojblokových a trojblokových typů EPE a PEP; (29) polyglykolestery mastných kyselin; (30) kapované a nekapované alkyl nebo alkylfenol ethoxyláty, propoxyláty a butoxyláty včetně etherů mastných alkoholů s polyethylenglykolem; (31) mastné alkoholy, zvláště vhodné jako povrchově aktivní látky modulující viskozitu, nebo nereaktivní složky jiných povrchově aktivních látek; (32) amidy N-alkyl polyhydroxylových mastných kyselin, zejména alkyl N-alkylglukamidy; (33) neiontové povrchově aktivní látky odvozené od mono nebo polysacharidů nebo sorbitu, zvláště alkylpolyglykosidy i estery sacharózy a mastných kyselin; (34) ethylen glykol-, propylen glykol-, glycerol- a polyglycerylestery a jejich alkoxylyáty, zvláště ethery glycerolu a mastných kyselin / glycerol monoestery a diestery; (35) aldobiontamidové povrchově aktivní látky ; (36) alkylsukcinimidové neiontové povrchově aktivní látky; (37) povrchově aktivní látky na bázi acetylenických alkoholů jako SURFYNOLY; (38) alkanolamidové povrchově aktivní látky a jejich alkoxylyátové deriváty včetně alkanolamidů mastných kyselin a alkanolamid polyglykoetherů mastných kyselin; (39) alkylpyrrolidony; (40) alkylamin oxidy včetně alkoxylovaných nebo polyalkoxylovaných aminoxidů a aminoxidů

odvozených od cukrů; (41) alkylfosfinoxidy; (42) sulfoxidové povrchově aktivní látky; (43) amfoterní sulfonáty, zejména sulfobetainy; (44) amfoterní látky betainového typu včetně aminokarboxylátových derivátů; (45) amfoterní sulfáty jako alkyl amonio polyethoxysulfáty; (46) mastné a ropné alkylaminy a aminové soli; (47) alkylimidazoliny; (48) alkylamidoaminy a jejich alkoxylové a polyalkoxylové deriváty; a (49) konvenční kationtové povrchově aktivní látky včetně vodorozpuštěných alkyltrimethylamonných solí. Čistící povrchově aktivní látky vhodné pro předkládaný vynález, dále zahrnují méně běžné povrchově aktivní látky, jako: (50) alkylamidoaminoxidy, karboxyláty a kvartérní soli; (51) cukerné povrchově aktivní látky připomínající výše uvedené běžnější necukerné typy; (52) fluorované povrchově aktivní látky; (53) bio- povrchově aktivní látky; (54) organokřemičité povrchově aktivní látky; (55) párové povrchově aktivní látky, jiné než výše uvedené difenyloxid disulfonáty, včetně látek odvozených od glukózy; (56) polymerní povrchově aktivní látky včetně amfopolykarboxyglycinátů; a (57) povrchově aktivní látky.

V každé ve výše uvedených povrchově aktivních látek je hydrofobní řetězec typicky v rozmezí C_{8-20} , výhodně C_{8-16} , zejména pro praní ve studené vodě. Vhodné délky řetězce a stupeň alkoxylovace pro běžné účely jsou uváděny ve standardních testech. Pokud je čistící povrchově aktivní látka ve formě soli, může obsahovat libovolný kompatibilní kationt, včetně H (tj. látka je ve formě kyseliny nebo částečné kyseliny), Na , K , Mg , NH_4 , alkanolamonný kationt nebo kombinace uvedených kationtů. Obvykle jsou výhodnější směsi čisticích povrchově aktivních látek, zejména aniontové/neiontové, aniontové/neiontové/ amfoterní, neiontové/kationtové a neiontové/amfoterní směsi. Navíc každá jednoduchá čistící povrchově aktivní látka může být nahrazena, často se žádoucími výsledky pro praní ve studené vodě, směsí jinak podobných povrchově aktivních látek s různými délkami řetězce, stupněm nenasycení či větvení, stupněm alkoxylovace (zejména ethoxylovace), zařazením substituentů jako etherové kyslíkové atomy v hydrofobních látkách, nebo libovolnými kombinacemi uvedených možností.

Z výše uvedených čisticích povrchově aktivních látek jsou výhodné: kyselé C_{9-20} alkylbenzensulfonáty a jejich sodné a amonné soli, zejména lineární sekundární (C_{10-15})alkylbenzensulfonáty (1), včetně forem s přímým i rozvětveným řetězcem; soli olefinsulfonátů, (2), tj. produkty reakce olefinů, zejména C_{10-20} α -olefinů, s oxidem sírovým a následující neutralizace a hydrolýzy; C_{7-12} dialkylsulfosukcináty sodné a amonné (3); alkanmonosulfonáty (4), jako např., látky odvozené od reakce C_{8-20} α -olefinů s bisulfitem sodným a látky odvozené od reakce parafinů s SO_2 a Cl_2 a následující bazické hydrolýzy za vzniku náhodných sulfonátů; α -sulfo deriváty solí mastných kyselin či esterů (10); sodné alkylglycerylsulfonáty (11), zejména ethery vyšších alkoholů odvozených od lojového nebo kokosového oleje a syntetické alkoholy odvozené z ropy; alkyl nebo alkenylsulfáty (15), které mohou být primární nebo sekundární, nasycené nebo nenasycené, rozvětvené nebo nerozvětvené. Rozvětvené typy těchto sloučenin mohou být rozvětvené náhodně i pravidelně. Sekundární sulfáty jsou výhodně látky obecného vzorce $CH_3(CH_2)_x(CHOSO_3^-M^+)CH_3$ nebo $CH_3(CH_2)_y(CHOSO_3^-M^+)CH_2CH_3$ kde x a $(y+1)$ jsou celá čísla nejméně 7, výhodně nejméně 9 a M je vodorozpustný kationt, výhodně sodný. Nenasycené sulfáty jsou výhodně látky jako oleylsulfát, vhodné jsou i alkylsulfáty sodné a amonné, zejména produkty sulfatace C_{8-18} alkoholů, např. z lojového či kokosového oleje; rovněž výhodné jsou alkyl nebo alkenylethersulfáty (16), zejména ethoxylované sulfáty s 0,5 mol i vyšší ethoxylací, výhodně 0,5 až 8; alkyletherkarboxyláty (19), zejména EO 1-5 ethoxykarboxyláty; mýdla nebo mastné kyseliny (21), výhodně vodorozpustné typy; povrchově aktivní látky na bázi aminokyselin (23) jako sarkosináty, zejména oleylsarkosinát; fosfátové estery (26); alkyl nebo alkylfenol ethoxyláty, propoxyláty a butoxyláty (30), zejména ethoxyláty „AE“, včetně tzv. „narrow peaked“ ethoxyláty a C_{6-12} alkylfenolalkoxyláty i produkty reakce alifatických primárních nebo sekundárních lineárních nebo rozvětvených C_{8-18} alkoholů s ethylenoxidem, obvykle 2-30 EO; amidy N-alkyl polyhydroxylových mastných kyselin, zvláště (C_{12-18} alkyl)N-methylglukamidy (32), viz WO 92/06154 a amidy N-alkoxy polyhydroxylových mastných

kyselin jako (C₁₀₋₁₈alkyl)N-(3-methoxypropyl)glukamid, pro nižší pěnivost lze zvolit N-propyl až N-hexyl C₁₂₋₁₈ glukamidy; alkylpolyglykosidy (33); aminoxidy (40), výhodně alkyl dimethylamin-N-oxidy a jejich dihydráty; sulfobetainy nebo „sultainy“ (43); betainy (44); a párové povrchově aktivní látky.

Vhodné hladiny čistících aniontových povrchově aktivních látek se pohybují v rozmezí 3 až 30 % hmotn. i výše, výhodně 8 až 20 % hmotn., výhodněji 9 až 18 % hmotn. vzhledem k celkové hmotnosti detergentu.

Vhodné hladiny čistících neiontových povrchově aktivních látek se pohybují v rozmezí 1 až 20 % hmotn., výhodně 3 až 18 % hmotn., výhodněji 5 až 15 % hmotn. vzhledem k celkové hmotnosti detergentu.

Žádoucí hmotnostní poměry aniontových povrchově aktivních látek k neiontovým ve směsích, se pohybují v rozmezí 1,0:9,0 až 1,0:0,25; výhodně 1,0:1,5 až 1,0:0,4.

Vhodné hladiny čistících kationtových povrchově aktivních látek se pohybují v rozmezí 0,1 až 10 % hmotn., výhodně 1 až 3,5 % hmotn., i když přípustné jsou i vyšší hladiny např. 20 % hmotn. a výše, zejména v přípravcích obsahujících výhradně neiontové a kationtové povrchově aktivní látky (tj. přípravky neobsahující aniontové povrchově aktivní látky).

Vhodné hladiny čistících amfoterních nebo zwitteriontových povrchově aktivních látek, pokud jsou obsaženy, se pohybují v rozmezí 0,1 až 20 % hmotn. vzhledem k celkové hmotnosti detergentního přípravku. Často jsou jejich hladiny omezeny na 5 % hmotn. a méně, zejména kvůli vysoké ceně amfoterních povrchově aktivních látek.

Enzymy

Z mnoha důvodů předkládané detergentní přípravky výhodně obsahují řadu enzymů, zejména kvůli odstraňování proteinových,

uhlovodíkových nebo triglyceridických nečistot ze substrátů. Též předcházejí přenosu barev při praní prádla a obnovují vlastnosti tkanin. Vhodnými enzymy jsou proteázy, amylázy, lipázy, celulózy, peroxidázy a jejich směsi. Jde o enzymy různého původu, např. rostlinné, živočišné, bakteriální, z hub a kvasinek. Výběr vhodných enzymů je ovlivněn faktory jako je závislost aktivity a/nebo optimální stability na pH, termostabilita, stabilita v prostředí aktivních detergentů, jejich stavebních složek apod. Z tohoto hlediska jsou výhodné bakteriální enzymy např. amylázy a proteázy a enzymy pocházející z hub např. celulózy.

Výraz „čistící enzym“ znamená jakýkoli enzym s čistícími vlastnostmi, odstraňující skvrny i přinášející jiný žádoucí účinek při praní prádla, čištění tvrdých povrchů nebo v detergentních přípravcích osobní hygieny. Výhodné čistící enzymy jsou hydrolázy jako proteázy, amylázy a lipázy. Výhodné enzymy pro prací účely jsou např. proteázy, celulózy, lipázy a peroxidázy. Vysoce výhodné enzymy pro strojové mytí nádobí jsou amylázy a/nebo proteázy a to jak běžné, komerčně dostupné druhy, tak vylepšené typy, které se zvýšenou odolností vůči bělidlům.

Enzymy jsou obvykle obsaženy v detergentech či detergentních přísadách v hladinách postačujících pro dostatečný čistící účinek. „Množství pro dostatečný čistící účinek“ je množství, které má čistící účinek, odstraňuje skvrny a nečistotu, má bělicí účinek, dezodorační účinek a zvyšuje čistotu čištěného substrátu, např. textilu nebo nádobí apod. Běžné komerční přípravky obsahují do 5 mg aktivního enzymu na 1 g detergentního přípravku, typičtěji 0,01 až 3 mg. Jinak řečeno předkládané přípravky typicky obsahují 0,001 až 5 % hmotn., výhodně 0,01 až 1 % hmotn. komerčního enzymového přípravku. Tyto komerční přípravky obvykle obsahují proteázy v hladinách poskytujících aktivitu 0,005 až 0,1 AU na 1 g přípravku. Některé detergenty, např. na strojové mytí nádobí, obsahují komerční enzymové přípravky se zvýšeným množstvím aktivního enzymu, aby bylo možné minimalizovat celkové množství nekatalytických složek což vede k lepšímu vzhledu umytého

nádobí, tj. nevznikají skvrny a filmy. Přípravky s vyšší koncentrací aktivního enzymu jsou vhodné též pro detergentní koncentráty.

Příklady vhodných proteáz jsou subtilisiny získávané z některých kmenů *B. subtilis* a *B. licheniformis*, proteáza pocházející z určitého kmene *Bacillus* s maximem aktivity v rozmezí pH 8 až 12, vyvinutá a prodávána jako ESPERASE[®], Novo Industries A/S, Dánsko, (dále jen „Novo“). Tento i analogické enzymové přípravky jsou popsány v GB 1 243 784 Novo. Další vhodné proteázy jsou ALCALASE[®] a SAVINASE[®], Novo a MAXATASE[®], International Bio-Synthetics, Inc., Nizozemí; Proteáza A popsaná v EP 130 756 A, 9.1.1985 a Proteáza B popsaná v EP 303 761 A, 28.4.1987 a EP 130 756 A, 9.1.1985. Viz též proteáza s vysokým pH pocházející z kmene *Bacillus* NCIMB 40338, popsaná v WO 93/18140 A, Novo. Enzymatické detergenty obsahující proteázu, jeden či několik enzymů a reverzní inhibitor proteázy, jsou popsány v WO 92/03529 A, Novo. Další vhodné proteázy jsou uvedeny v WO 95/10591 A, Procter & Gamble. Dostupné jsou i proteázy se sníženou adsorpcí a zvýšenou hydrolyzou, popsané v WO 95/07791, Procter & Gamble. Rekombinantní proteáza připomínající trypsin, vhodná pro předkládané detergenty je popsána ve WO 94/25583, Novo.

Velmi výhodná proteáza, označovaná jako „proteáza D“ je varianta karbonyl hydrolázy s aminokyselinovou sekvencí nevyskytující se v přírodě, která je odvozena od prekursoru karbonyl hydrolázy substitucí různých aminokyselin místo aminokyselinových zbytků karbonyl hydrolázy v polohách +76, výhodně též v kombinaci s jednou nebo několika aminokyselinovými zbytky v polohách volených ze skupiny zahrnující polohy +99, +101, +103, +104, +107, +123, +27, +105, +109, +126, +128, +135, +156, +166, +195, +197, +204, +206, +210, +216, +217, +218, +222, +260, +265 a/nebo +274, podle číslování *Bacillus amyloliquefaciens* subtilisin, jak je uvedeno v WO 95/10615, vyd. 20.4.1995, Genencor International.

Vhodné proteázy jsou rovněž uvedeny v PCT publikacích: WO 95/30010, vyd. 9.11.1995, Procter & Gamble; WO 95/30011, vyd. 9.11.1995, Procter & Gamble; WO 95/29979, vyd. 9.11.1995, Procter & Gamble.

Amylázy, vhodné pro předkládaný vynález a zejména pro přípravky na strojové mytí nádobí, např. α -amylázy, jsou popsány v GB 1 296 839, Novo; RAPIDASE[®], International Bio-Synthetics, Inc a TERMAMYL[®], Novo. Zvláště výhodný je FUNGAMYL[®], Novo. Postupy enzymového inženýrství zvyšující stabilitu enzymů jsou známy, např. stabilita vůči oxidaci. Viz např. *J. Biol. Chem.*, vol. 260, No. 11, June 1985, pp. 6518-6521. Podle některých provedených předkládaného vynálezu lze použít amylázy se zvýšenou stabilitou v prostředí detergentů, hlavně v přípravcích na strojové mytí nádobí. Jde o zvýšenou stabilitu vůči oxidaci, jak bylo stanoveno proti referenčnímu enzymu TERMAMYL[®], který je komerčně používán od roku 1993. Tyto výhodně upravené amylázy sdílející vyšší stabilitu lze charakterizovat měřitelným zlepšením v jedné nebo několika následujících charakteristikách: stabilita vůči oxidaci např. v pufrovaném roztoku peroxid vodíku / tetraacetyلهthylendiamin o pH 9-10; thermostabilita, např. při běžných provozních teplotách okolo 60°C; stabilita vůči alkáliím, např. v prostředí o pH 8-11, měřeno proti referenční amyláze. Enzymovou stabilitu lze stanovit pomocí testů známých v oblasti techniky. Viz např. odkazy uvedené v WO 94/02596. Amylázy o zvýšené stabilitě lze získat u formy Novo nebo Genencor International. Třídou zvláště výhodných amyláz jsou amylázy upravované cílovou mutagenezí, pocházející z amyláz kmene *Bacillus*, zvláště *Bacillus* α -amylázy, nehledě k tomu, je-li výchozím zdrojem jeden nebo několik amylázových kmenů. Amylázy se zvýšenou stabilitou vůči oxidaci, jsou ve srovnání s referenčními enzymy výhodnější zejména pro bělicí přípravky, výhodněji pro přípravky založené na oxidačním bělení, na rozdíl od bělení chlorového. Tyto výhodné amylázy jsou (a) amyláza popsaná v WO 94/02597, Novo, 3.2.1994, což je mutantní enzym, kde methionin v poloze 197 byl nahrazen alaninem nebo threoninem, výhodně threoninem. Změny byly provedeny na α -amyláze *B.*

licheniformis (TERMAMYL[®]) nebo homologní změny na příbuzné amyláze, např. na *B. amyloliquefaciens*, *B. subtilis* nebo *B. stearothermophilus*; (b) amylázy se zvýšenou stabilitou vůči oxidaci pospané v článku Genencor International, s názvem „*Oxidatively Resistant α -Amylases*“, který byl presentován C. Mitchinsonem na *207th American Chemical Society National Meeting*, 13-17.3.1994. V článku bylo zmíněno, že bělidla v přípravcích na strojové mytí nádobí inaktivují α -amylázy, ale že byly připraveny amylázy stabilní vůči oxidaci firmou Genencor, z kmene *B. licheniformis* NCIB8061. Jako nejpravděpodobnější poloha modifikace byl identifikován methionin (Met). Met byl substituován vždy jednou, v polohách 8, 15, 197, 256, 304, 366 a 438, což vedlo ke vzniku specifických mutantních amyláz, z nichž významnější jsou M197L a M197T, nejstabilnější variantou je M197T. Stabilita byla stanovena v CASCADE[®] a SUNLIGHT[®]; (c) zvláště výhodné amylázy pro předkládané účely jsou varianty amyláz s dodatečnou modifikací jak je uvedeno v WO 95/10603 a dodávané majitelem tohoto patentu, Novo, jako DURAMYL[®]. Další zvláště výhodné amylázy se zvýšenou stabilitou vůči oxidaci jsou popsány v WO 94/18314, Genencor International a WO 94/02597, Novo. Lze ovšem použít i jiné amylázy se zvýšenou stabilitou vůči oxidaci, např. odvozené cílovou mutagenézí ze známých chimerických, hybridních i jednoduchých mutant příslušných forem dostupných amyláz. Přístupné jsou i další enzymové modifikace, viz WO 95/09909 A, Novo.

Další vhodné amylázy jsou uvedeny v WO 95/26397 a souborné přihlášce PCT/DK96/00056, Novo Nordisk. Amylázy používané v předkládaných detergentních přípravcích zahrnují α -amylázy o specifické aktivitě nejméně o 25 % vyšší než aktivita přípravku TERMAMYL[®], při teplotě 25 až 55°C a pH 8 – 10, podle testu α -amylázové aktivity Phadebas[®] (test Phadebas[®] je popsán v WO 95/26397, str. 8-9). Dále jsou pro předkládané účely vhodné α -amylázy alespoň z 80 % homologní s aminokyselinovou sekvencí uvedenou v seznamu SEQ ID v odkazech. Tyto enzymy jsou výhodně v přípravku

obsaženy v množství 0,00018 až 0,060 % hmotn., výhodněji 0,00024 až 0,048 % hmotn. vzhledem k celkové hmotnosti přípravku.

Celulázy vhodné pro předkládaný vynález jsou bakteriálního i fungálního typu, výhodně s pH optimem v rozmezí 5 až 9,5. U.S. 4 435 307, Barbesgoard *et al.*, 6.3.1984, popisuje vhodné fungální celulázy z *Humicola insolens* nebo *Humicola* kmen DSM1800, celulázu 212 produkovanou houbou rodu *Aeromonas* a celulázu z hepatopankreatického extraktu mořského měkkýše, *Dolabella Auricula Solander*. Vhodné celulázy jsou rovněž popsány v GB-A-2 075 028; GB-A-2 095 275; DE-OS-2 247 832. Zvláště vhodné enzymové přípravky jsou CAREZYM[®] a CELLUZYM[®] Novo. Viz též WO 91/17243, Novo.

Lipázy vhodné pro použití v detergentech jsou lipázy produkované mikroorganismy skupiny *Pseudomonas*, např. *Pseudomonas stutzeri* ATCC 19 154, uvedeno v GB 1 372 034. Viz též lipázy v Japonské patentové přihlášce 5320487, uveřejněné 24.2.1978. Tato lipáza je dostupná u Amano Pharmaceutical Co. Ltd., Nagoya, Japonsko, pod obchodním názvem Lipase P „Amano“ nebo „Amano-P“. Další vhodné komerčně dostupné lipázy jsou Amano-CES, lipázy z *Chromobacter viscozum*, např. *Chromobacter viscozum* var. *lipolyticum* NRRLB 3673, Toyo Jozo Co., Tagata, Japonsko; lipázy z *Chromobacter viscozum* od U.S. Biochemical Corp., USA a Diosynth Co., Nizozemí a lipázy z *Pseudomonas gladioli*. Pro předkládané účely je výhodný enzymový přípravek LIPOLASE[®] z *Humicola lanuginosa* komerčně dostupný u Novo, viz též EP 341 947. Lipázové a amylázové varianty stabilizované vůči peroxidázám jsou popsány v WO 94/14951 A, Novo. Viz rovněž WO 92/05249 a RD 94359044.

Přes velký počet publikací věnovaných lipázovým enzymům, pouze lipázy odvozené z *Humicola lanuginosa* a produkované hostitelem *Aspergillus oryzae* našly širší využití jako přísady do pracích přípravků. Tyto lipázy jsou dostupné u Novo Nordisk pod obchodním názvem LipolaseTM. Novo Nordisk připravil řadu variant lipolázy s účelem

optimalizovat schopnost enzymu odstraňovat skvrny. Jak je uvedeno v WO 92/05249, varianta D96L přírodní lipázy z *Humicola lanuginosa* má 4,4 krát vyšší účinnost při odstraňování skvrn proti přírodnímu enzymu (enzymy jsou porovnávány v množství 0,075 až 2,5 mg bílkovin na 1 l). Výzkumná zpráva č. 35944 vyd. 10.3.1994, Novo Nordisk uvádí, že lipázu D96L lze přidávat v množství 0,001 až 100 mg (5 až 500 000 LU/l) do 1 l pracího roztoku. Předkládaný vynález poskytuje výhodu zachování zlepšeného vybělení textilu zařazením nízké hladiny varianty D96L do detergentních přípravků obsahující povrchově aktivní látky se středně dlouhými rozvětvenými řetězci, jak zde bylo uvedeno, konkrétně hladiny v rozmezí 50 až 8500 LU/l pracího roztoku.

Cutinázy vhodné pro předkládané účely jsou uvedeny v WO 88/09367 A, Genencor.

Peroxidázy lze použít v kombinaci se zdroji kyslíku, např. peroxyuhličitanem, peroxyboritanem, peroxidem vodíku, atd., pro bělení v roztoku i pro prevenci redeponování barev či pigmentů odstraněných ze substrátů během praní. Známé peroxidázy jsou peroxidáza z křenu, lignináza a halogenperoxidázy jako chloro- nebo bromoperoxidáza. Detergentní přípravky obsahující peroxidázy jsou popsány v WO 89/099813 A, 19.10.1989, Novo a WO 89/09813 A, Novo.

Rozsahem enzymatického materiálu a způsobem jeho začlenění do syntetických detergentních přípravků se rovněž zabývá WO 93/07263 A a WO 93/07260 A, Genencor International, WO 89/08694 A, Novo a U.S. 3 553 139, 5.1.1971. McCarty *et al.* Enzymům se dále věnují U.S. 4 101 457, Place *et al.*, 18.7.1978 a U.S. 4 507 219. Hughes, 26.3.1985. Enzymatické materiály vhodné do kapalných detergentních přípravků a způsob jejich začlenění je popsán v U.S. 4 261 868, Hora *et al.*, 14.4.1981. Enzymy používané v detergentních přípravcích lze stabilizovat s využitím nejrozličnějších postupů. Příklady technologických postupů stabilizace enzymů jsou uvedeny v U.S. 3 600 319, 17. 8.1971, Gedge *et al.*, EP 199 405 a EP 200 586, 29.10.1986, Venegas.

Stabilizované enzymové systémy jsou rovněž popsány např. v U.S. 3 519 570. Vhodné kmeny *Bacillus*, produkující proteázy, xylanázy a celulózy, jsou popsány v WO 94/01532 A, Novo.

Enzymový stabilizační systém

Předkládané přípravky obsahující enzymy obsahují 0,001 až 10 % hmotn., výhodně 0,005 až 8 % hmotn., nejvýhodněji 0,01 až 6 % hmotn. enzymového stabilizačního systému. Vhodný enzymový stabilizační systém je libovolný enzymový stabilizační systém kompatibilní s čistícím enzymem. Může být vytvářen ostatními aktivními složkami přípravku, nebo jej lze přidávat odděleně, např. tvůrcem nebo výrobcem enzymových přípravků do detergentů. Enzymový stabilizační systém obsahuje např. vápenaté ionty, kyselinu boritou, propylenglykol, karboxylové kyseliny s krátkým řetězcem a jejich směsi, a je navržen tak, aby řešil nejrůznější problémy týkající se stability enzymů v závislosti na typu a fyzickém stavu detergentního přípravku.

Jeden stabilizační systém spočívá v použití vodorozpustných zdrojů vápenatých a/nebo hořečnatých solí ve finálním přípravku, které poskytují enzymům potřebné ionty. Vápenaté ionty jsou obecně účinnější než hořečnaté, a pokud přípravek obsahuje pouze jeden typ iontů, mají přednost. Typické detergentní přípravky, zejména kapaliny, obsahují 1 až 30, výhodně 2 až 20, výhodněji 8 až 12 mmol vápenatých iontů v 1 l hotového detergentního přípravku. Přípustné jsou ovšem i jiné možnosti podle počtu, typu a množství použitých enzymů. Výhodné vodorozpustné vápenaté či hořečnaté soli jsou např. chlorid vápenatý, hydroxid vápenatý, mravenčan vápenatý, malát vápenatý, maleinát vápenatý a octan vápenatý; obecněji síran vápenatý nebo hořečnaté soli odpovídající uvedeným solím vápenatým. Přípustné je i další zvýšení hladin vápenatých a/nebo hořečnatých solí, např. pro zvýšení odmašťovacího účinku některých povrchově aktivních látek.

Jiný stabilizační přístup spočívá v použití boritanových sloučenin. Viz Severson, U.S. 4 537 706. Boritanové stabilizátory se používají v množství 10 % hmotn. a vyšším, vzhledem k hmotnosti přípravku,

typičtěji do 3 % hmotn. kyseliny borité nebo jiné boritanové sloučeniny, jako je borax či orthoboritan, a jsou vhodné zejména pro kapalně přípravky. Místo kyseliny borité lze použít substituovanou kyselinu boritou, jako fenylboritou, butanboritou, p-bromfenylboritou apod. a snížit přitom celkové množství bóru v detergentním přípravku.

Stabilizační systémy některých čistících přípravků, např. pro strojové mytí nádobí, dále případně obsahují 0 až 10 % hmotn., výhodně 0,01 až 6 % hmotn. látek pohlcujících chlór, které mají předcházet eventuální inaktivaci enzymů, zejména v alkalickém prostředí, k níž dochází právě vlivem chlórových bělidel, obsažených v mnoha vodních zdrojích. I když je obsah chlóru ve vodě nízký, typicky v rozmezí 0,5 ppm až 1,75 ppm, celkové množství chlóru, které přijde do styku s enzymem je díky objemu vody relativně velké, např. v průběhu mytí nádobí či praní. Proto je stabilizace enzymů používaných v chlorované vodě někdy problematická. Protože peroxyboritany nebo peroxyuhličitany, které reagují s chlórými bělidly, bývají obsaženy v některých přípravcích v množstvích vypočtených nehledě na potřebu stabilizačního systému, není použití dodatečných stabilizátorů proti chlóru nevyhnutelné, ale často vede k lepším výsledkům. Vhodné ionty pohlcující chlór jsou dobře známé a snadno dostupné, a pokud jsou použity, jde o siřičitan, hydrogensířičitan, thiosiřičitan, thiosíran, jodid atd. amonné. Podobně lze použít antioxidanty jako karbamát, askorbát, atd., organické aminy jako ethylendiamintetraoctová (EDTA) nebo její alkalické soli, monoethanolamin (MEA) a jejich směsi. Podobně lze do přípravku začlenit speciální enzymový inhibiční systém umožňující maximální kompatibilitu různých použitých enzymů. Pokud je to žádoucí, lze použít další běžné pohlcující látky, jako hydrogensíran, dusičnan, chlorid, zdroje peroxidu vodíku jako peroxyboritan sodný tetrahydrát, peroxyboritan sodný monohydrát a peroxyuhličitan sodný; fosfát, polyfosfát, acetát, benzoát, citrát, formiát, laktát, malát, tartarát, salicylát atd. a jejich směsi. Obecně lze shrnout, že funkci pohlcovače chlóru může plnit složka začleněná do přípravku už z jiných důvodů (např. zdroje peroxidu vodíku), není nevyhnutelně nutné přidávat další speciální látky pohlcující chlór, vyjma provedení, které by látku

s takovouto funkcí vůbec neobsahovalo; nebo dodávalal-li by speciální pohlcovač chlóru přípravku lepší vlastnosti. Tvůrce přípravku musí samozřejmě v rámci normálních chemických znalostí posoudit kompatibilitu zvolených stabilizátorů a enzymů a dalších reaktivních složek. Amonné soli lze např. jednoduše přimíchat do detergentu, je však nutné si uvědomit, že jsou hygroskopické a/nebo během skladování uvolňují amoniak. Takovéto materiály je proto vhodnější chránit ve formě granulí, jak je popsáno např. v U.S. 4 652 392.

Stavební složky

Předkládané přípravky výhodně obsahují jako stavební složky hlinitokřemičitany a křemičitany, pomáhající např. kontrolovat hladinu minerálů, zejména Ca a/nebo Mg, tvrdost vody, nebo odstraňovat částicové nečistoty z povrchů. Alternativně lze podle zamýšleného použití připravit přípravky obsahující pouze vodorozpustné stavební složky, organické i anorganické.

Vhodné křemičitanové stavební složky zahrnují vodorozpustné a hydratované pevné látky s řetězcovou, vrstevnatou nebo trojrozměrnou strukturou i amorfni pevné křemičitany i jiné typy, např. upravené na použití v nestrukturovaných kapalných detergentech. Výhodné jsou křemičitany alkalických kovů, zejména kapaliny a pevné látky vyhovující poměru $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ v rozmezí 1,6:1 až 3,2:1. Pro strojové mytí nádobí jsou zvláště vhodné pevné hydratované křemičitany o poměru 2, prodávané PQ Corp. pod obchodním názvem BRITESIL[®], např. BRITESIL H2O; a vrstevnaté křemičitany, např. popsané v U.S. 4 664 839, 12.5.1987, Rieck H.P. Pro granulované prací přípravky je zejména vhodný NaSKS-6 (zkráceně SKS-6) je krystalický vrstevnatý křemičitan neobsahující hliník, o morfologii $\delta\text{-Na}_2\text{SiO}_5$, prodáváný firmou Hoechst. Viz preparativní postupy v německých DE-A-3 417 649 a DE-A-3 742 043. Alternativně lze použít další vrstevnaté křemičitany, jako např. látky obecného vzorce $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$, kde M je Na nebo H, x je číslo 1,9 až 4, výhodně 2 a y je 0 až 20, výhodně 0. Vrstevnaté křemičitany firmy Hoechst též zahrnují NaSKS-5, NaSKS-7 a NaSKS-11, jako α , β a γ formy vrstevnatých křemičitanů. Použitelné jsou ještě

další křemičitany, např. křemičitan hořečnatý sloužící jako činidlo způsobující křehkost granulí, jako stabilizační činidlo bělidel a složka kontrolního systému pěnivosti.

Pro předkládané přípravky jsou rovněž vhodné syntetické krystalické ionexové materiály nebo jejich hydráty s řetězcovou strukturou a látka představovaná ve formě anhydridu obecným vzorcem $xM_2O.ySiO_2.zM'O$, kde m je Na a/nebo K, M' je Ca a/nebo Mg; y/x je 0,005 až 1,0, dle U.S. 5 427 711, Sakaguchi *et al.*, 27.6.1995.

Hlinitokřemičitanové stavební složky se zvláště využívají v granulovaných detergentních přípravcích, lze je však začlenit i do kapalin, past a gelů. Pro předkládané přípravky jsou vhodné hlinitokřemičitany empirického vzorce $[M_z(AlO_2)_z(SiO_2)_v].xH_2O$, kde z a v jsou celá čísla nejméně 6, molární poměr $z : v$ je v rozmezí 1,0 až 0,5 a x je celé číslo 15 až 264. Hlinitokřemičitany jsou krystalické nebo amorfni, přírodního i syntetického původu. Způsobu výroby hlinitokřemičitanů se věnuje U.S. 3 985 669, Krummel *et al.*, 12.10.1976. Výhodné syntetické krystalické hlinitokřemičitanové ionexové materiály jsou dostupné jako Zeolit P, tzv. Zeolit MAP. Lze použít i přírodní druhy, jako clinoptilolit. Zeolit A je látka obecného vzorce $[Na_{12}(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}].xH_2O$, kde x je 20 až 30, zvláště 27. Použít lze i dehydratované zeolity, kde x je 0 až 10. Velikost hlinitokřemičitanových částic je výhodně 0,1 až 10 μm (průměr).

Vedle výše uvedených křemičitanů a hlinitokřemičitanů, nebo místo nich, lze do předkládaných přípravků případně začlenit stavební složky detergentů, které např. napomáhají kontrole minerálů, zejména Ca a/nebo Mg, tvrdosti vody nebo odstraňování částicových nečistot z povrchů. Stavební složky pracují různými mechanismy, např. vytvářejí rozpustné nebo nerozpustné komplexy s tvrdými ionty pomocí výměny iontů, nebo poskytují výhodnější povrch pro precipitaci tvrdých iontů než jsou povrchy čištěných substrátů. Množství stavebních složek detergentů je proměnlivé a závisí na konečném použití a fyzické formě přípravku. Detergenty obvykle obsahují nejméně 1 % hmotn. stavebních

složek detergentů. Kapalně přípravky typicky obsahují 5 až 50 % hmotn., typičtěji 5 až 35 % hmotn. stavebních složek. Granulované přípravky typicky obsahují 10 až 80 % hmotn., typičtěji 15 až 50 % hmotn. stavebních složek vzhledem k hmotnosti detergentního přípravku. Vyjímecné nejsou ani nižší nebo vyšší hladiny. Například některé detergentní přísady nebo přípravky s vysokým obsahem povrchově aktivních látek stavební složky neobsahují.

Vhodné stavební složky lze volit ze skupiny zahrnující fosfáty a polyfosfáty, zejména sodné soli; uhličitany, hydrogenuhličitany, seskviuhličitanové a uhličitanové minerály jiné než sodné; organické mono-, di-, tri- a tetrakarboxyláty, zejména vodorozpustné ne povrchově aktivní karboxyláty v kyselé formě i jako sodné, draselné nebo alkanolamonné soli; oligomerní nebo vodorozpustné nízkomolekulární polymerní karboxyláty alifatického i aromatického typu; a kyselina fytová. Tyto látky lze doplnit boritany, např. pro účely pufování, nebo sulfáty i jinými plnidly nebo nosiči, které mohou být významné z hlediska výstavby stabilní povrchově aktivní látky a/nebo detergentního přípravku obsahujícího stavební složky.

V přípravcích lze použít i směsi stavebních složek, někdy označované jako „stavební systémy“, typicky tvořené dvěma i více složkami, případně ještě doplněné chelatátory, pH-pufry nebo plnidly, i když tyto poslední materiály jsou zde obvykle uvažovány jako samostatné složky. Relativní zastoupení povrchově aktivních látek a stavebních složek v předkládaných detergentech je výhodně hmotnostní poměr povrchově aktivní látky k stavební složce v rozmezí 60:1 až 1:80. Některé výhodné prací detergentní přípravky mají uvedený hmotnostní poměr v rozmezí 0,90:1,0 až 4,0:1,0, výhodněji 0,95:1,0 až 3,0:1,0.

Pokud je z legislativního hlediska přípustné zastoupení fosforových sloučenin v detergentech, jde většinou o alkalické, amonné a alkanolamonné soli polyfosfátů, např. tripolyfosfátů, polyfosfátů, skelných polymerních meta-fosfátů; a fosfonátů.

Vhodné uhličitanové stavební složky jsou uhličitaný alkalických kovů či kovů alkalických zemin, jak je popsáno v německé patentové přihlášce č. 2 321 001, 15.11.1973. Vhodné jsou i další uhličitaný, jako hzydrogenuhličitan sodný, uhličitan sodný, seskviuhličitan sodný i jiné uhličitanové minerály jako trona nebo jiná přijatelná vícečetná sůl uhličitanu sodného a vápenatého, např. o složení $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ (v bezvodém stavu), nebo dokonce uhličitaný vápenatý jako kalcit, aragonit a vaterit, zejména formy mající větší povrch než kalcit, např. pro použití do přípravků ve formě zrn nebo syntetických detergentních mýdel.

Vhodné organické detergentní stavební složky zahrnují polykarboxylátové sloučeniny včetně vodorozpustných ne povrchově aktivních dikarboxylátů a trikarboxylátů. Typičtěji mají polykarboxylátové stavební složky více karboxylových skupin, výhodně nejméně tři. Karboxylátové stavební složky mohou být přítomny jako kyseliny, částečně nebo zcela neutralizované kyseliny, i v bazické formě. Jako soli jsou výhodné soli alkalických kovů, např. sodné, draselné a lithné nebo alkanolamonné. Polykarboxylátové stavební složky zahrnují dále etherové polykarboxyláty, viz U.S. 3 128 287, Berg, 7.4.1964; U.S. 3 635 830, Lamberti *et al.*, 18.1.1972; stavební složky „TMS/TDS“ U.S. 4 663 071, Bush *et al.*, 5.5.1987; i další etherové karboxyláty cyklické i alicyklické, např. uvedené v U.S. 3 923 679, 3 835 163, 4 158 635, 4 120 874 a 4 102 903.

Další vhodné stavební složky jsou etherové hydroxypolykarboxyláty, kopolymery maleinanhydridu s ethylenem nebo vinylmethyletherem; 1,3,5-trihydroxybenzen-2,4,6-trisulfonová kyselina; karboxymethyloxyjantarová kyselina, různé alkalické, amonné a substituované amonné soli kyselin polyoctových, jako kyseliny ethylendiamintetraoctové a nitrilotrioctové; kyselina melitová, jantarová, polymaleinová, benzen-1,3,5-trikarboxylová, karboxymethyloxyjantarová a jejich rozpustné soli.

Citráty, např. kyselina citrónová a její rozpustné soli jsou významnými karboxylátovými stavebními složkami, např. pro vysoce

účinné kapalné detergenty, díky jejich dostupnosti z obnovitelných zdrojů a dobré biodegradabilitě. Citráty lze rovněž použít v granulovaných přípravcích, zejména v kombinaci se zeolity a/nebo vrstevnatými křemičitany. Oxydisukcináty jsou rovněž pro tyto přípravky vhodné.

Pokud jsou pro tvorbu syntetických mýdel na praní přípustné sloučeniny fosforu, lze použít fosfáty alkalických kovů, např. tripolyfosfáty sodné, pyrofosfát sodný a orthofosfát sodný. Přípustné jsou i fosfonátové stavební složky, výhodné zejména proto, že zabráňují tvorbě šupin, např. látky jako ethan-1-hydroxy-1,1-difosfonát a další známé fosfonáty, uvedené např. v U.S. 3 159 581, 3 213 030, 3 422 021, 3 400 148 a 3 422 137.

Některé čistící povrchově aktivní látky nebo jejich homology s kratšími řetězci mohou fungovat také jako stavební složky. Z hlediska jednoznačného výpočtu složení přípravku jsou tyto látky, pokud jsou povrchově aktivní, zařazeny do skupiny čistících povrchově aktivních látek. Výhodné typy z hlediska funkce jako stavební složky lze ilustrovat 3,3-dikarboxy-4-oxa-1,6-hexandioáty a příbuznými sloučeninami, jak je uvedeno v U.S. 4 566 984, Bush, 28.1.1986. Sukcinátové stavební složky zahrnují C_{5-20} alkyl a alkenyl sukcináty a jejich soli. Sukcinátové stavební složky dále zahrnují laurylsukcinát, myristalsukcinát, palmitylsukcinát, 2-dodecenylysukcinát (výhodně), 2-pentadecenylysukcinát apod. Laurylsukcináty jsou uvedeny v EP 86/200690.5 / 0,200,263, vyd. 5.11.1986. Jako stavební složky mohou být v přípravcích dále obsaženy mastné kyseliny, např. C_{12-18} monokarboxylové kyseliny, případně v kombinaci s dříve uvedenými stavebními složkami, zejména citráty a/nebo sukcináty. Další vhodné polykarboxyláty jsou popsány v U.S. 4 144 226, Crutchfield *et al.*, 13.3.1979 a U.S. 3 380 067, Diehl, 7.3.1967. Též U.S. 3 723 322, Diehl.

Další typy použitelných stavebních složek jsou anorganické materiály obecného vzorce $(M_x)_iCa_y(CO_3)_z$, kde x a i jsou celá čísla 1 až 15, y je celé číslo 1 až 10, z je celé číslo 2 až 25, M_i jsou kationty,

z nichž nejméně jeden je vodorozpustný a z hlediska požadavku elektroneutrality nebo vyváženosti náboje uvedené sloučeniny musí platit rovnice

$$\sum_i = 1-15(x_i \text{ násobeno valenčním stavem } M_i) + 2y = 2z .$$

Tyto stavební složky jsou označovány jako „minerální stavební složky“. Mohou obsahovat vázanou vodu v hydratované formě nebo další, jiné než uhličitánové anionty, za předpokladu, že celkový náboj zůstane elektroneutralní. Náboj a valenční efekt těchto aniontů se započítává na pravou stranu výše uvedené rovnice. Vhodné vodorozpustné kationty jsou výhodně voleny ze skupiny vodík, vodorozpustné kovy, bór, amonium, křemík a jejich směsi, výhodněji sodík, draslík, vodík, lithium, amonium a jejich směsi, nejvýhodněji sodík a draslík. Vhodné neuhličitánové anionty jsou voleny ze skupiny chlorid, sulfát, fluorid, kyslík, hydroxid, křemík, dioxid, chroman, dusičnan, boritan a jejich směsi. Výhodné stavební složky tohoto typu v jejich nejjednodušší podobě jsou voleny ze skupiny zahrnující $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{NaKCa}(\text{CO}_3)_2$, $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ a jejich kombinace. Zvláště výhodný materiál pro předkládané účely je $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ ve všech krystalických modifikacích. Vhodné stavební složky výše uvedeného typu lze dále ilustrovat přírodními i syntetickými minerály a jejich kombinacemi: Afghanit, Andersonit, Ashcroftin Y, Beyerit, Borcarit, Burbankit, Butschliit, Cancrinit, Carbocernait, Carletonit, Davyn, Donnayit Y, Fairchildit, Ferrisurit, Franzinit, Gaudefroyit, Gaylussit, Girvasit, Gregoryit, Jouravskit, Kamphaugit Y, Kettnerit, Khannwshit, Lepersonit Gd, Liottit, mickelveit Y, Microsommit, Mroseit, Surit, Tunisit, Tuscanit, Tyrolit, Vishnevit a Zemkorit. Výhodné minerály jsou Nyererit, Fairchildit a Shortit.

Mnoho předkládaných detergentních přípravků je pufrováno, tj. jsou relativně rezistentní vůči poklesu pH vlivem kyselých zemin. Jsou však i přípravky, které mají pouze nízkou pufrací kapacitu, nebo jsou zcela nepufrovány. Způsoby udržení měnícího se pH v doporučeném rozmezí zahrnují jak pufry, tak další alkálie, kyseliny, pH-jump systémy, oddělené balení složek, atd., což je odborníkům v oboru známo.

Některé výhodné předkládané přípravky, jako např. typy ADD, obsahují složku adjustující pH volenou z vodorozpustných alkalických anorganických solí a vodorozpustnou organickou nebo anorganickou stavební složku. Složky adjustující pH jsou voleny tak, aby při rozpuštění ADD ve vodě na koncentraci 1000 až 5000 ppm stervávala hodnota pH v rozmezí nad 8, výhodně 9,5 až 11. Výhodné nefosfátové složky adjustující pH lze volit ze skupin:

- (i) uhličitan nebo seskviuhličitan sodný;
- (ii) křemičitan sodný, výhodně hydratovaný křemičitan sodný o poměru $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ v rozmezí 1:1 až 2:1, a jejich směsi s omezeným množstvím metakřemičitanu sodného;
- (iii) citrát sodný;
- (iv) kyselina citrónová;
- (v) hydrogenuhličitan sodný;
- (vi) boritan sodný, výhodně borax;
- (vii) hydroxid sodný; a
- (viii) směsi látek (i) až (vii).

Výhodné provedení obsahuje nízké hladiny křemičitanů (tj. 3 až 10 % hmotn. SiO_2).

Vysoce výhodný systém složek adjustujících pH jsou binární směsi granulovaného citrátu sodného s bezvodým uhličitanem sodným a ternární směsi granulovaného citrátu sodného, kyseliny citrónové a bezvodého uhličitanu sodného.

Množství složky adjustující pH v přípravku pro strojové mytí nádobí je výhodně 1 až 50 % hmotn. vzhledem k celkové hmotnosti přípravku. Ve výhodném provedení je složka adjustující pH obsažena v množství 5 až 40 % hmotn., výhodně 10 až 3 % hmotn.

Pro předkládané přípravky je výhodné pH v rozmezí 9,5 až 11 u počátečního pracovního roztoku, zvláště výhodné provedení ADD obsahuje 5 až 40 % hmotn., výhodně 10 až 30 % hmotn., nejvýhodněji 15 až 20 % hmotn. citrátu sodného s 5 až 30 % hmotn., výhodně 7 až 25 % hmotn., nejvýhodněji 8 až 20 % hmotn. uhličitanu sodného, vzhledem k hmotnosti ADD.

Základní systém složek adjustujících pH lze doplnit (např. pro lepší sekvestraci ve tvrdé vodě) dalšími volitelnými stavebními složkami detergentů, solemi volenými z nefosfátových detergentních stavebních složek známých v oblasti techniky. Jsou to látky zahrnující různé vodorozpustné alkalické, amonné nebo substituované amonné boritany, hydroxysulfonáty, polyacetáty a polykarboxyláty. Výhodné jsou alkalické, zejména sodné soli těchto materiálů. Kvůli sekvestračním vlastnostem je vhodné volit alternativní vodorozpustné nefosfátové organické stavební složky. Příkladem polyacetátových a polykarboxylátových stavebních složek jsou sodné, draselné, amonné a substituované amonné soli kyseliny ethylendiamintetraoctové; kyselina nitrilotrioctová, tartarát monoantarová kyselina, tartrát diantarová kyselina, oxydiantarová kyselina, karboxymethoxyantarová kyselina, melitová kyselina a sodné soli benzenpolykarboxylátových kyselin.

Přípravky na strojové mytí nádobí dále případně obsahují vodorozpustné křemičitany. Vodorozpustné křemičitany jsou libovolné křemičitany, které se do určité míry rozpouštějí a nevytvářejí skvrny či filmy po použití ADD přípravků.

Příkladem křemičitanů je metakřemičitan sodný, obecněji alkalické křemičitany, zejména látky o poměru $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ v rozmezí 1,6:1 až 3,2:1, a vrstevnaté křemičitany, např. vrstevnatý křemičitan sodný popsáný v U.S. 4 664 832, vyd. 12.5.1987, Rieck H.P. NaSKS[®] je krystalický vrstevnatý křemičitan prodáváný firmou Hoechst (zkráceně „SKS-6“). Na rozdíl od zeolitových stavebních složek, Na SKS-6 a další

vodorozpuštěné křemičitany vhodné pro předkládané účely, neobsahují hliník. NaSKS-6 je δ - Na_2SiO_3 forma vrstevnatého křemičitanu a lze ji připravit postupem uvedeným v německé přihlášce DE-A-3 417 649 a DE-A-3 742 043. SKS-6 je pro předkládané přípravky výhodný, lze však použít i další vrstevnaté křemičitany, např. látky obecného vzorce $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$, kde M je sodík nebo vodík, x je číslo 1,9 až 4, výhodně 2 a y je číslo 0 až 20, výhodně 0. Různé další vrstevnaté křemičitany firmy Hoechst zahrnují NaSKS-5, NaSKS-7 a NaSKS-11, jako α -, β - a γ - formy. Dalším použitelným křemičitanem je křemičitan hořečnatý sloužící jako činidlo způsobující křehkost granulí, jako stabilizační činidlo bělidel a složka kontrolního systému pěnivosti.

Křemičitany určené zejména do přípravků pro strojové mytí nádobí (ADD) zahrnují granulované hydratované křemičitanu o poměru 2, jako BRITESIL[®] H20 od PQ Corp., a obecně používaný BRITESIL[®] H24, protože do kapalných přípravků jsou vhodnější kapalně typy křemičitanů. V mezích bezpečných hranic lze použít v přípravcích ADD metakřemičitan sodný nebo hydroxid sodný, samotné či v kombinaci s dalšími křemičitany, neboť pomáhají udržet pH na zvolené hladině.

Polymerní činidlo uvolňující nečistoty

V předkládaných přípravcích, zvláště pracích, lze použít známá polymerní činidla uvolňující nečistoty (dále "SRA"). Pokud přípravek SRA obsahuje, jsou obvykle přítomny v množství 0,01 až 10,0 % hmotn., typicky 0,1 až 5 % hmotn., výhodně 0,2 až 3,0 % hmotn., vzhledem k hmotnosti přípravku.

Výhodné SRA typicky obsahují hydrofilní segmenty, které hydrofilizují povrch hydrofobních vláken jako jsou polyestery a nylon, a hydrofobní segmenty, které se ukládají na hydrofobních vláknech a zůstávají na nich během praní a máchání. Vlákně slouží těmto segmentům jako kotva, a usnadňují následné čištění skvrn pomocí SRA.

Skvrny, objevující se po aplikaci SRA, jsou snadněji odstraňovány v následujících stupních máchání.

SRA obsahující různé monomerní jednotky nesoucí náboj, např. aniontové nebo dokonce kationtové (viz U.S. 4 956 447) i elektroneutrální monomerní jednotky o lineární, rozvětvené i hvězdicovité struktuře. Mohou zahrnovat různé kapovací skupiny, zejména vhodné pro ovlivnění molekulové hmotnosti nebo změnu fyzikálních nebo povrchově aktivních vlastností. Strukturu a rozložení náboje lze ušít na míru pro určitý typ textilie a pro různé druhy detergentů či detergentních přísad.

Výhodné SRA jsou oligomerní tereftalátové estery, typicky připravené transesterifikací/oligomerizací, často s využitím kovového katalyzátoru jako je alkoxid titaničitý. Tereftalátové estery mohou obsahovat přídatné monomery inkorporované do jejich struktury v jedné, dvou, třech, čtyřech i více polohách, nesmí ovšem vzniknout hustě zesíťovaná struktura.

Vhodné SRA zahrnují sulfonylované produkty v podstatě lineárních esterových oligomerů, sestávajících z oligomerní esterové kostry z opakujících se tereftalátových a oxyalkylenoxy jednotek a sulfonylovaných allylových koncových skupin kovalentně navázaných na kostru. Příklad takového oligomeru je uveden např. v U.S. 4 968 451, 6.11.1990, Scheibel J.J., Gosselink E.P. Příprava těchto esterových oligomerů zahrnuje (a) ethoxylaci allylalkoholu; (b) reakci produktu (a) s dimethyltereftalátem ("DMT") a 1,2-propylenglykolem ("PG") ve dvoustupňové transesterifikační/oligomerizační reakci; a (c) reakci produktu (b) s pyrosiřičitanem sodným ve vodě. Jiné SRA zahrnují 1,2-propylen/polyoxyetylen tereftalátové polyestery s neiontově kapovanými konci, popsané v U.S. 4 711 730, 8.12.1987, Gosselink *et al.* Např. jde o látky připravené transesterifikační/oligomerizační reakcí zahrnující poly(ethylenglykol)

methylether, DMT, PG a poly(ethylenglykol) ("PEG"). Další příklady SRA: oligomerní estery částečně- a plně- aniontově kapované na koncích uvedené v U.S. 4 721 580, 26.1.1988, Gosselink. Jsou to např. oligomery z ethylenglykolu ("EG"), PG, DMT a Na-3,6-dioxa-8-hydroxyoktansulfonátu; neiontově kapovné blokové polyesterové oligomerní sloučeniny uvedené v U.S. 4 702 857, 27.10.1987, Gosselink, např. oligomery z DMT, methyl (Me)-kapovaný PEG a EG a/nebo PG, nebo kombinace DMT, EG a/nebo PG, (Me)-kapovaný PEG a N-dimethyl-5-sulfoisofthalát; a aniontové, zvláště sulfoarylové koncově kapované tereftalátové estery z U.S. 4 877 896, 31.10.1989, Malonado, Gosselink *et al.* Tyto poslední oligomery jsou velmi vhodné jako složky kondicionerů na prádlo a tkaniny, příkladem je esterový přípravek vyrobený ze sodné soli kyseliny sulfobenzoové, PG a DMT, případně (ale výhodně) ještě obsahující PEG, např. PEG 3400.

SRA také zahrnují: jednoduché kopolymerní bloky ethylentereftalátu nebo propylentereftalátu s polyethylenoxid nebo polypropylenoxid tereftelátem, viz U.S. 3 959 230, Hays, 25.5.1976 a U.S. 3 893 929, Basadur 8.7.1975; celulózové deriváty jako hydroxyether celulózové polymery dostupné jako METHOCEL, Dow, C₁₋₄ alkyl celulózy a C₄ hydroxyalkylcelulózy, viz U.S. 4 000 093, Nicol, *et al.*, 28.12.1976; Vhodné SRA obsahují poly(vinylester), např. C₁₋₆ vinylester, výhodně poly(vinylacetát), naroubované na polyalkylenoxidové kostry. Viz Evropská patentová přihláška 0 219 048, vyd. 22.4.1987, Kud *et al.*. Komerčně dostupné příklady SRA jsou SOKALAN, typy SOKALAN HP-22, BASF, Německo. Další vhodné SRA jsou polyestery s opakujícími se jednotkami obsahující 10 až 15 % hmotn. ethylentereftalátu a 90 až 80 % hmotn. polyoxyethylen tereftalátu odvozené od polyoxyethylenglykolu o průměrné molekulové hmotnosti 300 až 5000. Komerční příklady zahrnují ZELCON 5126, fa duPont a MILEASE T, fa ICI.

Jiné výhodné činidlo SRA je oligomer empirického vzorce $(CAP)_2(EG/PG)_5(T)_5(SIP)_1$ obsahující tereftaloyl (T), sulfoisofthaloyl (SIP), jednotky oxyethylenoxy a oxy-1,2-propylen (EG/PG), výhodně zakončený koncovými kapovacími skupinami (CAP), výhodně jde o modifikované isethionáty, jako např. oligomer obsahující jednu sulfoisofthaloylovou jednotku, 5 tereftaloylových jednotek, oxyethylenoxy a oxy-1,2-propylenoxy jednotky v definovaném poměru, výhodně 0,5:1 až 10:1, a dvě koncové kapované jednotky odvozené od 2-(2-hydroxyethoxy)-ethansulfonátu. Tyto SRA výhodně dále obsahují 0,5 až 20 % hmotn. (vzhledem k hmotnosti oligomeru) stabilizátoru snižujícího krystalizaci, např. aniontovou povrchově aktivní látku jako je lineární dodecylbenzensulfonát sodný nebo látka volená ze skupiny xylen-, kumen- a toluensulfonátů nebo jejich směsí, tyto stabilizátory nebo modifikátory se přidávají do reakční nádoby, dle U.S. 5 415 807, Gosselink, Pan, Kellet, Hall, 6.5.1995. Vhodné monomery pro výše uvedené SRA zahrnují 2-(2-hydroxyethoxy)-ethansulfonát sodný, DMT, dimethyl-5-sulfoisofthalát sodný, EG a PG.

Další vhodná skupina SRA jsou oligomerní estery obsahující (1) kostru obsahující (a) nejméně jednu jednotku volenou ze skupiny zahrnující dihydroxysulfonáty, polyhydrxysulfonáty, minimálně trifunkční jednotku, přičemž esterové vazby vytvářejí páteř oligomeru a jejich kombinace; (b) nejméně jednu tereftaloylovou jednotku; a (c) nejméně jednu nesulfonylovanou jednotku, např. 1,2-oxyalkylenoxy; a (2) jednu nebo několik kapovaných jednotek, kapovací skupiny jsou alkoxylové, výhodně ethoxylové, isethionáty, alkoxylované propansulfonáty, alkoxylované propandisulfonáty, alkoxylované fenolsulfonáty, sulfoaroylové deriváty a jejich směsi. Výhodné estery jsou estery empirického vzorce:



kde CAP, EG/PG, PEG T a SIP mají výše definovaný význam, (DEG) je jednotka di(oxyethylen)oxy; (SEG) je jednotka odvozená od sulfoethyletheru glycerinu a příbuzných skupin; (B) je rozvětvená jednotka minimálně trifunkční, přičemž esterové vazby vytvářejí

rozvětvenou oligomerní páteř; x je 1 až 12; y' je 0,5 až 25; y'' je 0 až 12; y''' je 0 až 10; součet y'+y''+y''' je 0,5 až 25; z je 1,5 až 25 z' je 0 až 12 součet z+z' je 1,5 až 25; q je 0,05 až 12; m je 0,01 až 10 a x, y', y'', y''', z, z', q a m představují průměrné počty molů na mol esteru, přičemž tento ester má molekulovou hmotnost v rozmezí 500 až 5000.

Výhodné SEG a CAP monomery výše uvedených esterů zahrnují Na-2-(2,3-dihydroxypropoxy)ethansulfonát („SEG“), Na-2-{2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy}ethansulfonát („SE3“) a jejich homologa a směsi a produkty ethoxylace a sulfonylace allylalkoholu. Výhodné SRA této třídy jsou produkty transesterifikace a oligomerace Na-2-{2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy}ethansulfonátu a/nebo Na-2-[2-{2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy}etoxy]ethansulfonátu, DMT, Na-2-(2,3-dihydroxypropoxy)ethansulfonátu. EG a PG s využitím vhodného Ti(IV) katalyzátoru. Jejich strukturu lze naplánovat např. dle vzorce $(CAP)_2(T)_5(EG/PG)_{1,4}(SEG)_{2,5}(B)_{0,13}$, kde CAP je $(Na+O_3S[CH_2CH_2O]_{3,5})-$ a B je jednotka vzcházející z glycerinu a a molární poměr EG/PG je 1,7“1 dle plynové chromatografické analýzy po kompletní hydrolýze.

Další třídy SRA zahrnují: (I) neiontové tereftaláty využívající jako činidla spojujícího polymerní esterové struktury diisokyanátu, viz. U.S. 4 201 824, Violland *et al.*, a U.S. 4 240 918, Lagasse *et al.*; a (II) SRA obsahující karboxylátové koncové skupiny připravené reakcí s anhydridem kyseliny trimellitové, převádějící koncové hydroxylové skupiny na trimellitátové estery. Vhodnou volbou katalyzátoru lze zvýhodnit vznik esterových vazeb mezi volnou karboxylovou skupinou anhydridu kyseliny trimellitové a koncovými hydroxyly, proti reakci zahrnující otevření anhydridu. Jako výchozí látky lze volit neiontové i aniontové SRA, pokud ovšem mají esterifikovatelné koncové hydroxylové skupiny. Viz U.S. 4 525 524, Tung *et al.*; (III) SRA na bázi aniontových tereftalátů urethanového typu, viz U.S. 4 201 824, Violland *et al.*; (IV) poly(vinylkaprolaktam) a příbuzné kopolymery s monomery

jako vinylpyrrolidon a/nebo dimethylaminoethyl methakrylát, včetně neiontových a kationtových polymerů viz U.S. 4 579 681, Ruppert *et al.*; (V) roubované kopolymery navíc k polymerům SOKALAN firmy BASF, vyráběné roubováním akrylátových monomerů na sulfonylované polyestery; tyto SRA mají vyhovující schopnost odstraňovat nečistoty a antiredepoziční vlastnosti připomínající známé celulózové ethery: viz EP 279 134 A, 1988. Rhone-Poulenc Chemie; (VI) roubované vinylové monomery, jako kyselina akrylová a vinylacetát, na proteiny, např. kasein, viz EP 457 205 A, BASF (1991); (VII) polyesterpolyamidové SRA připravené kondenzací kyseliny adipové, kaprolaktamu a polyethylenglykolu, zejména vhodné na čištění polyamidových tkanin, viz Bevan *et al.*, DE 2 335 044, Unilever N.V., 1974. Další použitelné SRA jsou popsány v U.S. 4 240 918, 4 787 989, 4 525 524 a 4 877 896.

Antiredepoziční činidla uvolňující též hliněné nečistoty

Předkládané přípravky případně obsahují vodorozpustné ethoxylované aminy s antiredepozičními vlastnostmi, uvolňující též hliněné nečistoty. Granulované detergentní přípravky obsahují vodorozpustné ethoxylované aminy v množství 0,01 až 10 % hmotn.; kapalné detergentní přípravky v množství 0,01 až 5 % hmotn.

Výhodné antiredepoziční činidlo uvolňující též hliněné nečistoty je ethoxylovaný tetraethylen pentamin. Příklady ethoxylovaných aminů jsou dále uvedeny v U.S. 4 597 898, VanderMeer, 1.7 1986. Další typy antiredepozičních činidel uvolňující též hliněné nečistoty jsou kationtové sloučeniny popsané v EP přihlášce 111 965, Oh, Gosselink, vyd. 27.6.1984. Další použitelná antiredepoziční činidla uvolňující též hliněné nečistoty jsou ethoxylované aminové polymery popsané v EP přihlášce 111 984, Gosselink, vyd. 27.6.1984; zwitteriontové polymery popsané v EP přihlášce 112 592, Gosselink, vyd. 4.6.1984; a aminosy popsané v U.S. 4 548 744, Connor, vyd. 22.10.1985. V předkládaných přípravcích lze použít i další antiredepoziční činidla uvolňující též

hliněné nečistoty známé v oblasti techniky, viz. U.S. 4 891 160, VanderMeer, vyd. 2.1.1990 a WO 95/32272, vyd. 30.11.1995. Jiným typem výhodného antiredepozičního činidla jsou karboxymethylcelulózy (CMC) materiály. Tyto materiály jsou v oblasti techniky známé.

Polymerní disperzní činidla

Polymerní disperzní činidla jsou v předkládaných přípravcích výhodně obsažena v množství 0,1 až 7 % hmotn., zejména v přítomnosti zeolitů a/nebo vrstevnatých křemičitanových stavebních složek. Vhodná polymerní disperzní činidla jsou polymerní polykarboxyláty a polyethylenglykoly. Nehledě na teorii lze předpokládat, že polymerní disperzní činidla zvyšují celkovou účinnost detergentních stavebních složek při použití spolu s dalšími stavebními složkami (včetně nízkomolekulárních polykarboxylátů) tím, že zabraňují krystalizaci složek, uvolňují částicové nečistoty, mají peptizační a antiredepoziční vlastnosti.

Polymerní polykarboxylátové materiály lze připravit polymerací nebo kopolymerací vhodných nenasyčených monomerů, výhodně v kyselé formě. Vhodné nenasyčené monomerní kyseliny polymerizovatelné na odpovídající polykarboxyláty jsou kyselina akrylová, maleinová (nebo maleinanhydrid), fumarová, itakonová, akonitová, mesakonová, citrkonová a methylenmalonová. Vhodné jsou i polymerní polykarboxyláty nebo monomerní segmenty neobsahující karboxylátové radikály, jako vinylmethylether, styren, ethylen, atd., za předpokladu, že tvoří maximálně 40 % hmotn. polymeru. Zvláště výhodné polymerní polykarboxyláty lze odvodit od akrylové kyseliny. Vhodné akrylátové polymery jsou vodorozpustné soli polymerizované kyseliny akrylové o průměrné molekulové hmotnosti 2000 až 10 000 h.j., výhodněji 4000 až 7000 h.j. a nejvýhodněji 4000 až 5000 h.j.. Vodorozpustné soli polymerních akrylových kyselin jsou např. alkalické, amonné a substituované amonné soli. Rozpustné polymery tohoto typu

jsou známe. Použití polyakrylátů tohoto typu v detergentních přípravcích bylo popsáno v U.S. 3 308 067, Diehl, vyd. 7.3.1967.

Výhodnou složkou disperzních/antiredepozičních činidel jsou kopolymery vycházející z akrylové a maleinové kyseliny. Jde o vodorozpustné soli kopolymerů akrylové a maleinové kyseliny, o průměrné molekulové hmotnosti výhodně v rozmezí 2000 až 100 000 h.j., výhodněji 5000 až 75 000 h.j., nejvýhodněji 7000 až 65 000 h.j.. Poměr akralátových segmentů k maleinátovým je obvykle 30:1 až 1:1, výhodněji 10:1 až 2:1. Vodorozpustné soli těchto kopolymerů jsou obvykle alkalické, amonné a substituované amonné. Tyto materiály jsou popsány v EP přihlášce č. 66915, 15.12.1982 a v EP 193 360, vyd. 3.9.1986, též popisující polymry obsahující hydroxypropylakrylát. Jiná vhodná disperzní činidla jsou terpolymery maleinát/akrylát/vinylalkohol. Jsou uvedeny v EP 193 360, včetně polymeru maleinát/akrylát/vinylalkohol v poměru 45/45/10.

Jiný polymerní materiál vhodný do předkládaných přípravků je polyethylenglykol (PEG). PEG vykazuje disperzní účinky a působí i jako činidlo odstraňující hliněné částicové znečištění, má i antiredepoziční vlastnosti. Typická molekulová hmotnost PEG pro tyto účely se pohybuje v rozmezí 500 až 100 000 h.j., výhodně 1000 až 50 000 h.j., výhodněji 1500 až 10 000 h.j..

Spolu se zeolitovými stavebními složkami lze použít také polyaspartátová a polyglutamátová disperzní činidla. Pro disperzní účely mají tyto polymery výhodně molekulovou hmotnost 10 000 h.j..

Další typy polymerů zajišťující např. biodegradabilitu, lepší stabilitu bělidla nebo lepší čistící vlastnosti jsou různé terpolymery a hydrofobně modifikované kopolymery včetně komerčních materiálů prodáváných firmami Rohm & Haas, BASF Corp., Nippon Shokubai apod.,

určené pro všechny druhy praní ve vodě, čištění textilu i jiných aplikací detergentů.

Zjasňovač

Předkládané přípravky určené na praní a péči o tkaniny mohou obsahovat libovolný zjasňovač známý v oblasti techniky, obvykle v množství 0,01 až 1,2 % hmotn. Komerčně dostupné zjasňovače vhodné pro předkládané účely, lze rozdělit do několika podskupin zahrnujících např. deriváty stilbenu, pyrazolin, kumarin, karboxylové kyseliny, methincyaniny, dibenzothiofen-5,54-oxid, azoly, 5- a 6-členné heterocykly a další. Příklady zjasňovačů jsou uvedeny v „Production and Application of Fluorescent Brightening Agents“, M. Zahradnik, vd. John Wiley & Sons, New York (1982).

Konkrétními příklady optických zjasňovačů vhodných pro předkládané přípravky jsou látky uvedené v U.S. 4 790 856, Wixon, 13.12.1988. Tyto zjasňovače zahrnují řadu PHORWHITE, Verona. Další vhodné zjasňovače zahrnuté v této práci jsou Tinopal UNPA, Tinopal CBS a Tinopal 5BM, (Ciba-Geigy); Arctic White CC a Arctic White CWD, 2-(4-styrylfenyl)-2H-nafto[1,2-d]triazoly; 4,4'-bis(styryl)bisfenyly; a aminokumariny. Specifickými příklady těchto zjasňovačů jsou 4-methyl-7-diethyl-aminokumarin; 1,2-bis(benzimidazol-2-yl)ethylen; 1,3-difenyl-pyrazoliny; 2,5-bis(benzoxazol-2-yl)thiofen; 2-styryl-nafto[1,2-d]oxazol; a 2-(stilben-4-yl)-2H-nafto[1,2-d]triazol. Viz též U.S. 3 646 015, vyd. 29.2.1972, Hamilton.

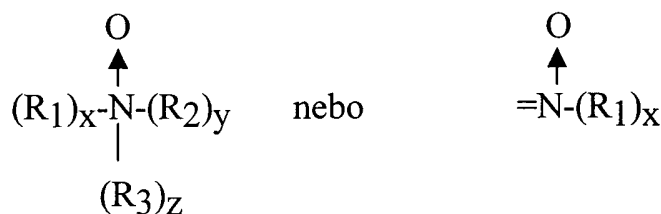
Činidla inhibující přenos barev

Předkládané přípravky případně obsahují jednu nebo několik látek inhibujících přenos barev z jednoho textilního materiálu na druhý během praní. Obecně tyto látky zahrnují polyvinylpyrolidonové polymery, polyamin-N-oxidové polymery, kopolymery N-vinylpyrolidonu s N-

vinylimidazolem, manganové ftalocyaniny, peroxidázy a jejich směsi. Tato činidla, pokud jsou v přípravku obsažena, tvoří 0,01 až 10 % hmotn., výhodně 0,01 až 5 % hmotn., výhodněji 0,05 až 2 % hmotn.

Konkrétněji, vhodné polyamin-N-oxidové polymery jsou látky strukturního vzorce $R-A_x-P$, kde P je polymerizovatelná jednotka, k níž se váže skupina N-O, nebo polymerizovatelná jednotka, jejíž součástí je skupina N-O, nebo skupina N-O se váže k oběma jednotkám; A je jedna z následujících struktur: $-NC(O)-$, $-C(O)O-$, $-S-$, $-O-$, $-N=$; x je 0 nebo 1; a R je alifatická, ethoxylovaná alifatická, aromatická, heterocyklická nebo alicyklická skupina, nebo kombinace těchto skupin, k níž se případně váže skupina N-O, nebo skupina N-O tvoří její část. U výhodných polyamin-N-oxidů je R heterocyklická skupina jako pyridin, pyrrol, imidazol, pyrrolidin, piperidin a jejich deriváty.

Skupiny N-O jsou reprezentovány následujícími obecnými strukturami:



kde R_1 , R_2 a R_3 jsou alifatické, aromatické, heterocyklické nebo alicyklické skupiny nebo jejich kombinace, x, y a z jsou 0 nebo 1; a N-O skupina je připojena na nebo součástí kterékoliv z výše uvedených skupin. Aminoxidová skupina polyamin-N-oxidu má hodnotu $pK_a < 10$, výhodně $pK_a < 7$, výhodněji $pK_a < 6$.

Polymerní polyamin-N-oxid může mít libovolnou polymerní páteř, pokud ovšem výsledný polyamin-N-oxid je vodorozpustný a inhibuje přenos barev. Vhodné polymerní páteře jsou polyvinyl, polyalkyleny, polyestery, polyetehry, polyamidy, polyimidy, polyakryláty a jejich směsi. Tyto polymery zahrnují náhodné i blokové kopolymery, kde jeden typ monomeru je amin-N-oxid a druhý typ monomeru je N-oxid. Poměr aminů k amin-N-oxidům v polyamin-N-oxidech je typicky 10:1 až 1:1 000 000. Počet aminoskupin je však proměnlivý vlivem kopolymeace nebo příslušnému stupni N-oxidace. Polyamin-N-oxidy se získávají téměř ve všech stupních polymerace. Typická molekulová hmotnost je v rozmezí 500 až 1 000 000 h.j.; výhodněji 1000 až 500 000 h.j.; nejvýhodněji 5000 až 100 000 h.j.. Tato výhodná třída materiálů se označuje jako „PVNO“.

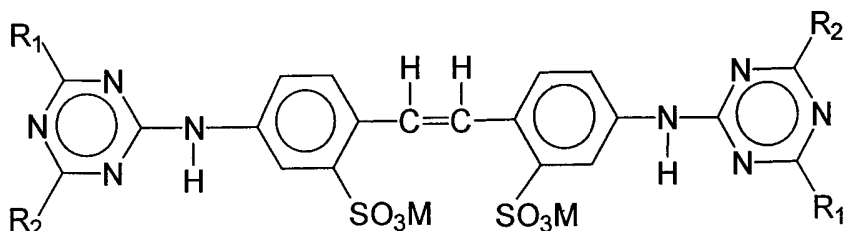
Nejvýhodnějším polyamin-N-oxidem pro předkládané přípravky je poly(4-vinylpyridin-N-oxid) o průměrné molekulové hmotnosti 50 000 h.j. a poměru amin : amin-N-oxid 1:4.

Rovněž výhodné jsou kopolymery N-vinylpyrrolidonu a N-vinylimidazolu (označované jako třída „PVPVI“). PVPVI mají výhodně molekulovou hmotnost v rozmezí 5000 až 1 000 000 h.j., výhodněji 5000 až 200 000 h.j. a nejvýhodněji 10 000 až 20 000 h.j. (průměrná molekulová hmotnost se stanovuje postupem založeným na rozptylu světla dle Barth, *et al.*, *Chemical Analysis*, vol. 113, „*Modern Methods of Polymer Characterization*“, uvedeno v odkazech. Kopolymery PVPVI mají typicky poměr N-vinylimidazolu k N-vinylpyrrolidonu v rozmezí 1:1 až 0,2:1, výhodně 0,8:1 až 0,3:1, nejvýhodněji 0,6:1 až 0,4:1. Tyto kopolymery jsou lineární nebo rozvětvené.

Předkládané přípravky případně dále zahrnují polyvinylpyrrolidon (PVP) o průměrné molekulové hmotnosti 5000 až 400 000 h.j., výhodně 5000 až 200 000 h.j. a výhodněji 5000 až 50 000 h.j. PVP jsou odborníkům v oboru známe, viz např. EP-A-262 897 a EP-A-256 696, uvedeno v odkazech. Přípravky obsahující PVP také mohou obsahovat PEG o průměrné molekulové hmotnosti 500 až 100 000 h.j., výhodně 1000 až 10 000 h.j.. Poměr PEG k PVP (v ppm) je pro prací roztoky v rozmezí 2:1 až 50:1, výhodněji 3:1 až 10:1.

Předkládané detergentní přípravky jako volitelné složky dále obsahují 0,005 až 5 % hmotn. určitého typu hydrofilních opticky zjasňujících látek, též působících jako inhibitoru barevného přenosu. Pokud jsou tyto látky použity, bývají obsaženy v množství 0,01 až 1 % hmotn.

Hydrofilní opticky zjasňující látky vhodné pro předkládaný vynález jsou látky strukturního vzorce:



kde R_1 je voleno ze skupin anilino, N-2-bis-hydroxyethyl a NH-2-hydroxyethyl; R_2 je voleno ze skupin N-2-bis-hydroxyethyl a N-2-hydroxyethyl-N-methylamino, morfolino, chloro a amino; a M je solitvorný kationt, např. sodný nebo draselný.

Kde, ve výše uvedeném vzorci, je R_1 anilino, R_2 je N-2-bis-hydroxyethyl a M je sodný kationt, je opticky zjasňující látkou disodná sůl 4,4'-bis[(4-anilino-6-(N-2-bis-hydroxyethyl)-s-triazin-2-yl)amino]-2,2'-stilbendisulfonové kyseliny. Tato zjasňující látka je komerčně dostupná pod obchodním názvem Tinopal-UNPA-GX (Ciba-Geigy Corporation). Tinopal-UNPA-GX je pro předkládaný vynález výhodná hydrofilní opticky zjasňující látka.

Kde, ve výše uvedeném vzorci, je R_1 anilino, R_2 je N-2-hydroxyethyl-N-methylamino a M je sodný kationt, je opticky zjasňující

látkou disodná sůl 4,4'-bis[(4-anilino-6-(N-2-hydroxyethyl-N-methylamino)-s-triazin-2-yl)amino]-2,2'-stilbendi-sulfonové kyseliny. Tato zjasňující látka je komerčně dostupná pod obchodním názvem 5BM-GX (Ciba-Geigy Corporation).

Kde, ve výše uvedeném vzorci, je R_1 anilino, R_2 je morfolino a M je sodný kationt, je opticky zjasňující látkou sodná sůl 4,4'-bis[(4-anilino-6-morfolino-s-triazin-2-yl)amino]-2,2'-stilbendisulfonové kyseliny. Tato zjasňující látka je komerčně dostupná pod obchodním názvem Tinopal-AMS-GX (Ciba-Geigy Corporation).

Konkrétní opticky zjasňující látky volené pro předkládané přípravky efektivně inhibují přenos barev při použití v kombinaci s vybranými polymerními inhibitory přenosu barev, jak byly popsány výše. Kombinace vybraných polymerních materiálů (např. PVNO a/nebo PVPVI) s vybranými opticky zjasňujícími látkami (např. Tinopal UNPA-GX, Tinopal 5BM-GX a Tinopal AMS-GX) poskytuje výrazně lepší inhibici barevného přenosu při praní ve vodě, než každý z těchto detergentních přípravků použitý samostatně. Nehledě k teorii lze rozsah deponování zjasňovače na vlákna v pracím roztoku definovat parametrem „saturační koeficient“. Saturační koeficient je definován jako poměr a) zjasňovač deponovaný na vláknech, ku b) počáteční koncentrace zjasňovače v pracím roztoku. Zjasňovače s relativně vysokým saturačním koeficientem mají nejvýhodnější inhibiční účinky na přenos barev v kontextu předkládaného vynálezu.

V předkládaném vynálezu lze použít i další zjasňovače, známé v oblasti techniky, často však mají spíše opticky zjasňující účinek než vliv na inhibici přenosu barev.

Chelatační činidla

Předkládané detergentní přípravky dále případně obsahují jedno nebo několik chelatačních činidel, zejména činidel chelatujících náhodně přítomné přechodné kovy. Přechodné kovy běžně přítomné ve vodě jsou železo a/nebo mangan, ve vodorozpustné, koloidní nebo částicové formě, případě jako součást sloučenin, oxidů nebo hydroxidů, nebo se vyskytují jako složky nečistot a humusových substancí. Výhodné chelatátory efektivně kontrolují přítomnost těchto přechodných kovů, zejména ukládání těchto kovů či jejich sloučenin na vlákna a/nebo kontrolují nežádoucí redoxní reakce probíhající v pracím prostředí a/nebo v mezifázi na vláknech nebo tvrdých površích. Chelatační činidla zahrnují látky nízkomolekulárního i polymerního typu, typicky obsahují nejméně jeden, výhodně dva a více donorových heteroatomů jako O nebo N, schopných tvorby koordinační vazby s přechodným kovem. Obvyklá chelatační činidla lze volit ze skupiny zahrnující aminokarboxyláty, amonifosfonáty, polyfunkčně substituované aromatické chelatátory a jejich směsi, jak již bylo zmiňováno.

Aminokarboxyláty jako volitelné chelatátory zahrnují ethylendiamintetraacetáty, N-hydroxyethylendiamintetratriacetáty, nitrilotriacetáty, ethylendiamintetrapropionáty, triethylentetraaminhexaacetáty, diethylentriaminpentaacetáty a ethanolglyciny, jejich alkalické soli a substituované amonné soli a jejich směsi.

Aminofosfonáty lze rovněž použít v předkládaných přípravcích jako chelatátory, pokud je ovšem přípustný alespoň minimální obsah fosforu v přípravku, vhodný je např. ethylendiamintetrakis(methylenfosfonát) jako DEQUEST. Tyto aminofosfonáty obsahují maximálně C₆ alkylové nebo alkenylové skupiny.

Polyfunkčně substituované aromatické chelatátory jsou rovněž použitelné v předkládaných přípravcích. Viz U.S. 3 812 044, vyd. 21.5.1947, Connor *et al.*. Výhodné sloučeniny tohoto typu v kyselé formě jsou dihydroxydisulfobenzeny jako 1,2-dihydroxy-3,5-disulfobenzen.

Výhodný biodegradabilní chelatátor je ethylendiamindisukcinát („EDDS“), zvláště [S,S] izomer uvedený v U.S. 4 704 233, 3.11.1987, Hartman, Perkins.

Předkládané přípravky dále případně obsahují vodorozpustnou kyselinu methylglycindioktovou (MGDA), ve formě soli i kyseliny, jako chelatátor nebo spolu se stavební složkou, např. nerozpustným zeolitem, vrstevnatým křemičitanem apod.

Pokud jsou chelatátory přítomné, jsou obsaženy v množství 0,001 až 15 % hmotn., výhodně 0,01 až 3,0 % hmotn. vzhledem ke hmotnosti detergentního přípravku.

Látky snižující pěnovost

Předkládané přípravky případně dále obsahují látky snižující nebo potlačující pěnovost, zejména přípravky určené na praní v pračkách. Pro jiné přípravky, např. pro ruční praní, je však pění žádoucí. Potlačování pění je zejména významné pro čisticí přípravky pracující při vysoké koncentraci, jak je uvedeno v U.S. 4 489 455 a 4 489 574, a do praček evropského typu s předním plněním.

Jako látky potlačující pěnovost lze použít řadu rozmanitých materiálů dobře známých v oblasti techniky. Viz např. Kirk Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, Volume 7, p. 430-447* (Wiley, 1979). Obecné použití mají monokarboxylové mastné

kyseliny a jejich soli, viz U.S. 2 954 347, vyd. 27.11 1960, Wayne St. John. Tyto látky typicky obsahují uhlovodíkový řetězec C_{10-24} výhodně C_{12-18} . Vhodnými solemi jsou soli sodné, draselné, lithné a amonné a alkanolamonné.

Další vhodné látky snižující pěnovost jsou vysokomolekulární uhlovodíky jako parafin, estery mastných kyselin (např. triglyceridy mastných kyselin), estery mastných kyselin a jednosytných alkoholů, alifatické C_{18-40} ketony (např. stearon), atd. Další inhibitory pění zahrnují N-alkylované aminotriaziny a monostearylfosfáty jako monostearyl ester alkoholu fosfátu di(sodná, draselná a lithná) sůl monostearylester fosfátu a další fosfátové estery. Uhlovodíky, jako parafin, mohou být ve formě kapalné, např. kapalné při laboratorní teplotě a normálním tlaku, tekuté v teplotním rozmezí -40 až 50°C a minimální hodnotou teploty varu 110°C . Rovněž lze použít voskovité uhlovodíky, výhodně s teplotou tání do 100°C . Uhlovodíkové sloučeniny potlačující pěnovost jsou popsány např. v U.S.: 4 265 779. Vhodnými uhlovodíky jsou alifatické, alicyklické, aromatické a heterocyklické nasycené nebo nenasycené C_{12-70} uhlovodíky. Použitelné jsou i parafíny, včetně směsi pravých parafínů s cyklickými uhlovodíky.

Dále lze použít silikonové sloučeniny snižující pěnovost, včetně polyorganosiloxanových olejů jako polydimethylsiloxan, disperze a emulze polyorganosiloxanových olejů nebo pryskyřic a kombinace polyorganosiloxanu s křemíkatými částicemi na nichž je polyorganosiloxan vázán chemisorbcí nebo fúzí. Viz U.S. 4 265 779, EP přihláška 89307851.9, vyd. 7.2.1990, Starch, M.S.; a U.S. 3 455 839. Směsi silikonu a silanizovaného křemíku jsou popsány např. v německé patentové přihlášce DOS 2 124 526. Silikonové odpěňovací látky a činidla kontrolující pěnovost v granulovaných přípravcích jsou popsány v U.S. 3 933 672 a v U.S. 4 652 392.

Příklady látek snižujících pěnovost na bázi křemíku vhodných pro předkládané účely, jsou systémy obsahující:

- (i) polydimethylsiloxanovou kapalinu o viskozitě 2×10^{-5} až $150 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ při 25°C
- (ii) 5 až 50 % hmotn. vzhledem k (i) siloxanové pryskyřice obsahující jednotky $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ a SiO_2 v poměru 0,6:1 až 1,2:1; a
- (iii) 1 až 20 % hmotn. vzhledem k (i) pevného silikagelu.

Výhodný silikonový systém snižující pěnivost obsahuje rozpouštědlo kontinuální fáze, např. některé polyethylenglykoly nebo kopolymer polyethylen-polypropylen glykolu nebo jejich směs (výhodně), nebo polypropylenglykol. Primární silikonové sloučeniny potlačující pěnivost jsou rozvětvené/zesíťované. Typický prací přípravek obsahující složky na snižování pěnivosti obsahuje 0,001 až 1 % hmotn., výhodně 0,01 až 0,7 % hmotn., nejvýhodněji 0,05 až 0,5 % hmotn. uvedeného silikonového systému, který obsahuje (1) nevodnou emulzi primárního protipěnivého činidla, což je směs (a) polyorganosiloxanu, (b) pryskyřičnatého siloxanu nebo siloxanové sloučeniny tvořící pryskyřici, (c) jemně mletého plniva a (d) katalyzátoru podporujícího reakci složek (a), (b) a (c) na silanolát; (2) nejméně jednu neiontovou silikonovou povrchově aktivní látku a (3) polyethylenglykol nebo kopolymer polyethylen-polypropylen glykolu o vodorozpustnosti (při laboratorní teplotě) vyšší než 2 % hmotn.; a neobsahuje polypropylenglykol. Podobná množství jsou použitelná i pro granulované detergentní přípravky, gely, atd. Viz též U.S. 4 978 471, Starch, 18.12.1990 a 4 983 316, Starch, 8.1.1991, 5 288 431, Huber *et al.*, vyd. 22.2.1994 a U.S. 4 639 489 a 4 749 740, Aizawa *et al.*, odst.1, ř. 46 až ods. 4 ř. 35.

Předkládané silikonové systémy na potlačování pěnivosti obsahují polyethylenglykol a kopolymer polyethylenglykol/polypropylenglykol o molekulové hmotnosti všech složek v oblasti 1000 h.j., výhodně 100 až 800 h.j.. Polyethylenglykol a kopolymery polyethylenglykol/

polypropylen-glykol jsou rozpustné ve vodě při laboratorní teplotě z více než 2 % hmotn., výhodně 5 % hmotn.

Výhodné rozpouštědlo je polyethylenglykol o průměrné molekulové hmotnosti méně než 1000 h.j., výhodně 100 až 800 h.j., výhodněji 200 až 400 h.j. a kopolymer polyethylenglykol/polypropylenglykol, výhodně PPG 200/PEG 300. Výhodný hmotnostní poměr polyethylenglykolu ku kopolymeru polyethylenglykol/polypropylenglykol je 1:1 až 1:10, nejvýhodněji 1:3 až 1:6.

Výhodné silikonové systémy na potlačování pěnivosti neobsahují polypropylenglykol, zejména o molekulové hmotnosti 4000 h.j. Též výhodně neobsahují blokové kopolymery ethylenoxidu a propylenoxidu jako PLURONIC L 101.

Další vhodné systémy na potlačování pěnivosti obsahují sekundární alkoholy (např. 2-alkyl-alkanoly) a směsi těchto alkoholů se silikonovými oleji, jako jsou oleje popsány v U.S. 4 798 679, 4 075 118 a EP 150 872. Sekundární alkoholy zahrnují C_{6-16} alkylalkoholy s C_{1-16} řetězcem. Výhodný alkohol je 2-butyloktanol, dostupný u firmy Condea pod obchodní značkou ISOFOL 12. Směsi sekundárních alkoholů jsou dostupné pod obchodní značkou ISALCHEM 123 u firmy Enichem. Směsné systémy látek na potlačování pěnivosti typicky obsahují směs alkoholu a silikonu o hmotnostním poměru 1:5 až 5:1.

Jakýkoli prací přípravek určený do pračky by měl být nepěnivý, aby nedocházelo k přetékání pračky. Pokud jsou látky na potlačování pěnivosti použity, jsou výhodně přítomny v „postačujícím množství“. Tím je míněno množství, vhodné pro odpovídající kontrolu pění, jejímž výsledkem je nízká tvorba pěny při praní v pračce.

Předkládané přípravky obvykle obsahují 0 až 10 % hmotn. látek na potlačování pěnovosti. Pokud jsou jako látky na potlačování pěnovosti použity monokarboxylové mastné kyseliny, jsou typicky přítomny v množství 5 % hmotn., výhodně 0,5 až 3 % hmotn. vzhledem k hmotnosti detergentního přípravku, lze však použít i vyšší množství. Silikonové látky na potlačování pěnovosti bývají obsaženy v množství 0,01 až 1 % hmotn., výhodněji 0,25 až 0,5 % hmotn. Tyto procentuální údaje zahrnují veškerý křemíkatý materiál použitý spolu s polyorganosiloxany a libovolné přísady systémů na potlačování pěnovosti. monostearyl fosfátové látky na potlačování pěnovosti bývají obsaženy v množství 0,1 % hmotn. až 2 % hmotn. vzhledem ke hmotnosti přípravku. uhlovodíkové látky na potlačování pěnovosti se typicky používají v množství 0,01 až 5,0 % hmotn, i když jsou přípustné i hladiny vyšší. Alkoholové systémy na potlačování pěnovosti se typicky používají v množství 0,2 až 3,0 % hmotn. vzhledem k hmotnosti finálního výrobku.

Systémy na potlačování pěnovosti se rovněž používají v přípravcích na automatické mytí nádobí (ADD). Silikonové systémy na potlačování pěnovosti a jejich technologie jsou široce dokumentovány v „*Defoaming, Theory and Industrial Applications*“, vyd. P.R.Garett, Marcel Dekker, NY, 1973, ISBN 0-8247-8770-6, uvedeno mezi odkazy. Viz zejména kapitulu s názvem „*Foam control in Detergent Products*“ (Ferch *et al.*) a „*Surfactant Antifoams*“ (Blease *et al.*). Viz též U.S. 3 933 672 a 4 136 045. Vysoce výhodné systémy na potlačování pěnovosti pro ADD zahrnují sdružené typy známé z použití ve vysokoúčinných granulovaných detergentních přípravcích. Jako silikonové systémy na potlačování pěnovosti lze použít polydimethylsiloxany obsahující trimethylsilylové nebo alternující koncové blokové jednotky. Tyto složky lze sdružovat s křemíkatými a/nebo povrchově aktivními nekřemíkatými sloučeninami, jak je ilustrováno na příkladě systému na potlačování pěnovosti obsahujícím 12 % hmotn. silikonu/křemíku, 18 % hmotn. stearylalkoholu a 70 % hmotn. škrobu v granulované formě. Vhodným komerčním zdrojem silikonových účinných složek je Dow

Corning Corp. Pokud je výhodné použít fosfátové estery, vhodné sloučeniny jsou uvedeny v U.S. 3 314 891, vyd. 18.4.1967, Schmolka *et al.*, uvedeno v odkazech. Výhodné alkylfosfátové estery obsahují 16 až 20 atomů uhlíku. Vysoce výhodné alkylfosfátové estery jsou kyselé monostearyl fosfát nebo kyselé monooleyl fosfát, nebo jejich soli, zejména soli alkalických kovů a jejich směsi. Bylo zjištěno, že je nevýhodné do přípravků ADD jako látky na potlačování pěnivosti, začleňovat jednoduchá mýdla srážející vápenaté ionty, neboť se ukládají na povrchu nádobí. Je však zřejmé, že ani fosfátové estery nejsou zcela prosty těchto problémů a tvůrce přípravku se bude snažit minimalizovat jejich obsah.

Alkoxylované polykarboxyláty

Alkoxylované polykarboxyláty např. polykarboxyláty vycházející z polyakrylátů poskytují další pomoc při odstraňování mastných nečistot. Tyto látky jsou popsány v WO 91/08281 a PCT 90/01815 na str. 4 a dále, uvedeno v odkazech. Z chemického hlediska jde o polyakryláty nesoucí jeden postranní ethoxylový řetězec na každých 7 až 8 akrylátových jednotek. Postranní řetězce mají obvykle strukturu obecného vzorce

$-(CH_2 CH_2O)_m(CH_2) CH_3$, kde m je 2 až 3 a n je 6 až 12. postranní řetězce jsou esterově navázány na akrylátovou páteř a vytvářejí „hřebenovou“ polymerní strukturu. Molekulová hmotnost je proměnlivá, typicky se však pohybuje v rozmezí 2000 až 50 000 h.j. Tyto alkoxylované polykarboxyláty bývají obsaženy v množství 0,05 až 10 % hmotn. vzhledem k hmotnosti přípravu.

Tkaninová změkčovadla

V předkládaných přípravcích lze použít různá tkaninová změkčovadla, která bývají složkou detergentních přípravků, zejména velmi jemné smektitové hlíny popsané v U.S. 4 062 647, Storm, Nirschl, vyd. 13.12.1977, i jiné změkčující hlíny známé v oblasti techniky,

typicky v množstvích 0,5 až 10 % hmotn. vzhledem k hmotnosti přípravku. Změkčující účinky těchto změkčovadel probíhají během praní, spolu s čištěním tkanin. Hliněná změkčovadla lze použít v kombinaci s aminovými a kationtovými změkčovadly, jak bylo popsáno např. v U.S. 4 375 416, *Crispet al.*, 1.3.1983 a U.S. 4 291 071, *Harris et al.*, vyd. 22.9.1981. Navíc v pracích přípravných předkládaného vynálezu lze použít známá tkaninová změkčovadla, včetně biodegradabilních typů, pro předpírku, hlavní praní, máchání i jako přísady do sušiček.

Parfémy

Parfémy a aromatické přísady použitelné v předkládaných přípravných zahrnují široké spektrum látek, přírodních a syntetických chemických složek, jako jsou, ale ne výhradně, aldehydy, ketony, estery apod. Vhodné jsou i různé přírodní extrakty a esence, které obsahují komplexní směsi složek, jako např. pomerančový olej, citrónový olej, růžový extrakt, levandule, pižmo, pačule, balzámová esence, olej ze santalového dřeva, borový olej, cedr, apod. Parfémy obvykle tvoří 0,01 až 2 % hmotn. přípravku, jednotlivé parfémové složky tvoří 0,0001 až 90 % finálního parfémového přípravku.

Některé příklady parfémových složek použitelných v předkládaných přípravných: 7-acetyl-1,2,3,4,5,6,7,8-oktahydro-1,1,6,7-tetramethylnaftalen; ionon methyl; ionon gamma methyl; methyl cedrylon; methyl dihydrojasmonát; methyl 1,6,10-trimethyl-2,5,9-cyklododekatrien-1-yl keton; 7-acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl tetralin; 4-acetyl-6-t-butyl-1,1-dimethyl indan; para-hydroxy-fenyl-butanon; benzofenon; methyl beta naftyl keton; 6-acetyl-1,1,2,3,3,5-hexamethyl indan; 5-acetyl-3-isopropyl-1,1,2,6-tetramethyl indan; 1-dodekanal, 4-(4-hydroxy-4-methylpentyl)-3-cyklohexen-1-karboxaldehyd; 7-hydroxy-3,7-dimethyl oktanal; 10-undecen-1-al; iso-hexenyl cyklohexyl karboxaldehyd; formyl tricyklodekan; kondenzační produkty hydroxycitronelalu s methyl anthranilátem, kondenzační produkty hydroxycitronelalu s indolem, kondenzační produkt fenyl acetaldehydu s indolem; 2-methyl-3-(para-t-butylfenyl)-propionaldehydu; ethyl

vanilin; heliotropin; hexyl cinnamaldehyd; amyl cinnamaldehyd; 2-methyl-2-(para-iso-propylfenyl)-propionaldehyd; kumarin; dekalakton gamma; cyklopentadakanolid; lakton 16-hydroxy-9-dekanové kyseliny; 1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyklopenta-gamma-2-benzopyran; beta-naftol methyl ether; ambroxan; dodekahydro-3a-6,6,9a-tetramethylnafto[2,1b]furan; cedrol; 5-(2,2,3-trimethylcyklopent-3-enyl)-3-methylpentan-2-ol; 2-ethyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyklopenten-1-yl)-2-buten-1-ol; karyofylen alkohol; tricyklodecenyl propionát; tricyklodecenyl acetát; benzyl salicylát; cedryl acetát; a para-(t-butyl)cyklohexyl acetát.

Zvláště výhodné jsou parfémy poskytující nejlepší esteticky nejvyšší zlepšení vůně finálních výrobků obsahujících celulózy. Jde např. o parfémy: hexyl cinnamaldehyd; 2-methyl-3-(para-t-butylfenyl)-propionaldehyd; 7-acetyl-1,2,3,4,5,6,7,8-oktahydro-1,1,6,7-tetramethylnaftalen; benzyl salicylát; 7-acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl tetralin; para-(t-butyl)cyklohexyl acetát; methyl dihydro jasmonát; beta-naftol methylether; methyl beta-naftyl keton; 2-methyl-2-(para-iso-propylfenyl)-propionaldehyd; 1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyklopenta-gamma-2-benzopyran; dodekahydro-3a-6,6,9a-tetramethylnafto[2,1b]-furan; anisaldehyd; kumarin; cedrol; vanilin; cyklopentadekanolid; tricyklodecenyl acetát; tricyklodecenylpropionát.

Další vhodné parfémové materiály jsou esenciální oleje; složky pryskyřic; pryskyřice z různých zdrojů jako (nejen) Peruánský balzám, složky pryskyřice z Olibanum; styrax; pryskyřice labdanum; muškát; kasiový olej; benzoinové pryskyřice; koriandr a levandule. Další vhodné parfémové chemikálie jsou fenyl ethyl alkohol; terpineol; linalool; linalyl acetát; geraniol; nerol; 2-(1,1-dimethylethyl)-cyklohexanol acetát; benzyl acetát; a eugenol. Finální parfémové přípravky mohou obsahovat nosiče jako diethylftalát.

Ochranná činidla

Předkládané přípravky projektované jako přípravky na strojové mytí nádobí, mohou obsahovat jednu nebo několik dalších látek určených na ochranu čištěného substrátu, např. inhibitory koroze a/nebo látky udržující lesk. Tyto materiály se přidávají především do přípravků na strojové mytí nádobí, zejména v některých Evropských zemích, kde se běžněji používá nádobí pokovované niklem, stříbrem a pravé stříbro, nebo pokud je žádoucí chránit hliník při nízkém obsahu křemičitanových složek v přípravku. Obecně tyto materiály zahrnují metakřemičitany, křemičitany, soli bismutu, soli manganu, parafin, triazoly, pyrazoly, thioly, merkaptany, hlinité soli mastných kyselin a jejich směsi.

Pokud jsou ochranné materiály přítomny, tvoří velmi nízký podíl přípravku ADD, např. 0,01 až 5 % hmotn. . Vhodné inhibitory koroze zahrnují parafinový olej, typicky a převážně rozvětvené alifatické C_{20-50} uhlovodíky; výhodné parafinové oleje jsou voleny převážně z rozvětvených C_{25-45} sloučenin o poměru cyklických k necyklickým uhlovodíkům 32:68. Parafinový olej splňující toto kritérium je např. dostupný u firmy Wintershall, Salzbergen, Německo, pod obchodním názvem WINDOG 70. Výhodný je nízký obsah dusičnanu bismutitého (tj. $Bi(NO_3)_3$).

Další vhodné inhibitory koroze jsou benzotriazol a srovnatelné sloučeniny; merkaptany nebo thioly včetně thionaftolu a thioanthranolu; a jemně mleté hlinité soli mastných kyselin, např. tristearát hlinitý. Odborník v oboru ví, že tyto materiály je nutno užívat rozvázně a v omezených množstvích, aby netvořily skvrny a filmy na vyčištěném skleněném nádobí a aby negativně neovlivňovaly účinnost bělidel. Z tohoto důvodu jsou nevhodné merkaptany (jako látky zvyšující lesk), neboť rychle a silně reagují s bělidly, a běžné mastné karboxylové kyseliny, které srážejí vápenaté ionty.

Další složky

Předkládané detergentní přípravky mohou obsahovat rozmanité další látky, jako např. aktivní složky, nosiče, hydrotropní látky, látky

významné při výrobě přípravku, barviva nebo pigmenty, rozpouštědla pro kapalně přípravky, pevná plnidla pro mýdlové přípravky atd. Pokud je u přípravku požadována vysoká pěnovost, lze začlenit látky podporující pěnění jako C_{10-16} alkanolamidy, typicky v množství 1 až 10 % hmotn.. Typickým příkladem těchto „bosterů“ jsou C_{10-14} monoethanol a diethanol amidy. Použití těchto bosterů je rovněž výhodné spolu s povrchově aktivními látkami jako jsou aminoxidy, betainy a sultainy. Pokud je to žádoucí, lze přidat i vodorozpustné hořečnaté a/nebo vápenaté soli jako $MgCl_2$, $MgSO_4$, $CaCl_2$, $CaSO_4$ apod., typicky v množství 0,1 až 2 % hmotn., které zvyšují pěnovost a zvyšují schopnost odstraňovat mastné nečistoty. Vhodné jsou zejména do přípravků na strojové mytí nádobí.

Různé čisticí složky předkládaných přípravků lze dále stabilizovat absorpcí na porézním hydrofobním substrátu a potažením tohoto substrátu hydrofobním potahem. Je výhodné nejprve smíchat čisticí složku s povrchově aktivní látkou a poté provést absorpci na porézní substrát. Při použití se čisticí složka ze substrátu uvolní do vodného prostředí, kde plní zamýšlenou čisticí funkci.

Podrobněji lze tuto techniku ilustrovat na použití porézní hydrofobní křemenky (obchodní značka SIPERNAT D10, Degussa). Porézní substrát se smíchá s roztokem proteolytického enzymu obsahujícího 3 až 5 % hmotn. C_{13-15} ethoxylované alkoholové (EO 7) povrchově aktivní látky. Roztok enzymu a povrchově aktivní látky je typicky 2,5ti násobek hmotnosti křemenky. Výsledný prášek se za míchání disperguje v silikonovém oleji (přípustné jsou různé viskózní silikonové oleje v rozmezí 500 až 12 500). Výsledná disperze v silikonovém oleji se emulzifikací nebo jiným způsobem přidá do finální detergentní formy. Tímto postupem lze stabilizovat v prostředí detergentu, např. v prášku na praní, složky jako již zmiňované enzymy, bělidla, aktivátory bělidel, katalyzátory bělidel na bázi přechodného kovu, organické katalyzátory bělidel, fotoaktivní složky, barviva,

fluorescentní přísady, tkaninové kondicionery, hydrolyzovatelné povrchově aktivní složky a jejich směsi.

Kapalné detergentní přípravky obsahují jako nosiče vodu i jiná rozpouštědla. Vhodné jsou nízkomolekulární primární nebo sekundární alkoholy, např. methanol, ethanol, propanol a isopropanol. Pro rozpouštění povrchově aktivních látek jsou výhodné monohydroxylové alkoholy, lze však použít i C_{2-6} polyoly (např. 1,3-propandiol, ethylenglykol, glycerin a 1,2-propandiol). Přípravky obsahují 5 až 50 % hmotn. těchto nosičů.

Detergentní přípravky mají takové složení, aby během čištění ve vodném prostředí se pH vodného roztoku pohybovalo v rozmezí 6,5 až 11, výhodně 7,0 až 10,5, výhodněji 7,0 až 9,5. Kapalné přípravky na mytí nádobí mají pH 6,8 až 9,0. Prací přípravky mají typicky pH 9 až 11. Způsoby udržení pH na požadované hladině zahrnují pufr, alkálie, kyseliny atd., a jsou odborníkům v oboru známy.

Forma přípravků

Přípravky předkládaného vynálezu lze připravovat v rozmanitých formách, jako granule, tablety, mýdla a kapaliny. Přípravky mohou být granulované koncentráty uzpůsobené na použití do praček pomocí rozptylovacího zařízení, které se spolu s textilem vkládá do pracího bubnu.

Střední velikost složek granulí detergentního přípravku předkládaného vynálezu se pohybuje v rozmezí 0,15 až 1,7 mm a toto rozmezí by nemělo přesahovat více než 5 % hmotn. částic, směrem nahoru i dolů.

Střední velikost částic se stanovuje prosetím vzorku přípravku sadou frakčních (typicky 5 frakcí) sítí typu Tyler. Pak se vynese závislost

hmotnosti získaných frakcí proti velikosti ok sít. Střední velikost částic je rovna velikosti ok síta, které propustilo 50 % hmotn. částic.

V současné době jsou běžně na trhu velmi husté výhodné granulované detergentní přípravky předkládaného vynálezu, jejich hustota je typicky nejméně 600 g/l, výhodněji 650 až 1200 g/l.

Povrchově aktivní aglomeráty částic

Jedním z výhodných způsobů dodání povrchově aktivních látek spotřebiteli je tvorba povrchově aktivních aglomerátů částic, z nichž lze vytvářet vločky, kuličky, nudličky, stužky, výhodně granule. Výhodný způsob tvorby částic je aglomerace prášku (např. hlinitokřemičitanu, uhličitanu) s pastou vysoce účinné povrchově aktivní látky a udržovat velikost částic výsledného aglomerátu v určeném rozmezí. Postup zahrnuje míchání účinného množství prášku s pastou vysoce účinné povrchově aktivní látky v jednom nebo několika aglomeračních zařízeních jako je pánvičkový aglomerátor, mixer s vrtulí do tvaru Z, nebo výhodně in-line mixer firmy Shugi (Holandsko) BV, 29 Chroomstraat 8611 AS, Lelystad, Netherlands, a Gebruder Lödige Maschinenbau GmbH, D-4790 Paderborn 1, Elsenerstrasse 7-9, Postfach 2050, Germany. Nejvýhodnější je vysokosmykový mixer např. firmy Lödige CB (obchodní název).

Pasta vysoce účinné povrchově aktivní látky obsahuje 50 až 95 % hmotn., výhodně 70 až 85 % hmotn. povrchově aktivní látky. Pastu lze napumpovat do aglomerátoru při teplotě umožňující vhodnou viskozitu pasty, ale dostatečně nízké aby nedocházelo k degradaci použitých aniontových povrchově aktivních látek. Typická operační teplota je 50 až 80°C.

Postupy praní prádla

Praní v pračce typicky zahrnuje opracování znečištěného prádla vodným pracím roztokem, v němž je rozpuštěno či dispergováno

efektivní množství pracího přípravku podle předkládaného vynálezu. Účinné množství představuje 40 až 300 g výrobku rozpuštěného nebo dispergovaného v 6 až 65 l pracího roztoku, což jsou objemy obvykle používané v běžných typech praček.

Jak bylo zmiňováno, povrchově aktivní látky se používají v detergentních přípravcích, výhodně spolu s čistícími povrchově aktivními látkami, v koncentracích efektivních pro dosažení přímého zlepšení průběhu čištění. Konkrétní hladiny přípravků jsou velmi proměnlivé, neboť se řídí nejen typem a mírou znečištění a skvrn, ale též zvolenou teplotou praní, objemem pracího roztoku a typem pračky. Například pro pračku s vrchním plněním a vertikální osou amerického typu, kde se používá 45 až 83 l pracího roztoku a prací cyklus trvá 10 až 14 minut, teplota při praní je v rozmezí 10 až 50 °C, je vhodné množství povrchově aktivní látky v pracím roztoku 2 až 625 ppm, výhodně 2 až 550 ppm, výhodněji 10 až 235 ppm. Na bázi používaných poměrů 30 až 950 g přípravku na jednu dávku praní, to představuje pro koncentrované granulované prací prášky (o hustotě 650 g/l) koncentraci povrchově aktivní látky v produktu 0,1 až 50 % hmotn., výhodně 0,1 až 35 % hmotn., výhodněji 0,5 až 15 % hmotn. Na bázi používaných poměrů 80 až 100 g přípravku na jednu dávku praní, to představuje pro sprejově sušené granulované prací prášky (tzv. „chmýřovité“; o hustotě nižší než 650 g/l) koncentraci povrchově aktivní látky v produktu 0,07 až 35 % hmotn., výhodně 0,07 až 25 % hmotn., výhodněji 0,35 až 11 % hmotn.

Například pro pračku s předním plněním a horizontální osou evropského typu, kde se používá 8 až 15 l pracího roztoku a prací cyklus trvá 10 až 60 minut, teplota při praní je v rozmezí 30 až 95 °C, je vhodné množství povrchově aktivní látky v pracím roztoku 3 až 14 000 ppm, výhodně 3 až 10 000 ppm, výhodněji 15 až 4200 ppm. Na bázi používaných poměrů 45 až 270 g přípravku na jednu dávku praní, to představuje pro vysokoúčinné prací detergenty koncentraci povrchově aktivní látky v produktu 0,1 až 50 % hmotn., výhodně 0,1 až 35 % hmotn., výhodněji 0,5 až 15 % hmotn. Na bázi používaných poměrů 40

až 210 g přípravku na jednu dávku praní, to představuje pro koncentrované kompaktní granulované prací prášky (o hustotě nad 650 g/l) koncentraci povrchově aktivní látky v produktu 0,12 až 53 % hmotn., výhodně 0,12 až 46 % hmotn., výhodněji 0,6 až 20 % hmotn. Na bázi používaných poměrů 140 až 400 g přípravku na jednu dávku praní, to představuje pro sprejově sušené granulované prací prášky (tzv. „chmýřovité“; o hustotě nižší než 650 g/l) koncentraci povrchově aktivní látky v produktu 0,03 až 34 % hmotn., výhodně 0,03 až 24 % hmotn., výhodněji 0,15 až 10 % hmotn.

Například pro pračku s vrchním plněním a vertikální osou japonského typu, kde se používá 26 až 52 l pracího roztoku a prací cyklus trvá 8 až 15 minut, teplota při praní je v rozmezí 5 až 25 °C, je vhodné množství povrchově aktivní látky v pracím roztoku 0,67 až 270 ppm, výhodně 0,67 až 236 ppm, výhodněji 3,4 až 100 ppm. Na bázi používaných poměrů 20 až 30 ml přípravku na jednu dávku praní, to představuje pro vysokoúčinné prací detergenty koncentraci povrchově aktivní látky v produktu 0,1 až 40 % hmotn., výhodně 0,1 až 35 % hmotn., výhodněji 0,5 až 15 % hmotn. Na bázi používaných poměrů 18 až 35 g přípravku na jednu dávku praní, to představuje pro koncentrované kompaktní granulované prací prášky (o hustotě nad 650 g/l) koncentraci povrchově aktivní látky v produktu 0,1 až 50 % hmotn., výhodně 0,1 až 35 % hmotn., výhodněji 0,5 až 15 % hmotn. Na bázi používaných poměrů 30 až 40 g přípravku na jednu dávku praní, to představuje pro sprejově sušené granulované prací prášky (tzv. „chmýřovité“; o hustotě nižší než 650 g/l) koncentraci povrchově aktivní látky v produktu 0,06 až 44 % hmotn., výhodně 0,06 až 30 % hmotn., výhodněji 0,3 až 13 % hmotn.

Jak vyplývá z výše uvedeného, množství povrchově aktivních látek používané při praní v pračkách závisí na zvycích a praxi uživatelů, typu praček a je velmi proměnlivé.

Výhodným způsobem aplikace pracího detergentu je použití rozptylovacího zařízení. Rozptylovací zařízení se naplní detergentním výrobkem a vloží se přímo do bubnu pračky spolu se znečištěným prádlem, před započetím pracího cyklu. Objem rozptylovacího zařízení je dostatečný pro zvolené množství prášku, jak se obvykle při praní používá.

Po uzavření bubnu s prádlem a rozptylovacím zařízením se zahájí prací cyklus. Buben začne periodicky rotovat. Desén rozptylovacího zařízení je volen tak, aby umožňovalo udržení přípravku v suchém stavu a postupně ho během praní uvolňovalo do prostředí.

Tomuto účelu slouží na rozptylovacím zařízením řada otvorů, kterými se prášek uvolňuje. Alternativně může být rozptylovací zařízení z materiálu, který je propustný pro kapalinu ale nikoliv pro suché prášky, takové zařízení uvolňuje vznikající roztok přípravku. Je výhodné, pokud na začátku cyklu dojde k uvolnění velkého množství přípravku a v bubnu vzniknou místa s dočasně vyšší koncentrací přípravku.

Výhodná rozptylovací zařízení jsou opakovaně použitelná tj. během praní i v suchém stavu je zachována jejich integrita. Zvláště výhodná rozptylovací zařízení jsou popsána v následujících patentech: GB-B-2 157 717, GB-B-2 157 178, EP-A-0288345 a EP-A-0288346. Článek Bland, J., uveřejněný v *Manufacturing Chemist*, listopad 1989, str. 41-46, též popisuje výhodná rozptylovací zařízení pro granulované prací přípravky, obvykle označované jako „granulette“. Jiné výhodné rozptylovací zařízení je popsáno v PCT přihlášce WO 94/11562.

Zvláště výhodná rozptylovací zařízení jsou popsána v EP přihlášce č. 0343069 a 0343070. Druhá z nich popisuje zařízení obsahující flexibilní pouzdro ve formě sáčku, na jehož konci je nosný kroužek definující velikost otvoru, kterým lze do sáčku vnést dostatečné množství přípravku na jednu várku praní. Prací roztok vtéká otvorem do sáčku, rozpouští produkt a roztok vytéká do prostředí pračky. Nosný kroužek je vybaven maskovacím zařízením, které zaručuje neprůchodnost zvlhčeného nerozpuštěného produktu. Takovéto zařízení obvykle obsahuje radiálně uspořádané příčky zasahující od centrálního

výčnělku paprskovitého kola, nebo analogickou strukturu, v níž jsou příčky uspořádány helikálně.

Alternativně může být rozptylovací zařízení flexibilní kontejner, např. sáček nebo váček. Sáček má vláknitou strukturu potaženou ochranným materiálem, který nepropouští vodu, aby udržel obsah, jak je uvedeno v EP přihlášce 0018678. Alternativně může být sáček vyroben z vodonerozpustného syntetického polymeru a obsahovat na okrajích těsnění nebo uzávěr, který se vlivem vodného prostředí otevře nebo praskne, jak je uvedeno v EP přihlášce 0011500, 0011501, 0011502 a 0011968. Vhodným příkladem uzávěru otevíraného vlivem vodného prostředí je vodorozpustná adhezivní vrstva přidržující vodonerozpustný polymerní film jako polyethylen či polypropylen na okraji váčku.

Způsoby strojového mytí nádobí

Pro použití předkládaných přípravků jsou vhodné všechny známé způsoby strojového mytí nádobí.

Výhodný postup zahrnuje mytí znečištěného nádobí jako je porcelán, sklo, duté nádobí, stříbro a přístroje, směsí uvedených položek působením vodného roztoku či disperze účinného množství přípravku na strojivé mytí nádobí předkládaného vynálezu. Účinným množstvím pro strojové mytí nádobí se rozumí 8 až 60 g přípravku rozpuštěného či dispergovaného v 3 až 10 l kapaliny, pro běžné postupy a typy myček nádobí.

Adjustace přípravků

Komerčně vyráběné bělicí přípravky se balí do libovolných vhodných obalových materiálů, jako jsou obaly z papíru, lepenky, plastů a vhodných laminátů. Výhodný obal je popsán v EP přihlášce 94921505.7.

Oplachovací přípravky a postupy

Předkládaný vynález rovněž zahrnuje přípravky na oplachování nádobí při strojovém mytí, tyto přípravky bývají označovány jako „oplachovací prostředky“. Při tvorbě prostředků na oplachování v duchu předkládaného vynálezu není nutné začleňovat zdroje peroxidu vodíku (i když nízké hladiny jsou provozně výhodné).

Případná přítomnost zdroje peroxidu v oplachovacím prostředku může být výhodná, pokud se významnější množství detergentu přenáší z mycího cyklu do oplachovacího. Pokud tedy přípravek ADD obsahuje zdroj peroxidu vodíku, může být tento zdroj rovněž přenesen do oplachovacího cyklu. Poskytovaná katalytická aktivita je tedy účinná v tomto přeneseném materiálu z mycího cyklu.

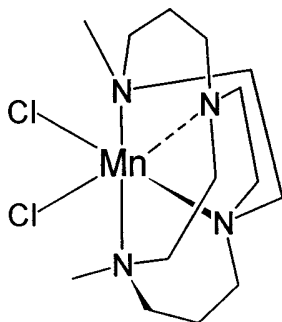
Předkládaný vynález tedy dále zahrnuje prostředky na oplach nádobí obsahující (a) katalyticky účinné množství předkládaného katalyzátoru a (b) přídavné detergentní materiály na strojové mytí nádobí. Výhodné prostředky ještě obsahují nízkopěnicí neiontovou povrchově aktivní látku. Tyto prostředky jsou výhodně v kapalně nebo pevné formě.

Předkládaný vynález také zahrnuje postupy mytí stolního nádobí v domácích myčkách, které zahrnují mytí znečištěného stolního nádobí v mycím cyklu v myčce působením vodné alkalické lázně obsahující zdroj peroxidu vodíku a oplachování umytého nádobí v oplachovacím cyklu vodou lázni obsahující zde popsany katalyzátor.

Příklady provedení vynálezu

Příklady syntéz

Příklad 1 - Syntéza $[\text{Mn}(\text{Bcyklam})\text{Cl}_2]$



(a) Postup I

„Bcyklam“ 5,12-dimethyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyclo[6.6.2]hexadecan se připravuje syntetickým postupem dle Weisman *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, (1990), 112, 8604. Bcyklam (1,00 g; 3,93 mmol) se rozpustí v suchém CH_3CN (35 ml, destilovaný z CaH_2). Roztok se evakuuje při 2 kPa až k počátku varu CH_3CN . Nádoba se pak naplní Ar do atmosférického tlaku. Tento degazovací postup se opakuje čtyřikrát. K roztoku se pod Ar přidá $\text{Mn}(\text{pyridin})_2\text{Cl}_2$ (1,12 g; 3,93 mmol) syntetizovaný podle Witteveen *et al.*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, (1974) 36, 1535. Zamlžený reakční roztok pomalu tmavne. Po míchání přes noc při laboratorní teplotě je reakční směs tmavá a obsahuje suspenzi jemných částic. Reakční směs se prefiltruje přes filtr 0,2 μm . Filtrát má světle žlutohnědou barvu. Filtrát se odpaří na rotační vakuové odparce. Po celonočním sušení při 7 Pa při laboratorní teplotě se získá 1,35 g (90 % hmotn.) téměř bílého produktu.

Elementární analýza: pro $[\text{Mn}(\text{Bcyklam})\text{Cl}_2]$; $\text{MnC}_{14}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Cl}_2$ (m.h. 380,26) vypočteno: 14,45 % Mn; 44,22 % C; 7,95 % H a nalezeno 14,98 % Mn; 44,48 % C; 7,86 % H.

Iont Spray hmotnostní spektrum obsahuje jeden hlavní pík při 354 h.j. odpovídající iontu $[\text{Mn}(\text{Bcyklam})(\text{mravenčan})]^+$.

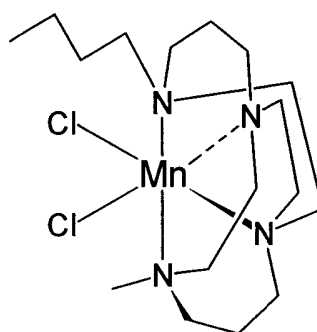
(b) Postup II

Čerstvě destilovaný Bcyklam (25,00 g; 0,0984 mol) připravený syntetickým postupem dle Weisman *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, (1990), 112, 8604, se rozpustí v suchém CH_3CN (900 ml, destilovaný z CaH_2). Roztok se evakuuje při 2 kPa až k počátku varu CH_3CN . Nádoba se pak naplní Ar do atmosférického tlaku. Tento degazovací postup se opakuje čtyřikrát. K roztoku se pod Ar přidá MnCl_2 (11,25 g; 0,0984 mol). Zamlžený reakční roztok okamžitě ztmavne. Po míchání 4 h a zahřívání k varu pod zpětným chladičem je reakční směs tmavě hnědá a obsahuje suspenzi jemných částic. Reakční směs se přefiltruje přes filtr 0,2 μm v suchých podmínkách. Filtrát má světle žlutohnědou barvu. Filtrát se odpaří na rotační vakuové odparce. Výsledný žlutohnědý odparek se suší přes noc při 0,05 mm Hg při laboratorní teplotě. Odparek se suspenduje v toluenu (100 ml) a zahřívá k varu pod zpětným chladičem. Toluén se odlije a postup se opakuje s dalším toluénem (100 ml). Zbytek toluenu se odpaří na rotační vakuové odparce. Po celonočním sušení při 7 Pa Hg při laboratorní teplotě se získá 31,75 g (93,5 % hmotn.) světle modrého produktu.

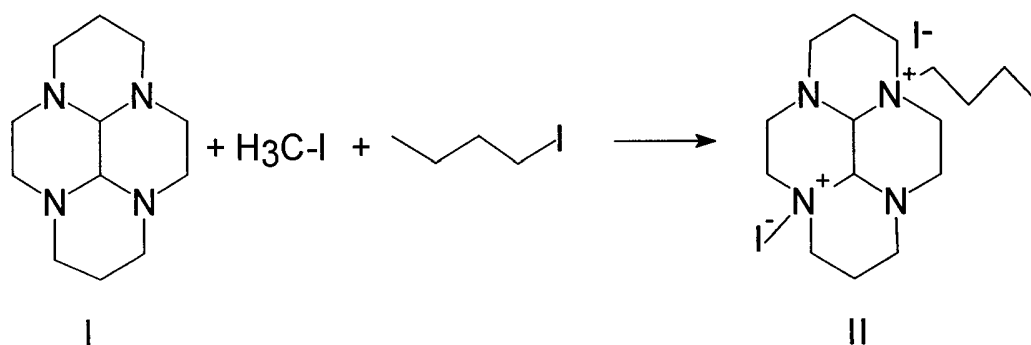
Elementární analýza: pro $[\text{Mn}(\text{Bcyklam})\text{Cl}_2]$; $\text{MnC}_{14}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Cl}_2$ (m.h. 380,26) vypočteno: 14,45 % Mn; 44,22 % C; 7,95 % H; 14,73 % N; 18,65 % Cl a nalezeno 14,69 % Mn; 44,69 % C; 7,99 % H; 14,78 % N; 18,90 % Cl (Karl Fischer voda, 0,68 %).

Iont Spray hmotnostní spektrum obsahuje jeden hlavní pík při 354 h.j. odpovídající iontu $[\text{Mn}(\text{Bcyklam})(\text{mravenčan})]^+$.

Příklad 2 - Syntéza $[\text{Mn}(\text{C}_4\text{-Bcyklam})\text{Cl}_2]$, kde $\text{C}_4\text{-Bcyklam}$ je 5-n-butyl-12-methyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyklo[6.6.2]hexadekan



(a) Syntéza $\text{C}_4\text{-Bcykamu}$



Tetracyklický adukt I se připraví postupem dle Yamamoto H., Maruoka K., *J. Amer. Chem. Soc.*, (1981), 103, 4194. I (3,00 g; 13,5

mmol) se rozpustí v suchém CH_3CN (50 ml, destilovaný z CaH_2). 1-Jodbutan (24,84 g; 135 mmol) se přidá pod Ar k míchanému roztoku. Reakční směs se míchá 5 dní při laboratorní teplotě. K míchanému roztoku se přidá 4-jodbutan (12,42 g; 67,5 mmol) a roztok se míchá dalších 5 dní při laboratorní teplotě. Za těchto podmínek dojde k plné mono-alkylaci 1-jodbutanem dle C^{13} -NMR. Dále se přidá methyljodid (26,5 g; 187 mmol) a roztok se míchá dalších 5 dní při laboratorní teplotě. Reakční směs je vakuově přefiltrována na papíru Whatman #4. Získá se 6,05 g (82 % hmotn.) sloučeniny II jako bílé pevné látky.

^{13}C -NMR (CDCl_3): 16,3; 21,3; 21,6; 22,5; 25,8; 49,2; 49,4; 50,1; 51,4; 52,6; 53,9; 54,1; 62,3; 63,5; 67,9; 79,1; 79,2 ppm.

Electro Spray hmotnostní spektrum ($\text{MH}^+/2$: 147).

Sloučenina II (6,00 g; 11,0 mmol) se rozpustí v 95% ethanolu (500 ml). K roztoku se přidá borohydrid sodný (11,0 g; 290 mmol) a reakční směs se mléčně bíle zabarví. Reakční směs se dále míchá 3 dny v Ar atmosféře. Poté se k reakční směsi opatrně přikapá koncentrovaná kyselina chlorovodíková (100 ml) během 1 h. Reakční směs se odpaří do sucha na rotační vakuové odparce. Odparek se rozpustí v 1N hydroxidu sodném (500 ml) a roztok extrahuje toluenem (2 x 150 ml). Toluénové frakce se spojí a vysuší síranem sodným. Síran sodný se odfiltruje, toluen odpaří na rotační vakuové odparce do sucha. Výsledný olej se suší při laboratorní teplotě ve vakuu (7 Pa) přes noc. Získá se 2,95 g (90 % hmotn.) bezbarvého oleje. Tento olej (2,10 g) je předestilován na destilační aparatuře s krátkou dráhou (stálá teplota destilace 115°C při 7 Pa) s výtěžkem 2,00 g.

^{13}C -NMR (CDCl_3): 14,0; 20,6; 27,2; 27,7; 30,5; 32,5; 51,2; 51,4; 54,1; 54,7; 55,1; 55,8; 56,1; 56,5; 57,9; 58,0; 59,9 ppm.

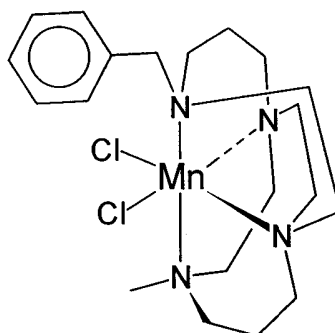
Hmotnostní spektrum (MH^+ : 297).

(b) Syntéza $[\text{Mn}(\text{C}_4\text{-Bcyklam})\text{Cl}_2]$

$\text{C}_4\text{-Bcyklam}$ (2,00 g; 6,76 mmol) se suspenduje v suchém CH_3CN (75 ml; destilován z CaH_2). Roztok se evakuuje při 2 kPa až k počátku varu CH_3CN . Nádoba se pak naplní Ar do atmosférického tlaku. Tento degazovací postup se opakuje čtyřikrát. K roztoku se pod Ar přidá MnCl_2 (0,81 g; 6,43 mmol). Zamlžený reakční roztok okamžitě ztmavne. Po míchání 4 h a zahřívání k varu pod zpětným chladičem je reakční směs tmavě hnědá a obsahuje suspenzi jemných částic. Reakční směs se přefiltruje přes filtr 0,2 μm v suchých podmínkách. Filtrát má světle žlutohnědou barvu. Filtrát se odpaří na rotační vakuové odparce. Výsledný bílý odparek se suspenduje v toluenu (50 ml) a zahřívá k varu pod zpětným chladičem. Toluén se odlije a postup se opakuje s dalším toluénem (100 ml). Zbytek toluenu se odpaří na rotační vakuové odparce. Po celonočním sušení při 7 Pa při laboratorní teplotě se získá 2,4 g (88 % hmotn.) světle modrého produktu.

Iont Spray hmotnostní spektrum obsahuje jeden hlavní pík při 396 h.j. odpovídající iontu $[\text{Mn}(\text{C}_4\text{-Bcyklam})(\text{mravenčan})]^+$.

Příklad 3 - Syntéza $[\text{Mn}(\text{Bz-Bcyklam})\text{Cl}_2]$, kde Bz-Bcyklam je 5-benzyl-12-methyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyklo[6.6.2]hexadekan



(a) Syntéza Bz-Bcyklamu

Tento ligand je syntetizován analogickým postupem jako ligand C₄-Bcyklam v příkladu 2(a), pouze místo 1-jodbutanu je použit benzylbromid.

¹³C-NMR (CDCl₃): 27,6; 28,4; 43,0; 52,1; 52,2; 54,4; 55,6; 56,4; 56,5; 56,9; 57,3; 57,8; 60,2; 60,3; 126,7; 128,0; 129,1; 141,0 ppm.

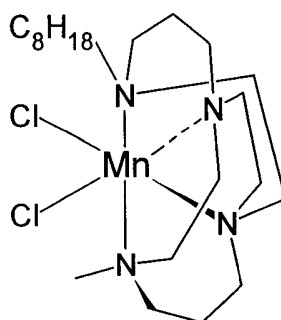
Hmotnostní spektrum (MH⁺: 331).

(b) Syntéza [Mn(Bz-Bcyklam)Cl]₂

Tento komplex je syntetizován analogickým postupem jako [Mn(C₄-Bcyklam)Cl]₂ v příkladu 2(b), pouze místo C₄-Bcyklamu je použit Bz-Bcyklam.

Iont Spray hmotnostní spektrum obsahuje jeden hlavní pík při 430 h.j. odpovídající iontu [Mn(Bz-Bcyklam)(mravenčan)]⁺.

Příklad 4 - Syntéza [Mn(C₈-Bcyklam)Cl]₂, kde C₈-Bcyklam je 5-n-oktyl-12-methyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyklo[6.6.2]hexadekan



(a) Syntéza C₈-Bcyklamu

Tento ligand je syntetizován analogickým postupem jako ligand C₄-Bcyklam v příkladu 2(a), pouze místo 1-jodbutanu je použit 1-jodoktan.

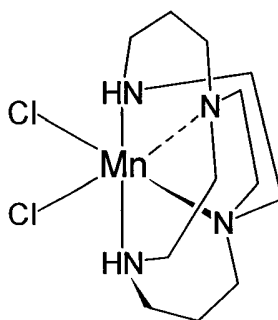
Hmotnostní spektrum (MH⁺: 353).

(b) Syntéza [Mn(C₈-Bcyklam)Cl₂]

Tento komplex je syntetizován analogickým postupem jako [Mn(C₄-Bcyklam)Cl₂] v příkladu 2(b), pouze místo C₄-Bcyklamu je použit C₈-Bcyklam.

Iont Spray hmotnostní spektrum obsahuje jeden hlavní pík při 452 h.j. odpovídající iontu [Mn(C₈-Bcyklam)(mravenčan)]⁺.

Příklad 5 - Syntéza [Mn(H₂-Bcyklam)Cl₂], kde H₂-Bcyklam je 1,5,8,12-tetraaza-bicyklo[6.6.2]hexadekan



H₂-Bcyklam je syntetizován analogickým postupem jako C₄-Bcyklam v příkladu 2(a), pouze místo 1-jodbutanu a methyljodidu je použit benzylbromid. Benzylové skupiny jsou odstraněny katalytickou

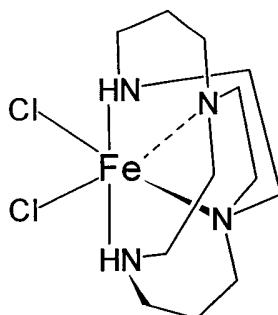
hydrogenací. Čili meziprodukt 5,12-dibenzyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyklo[6.6.2]hexadekan a 10% Pd/C se rozpustí v 85% kyselině octové. Tento roztok se míchá 3 dny při laboratorní teplotě ve vodíkové atmosféře (101 kPa). Reakční směs se přefiltruje ve vakuu přes filtr 0,2 μm a filtrát odpaří na rotační vakuové odparce. Produkt se získá jako bezbarvý olej s výtěžkem 90 % hmotn.

Mn komplex je syntetizován analogickým postupem jako $[\text{Mn}(\text{Bcyklam})\text{Cl}_2]$ v příkladu 1(b), pouze místo Bcyklamu je použit $\text{H}_2\text{-Bcyklam}$.

Elementární analýza: pro $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{-Bcyklam})\text{Cl}_2]$; $\text{MnC}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{Cl}_2$ (m.h. 352,2) vypočteno: 40,92 % C; 7,44 % H; 15,91 % N a nalezeno 41,00 % C; 7,60 % H; 15,80 % N.

FAB+ hmotnostní spektrum obsahuje jeden hlavní pík při 317 h.j. odpovídající iontu $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{-BcyklamCl})]^+$ a minoritní pík při 352 h.j. odpovídající iontu $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{-BcyklamCl}_2)]^+$

Příklad 6 - Syntéza $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{-Bcyklam})\text{Cl}_2]$, kde $\text{H}_2\text{-Bcyklam}$ je 1,5,8,12-tetraaza-bicyklo[6.6.2]hexadekan



Fe komplex se syntetizuje analogickým postupem jako $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{-Bcyklam})\text{Cl}_2]$ v příkladu 5, pouze místo MnCl_2 je použit FeCl_2 .

Elementární analýza: pro $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{-Bcyklam})\text{Cl}_2]$; $\text{FeC}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{Cl}_2$ (m.h. 356,1) vypočteno: 40,82 % C; 7,42 % H; 15,87 % N a nalezeno 39,29 % C; 7,49 % H; 15,00 % N.

FAB+ hmotnostní spektrum obsahuje jeden hlavní pík při 318 h.j. odpovídající iontu $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{-BcyklamCl})]^+$ a minoritní pík při 353 h.j. odpovídající iontu $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{-BcyklamCl}_2)]^+$.

Příklad 7 – Syntéza komplexů

Chlor-20-methyl-1,9,20,24,25-pentaaza-tetracyklo-[7.7.7.1^{3,7}.1^{11,15}.]-pentacosa-3,5,7(24),11,13,15(25)-hexaen Mangan(II) hexafluorofosfát, 7(b)

Trifluormethansulfono-20-methyl-1,9,20,24,25-pentaaza-tetracyklo-[7.7.7.1^{3,7}.1^{11,15}.]-pentacosa-3,5,7(24),11,13,15(25)-hexaen Mangan(II) trifluormethansulfonát, 7(c) a

Thiokyanato-20-methyl-1,9,20,24,25-pentaaza-tetracyklo-[7.7.7.1^{3,7}.1^{11,15}.]-pentacosa-3,5,7(24),11,13,15(25)-hexaen Železo(II) thiokyanát, 7(d)

(a) Syntéza ligandu 20-methyl-1,9,20,24,25-pentaaza-tetracyklo-[7.7.7.1^{3,7}.1^{11,15}.]-pentacosa-3,5,7(24),11,13,15(25)-hexaen

Ligand 7-methyl-3,7,11,17-tetraaza-bicyklo[11.3.1¹⁷]heptadeka-1(17),13,15-trien se připraví dle literatury Balakrishnan *et al.*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 2965.

7-methyl-3,7,11,17-tetraaza-bicyklo[11.3.1¹⁷]heptadeka-1(17),13,15-trien (1,49 g; 6 mmol) a O,O'-bis(methansulfonát)-2,6-pyridin dimethanol (1,77g; 6 mmol) se odděleně rozpustí v acetonitrilu (60 ml). Pomocí pumpy využívající injekční stříkačku (při rychlosti 1,2 ml/h) se roztoky přidají k suspenzi bezvodého uhličitanu sodného (53 g;

0,5 mol) v acetonitrilu (1380 ml). Teplota reakční směsi se po celou dobu reakce, tj. 60 h, udržuje na 65°C.

Po ochlazení se rozpouštědlo odpaří za sníženého tlaku a zbytek rozpustí v 4M roztoku hydroxidu sodného (200 ml). Produkt se extrahuje benzenem (6 x 100 ml) a spojené organické frakce se suší síranem sodným. Po filtraci se rozpouštědlo odpaří za sníženého tlaku. Produkt se rozpustí ve směsi acetonitril/triethylamin (95:5) a nechá protéct sloupcem neutrálního oxidu hlinitého (2,5 x 12 cm). Po odstranění rozpouštědel se získá produkt jako bílá pevná látka s výtěžkem 0,93 g (44 % hmotn.).

Produkt lze dále purifikovat krystalizací ze směsi ethanol/diethylether při 0°C, přes noc za vzniku bílých krystalů.

Elementární analýza: pro $C_{21}H_{29}N_5$ (m.h. 356,1) vypočteno: 71,75 % C; 8,32 % H; 19,93 % N a nalezeno 71,41 % C; 8,00 % H; 20,00 % N.

Hmotnostní spektrum vykazuje očekávaný pík molekulového iontu $[C_{21}H_{30}N_5]^+$ při $m/z=352$.

^1H -NMR (400MHz, CD_3CN , δ ppm) 1,81 (m, 4H); 2,19 (s, 3H); 2,56 (t, 4H); 3,52 (t, 4H); 3,68 (AB, 4H); 4,13 (AB, 4H); 6,53 (d, 4H) a 7,07 (t, 2H).

^{13}C -NMR (75,6 MHz, CD_3CN , δ ppm): 24,05; 58,52; 60,95; 62,94; 121,5; 137,44 a 159,33.

Všechny komplexace kovů se provádějí v boxu s gumovými rukavicemi v inertní atmosféře, s použitím destilovaných a degazovaných rozpouštědel.

(b) Komplexace ligandu L_1 bis(pyridin)Mn(II) chloridem

Bis(pyridin)Mn(II) chlorid se syntetizuje podle postupu uvedeného v literatuře Witteveen *et al.*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, (1974) 36, 1535.

Ligand L_1 (1,24 g, 3,5 mmol), triethylamin (0,35 g, 3,5 mmol) a hexafluorofosforečnan sodný (0,588 g; 3,5 mmol) se rozpustí v pyridinu

(12 ml). K roztoku se přidá bis(pyridin)Mn(II) chlorid a reakční směs se míchá přes noc. Poté se směs prefiltruje, pevný zbytek promyje acetonitrilem až do úplného odbarvení promývacího roztoku, organické frakce se spojí a odpaří za sníženého tlaku do sucha. Odparek se rozpustí v minimálním množství acetonitrilu a nechá samovolně odpařovat přes noc ke krystalizaci za vzniku světle červených krystalů. Výtěžek 0,8 g (39 % hmotn.)

Elementární analýza: pro $\text{Fe}_1\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_7\text{S}_2$ vypočteno: 52,76 % C; 5,52 % H; 18,74 % N a nalezeno 52,96 % C; 5,53 % H; 18,55 % N.

Hmotnostní spektrum vykazuje očekávaný pík molekulového iontu $[\text{Fe}_1\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{N}_6\text{S}_1]^+$ při $m/z=465$.

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CD_3CN , δ ppm) 1,70 (AB, 2H); 2,0 (AB, 2H); 2,24 (s, 3H); 2,39 (m, 2H); 2,70 (m, 4H); 3,68 (m, 4H); 3,95 (m, 4H); 4,2 (AB, 2H); 7,09 (d, 2H); 7,19 (d, 2H); 7,52 (t, 1H); 7,61 (d, 1H).

ÍČ spektrum (KBr): 1608 cm^{-1} (pyridin), velké píky při 2099 a 2037 cm^{-1} (SCN^-).

Příklady složení přípravků:

Zkratky používané v příkladech:

LAS : Lineární C_{12} alkylbenzensulfonát sodný

C45AS : C_{14-15} lineární alkylsulfát sodný

CxyEzS : C_{1x-1y} rozvětvený alkylsulfát sodný kondenzovaný se z moly ethylenoxidu

CxyEz : rozvětvený primární C_{1x-1y} alkohol kondenzovaný s průměrně z moly ethylenoxidu

QAS : $\text{R}_2.\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$, kde R_2 je C_{12-14}

TFAA: C_{16-18} alkyl N-methyl glukamid

- STPP : Tripolyfosfát sodný bezvodý
- Zeolit A : Hydratovaný hlinitokřemičitan sodný sumárního vzorce $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$, o primární velikosti částic v rozmezí 0,1 až 10 μm
- NaSKS-6 : Krystalický vrstevnatý křemičitan sumárního vzorce $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
- Uhličitan : Bezvodý uhličitan sodný o velikosti částic v rozmezí 200 až 900 μm
- Hydrogenuhlíčan : Bezvodý hydrogenuhlíčan sodný o velikosti částic v rozmezí 400 až 1200 μm
- Křemičitan : Amorfni křemičitan sodný ($\text{Si}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O} = 2,0:1$)
- Síran sodný : Síran sodný bezvodý
- Citrát : Citrát trisodný dihydrát o aktivitě 86,4 %, o velikosti částic v rozmezí 425 až 850 μm
- MA/AA : Kopolymer maleinové a akrylové kyseliny (1:4) o průměrné molekulové hmotnosti 70 000 h.j.
- CMC : Karboxymethylcelulóza sodná
- Proteáza : Proteolytický enzym o aktivitě 4 KNPU/g, dostupný u NOVO Industries A/S pod obchodním názvem Savináza
- Celuláza : Celulolytický enzym o aktivitě 1000 CEVU/g, dostupný u NOVO Industries A/S pod obchodním názvem Carezyme
- Amyláza : Amylolytický enzym o aktivitě 120 KNPU/g, dostupný u NOVO Industries A/S pod obchodním názvem Termamyl 60T
- Lipáza : Lipolytický enzym o aktivitě 100 KLU/g, dostupný u NOVO Industries A/S pod obchodním názvem Lipoláza
- PB4 : Peroxyboritan sodný tetrahydrát sumárního vzorce $\text{NaBO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$

PB1 : Peroxyboritan sodný bezvodý s bělicími účinky sumárního vzorce $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$

Peroxyuhličitan : Peroxyuhličitan sodný sumárního vzorce $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$

NaDDC: Dichlorisokyanourát sodný

NOBS : Nonanoyloxybenzen sulfonát sodný

TAED : Tetraacetylethylendiamin

DTPMP : Diethylen triamin penta(methylenfosfonát), dostupný u Monstanto pod obchodním názvem Dequest 2060

Fotoaktivované bělidlo : Sulfonylovaný ftalokyanid zinečnatý enkapsulovaný v rozpustném dextrinovém polymeru s bělicími účinky

Zjasňovač 1 : 4,4'-bis(2-sulfostyryl)bifenyl disodný

Zjasňovač 2 : 4,4'-bis(4-anilino-6-morfolino-1,3,5-triazinyl)amino)stilben-2,2'-disulfonát

HEDP : 1,1-hydroxyethan difosfonová kyselina

SRP 1 : Koncově kapované sulfobenzoylové estery s oxyethylenoxy a teraftaloylovou kostrou

Křemíkaté protipěnové činidlo: směs polydimethylsiloxanu ovlivňujícího pěnovost a siloxan-oxyalkylen kopolymeru jako disperzního činidla v poměru 10:1 až 100:1

DTPA: Diethylen triamin pentaoctová kyselina

V následujících příkladech jsou hmotnostní údaje uváděny v % hmotn. vzhledem k celkové hmotnosti přípravku. Následující příklady mají pouze ilustrativní význam, v žádném směru nevymezují rozsah vynálezu. Všechny díly, procenta a poměry jsou hmotnostní, pokud není uvedeno jinak.

Příklad 1

Složení pracích detergentních přípravků A až F:

	A	B	C	D	E	E	F
Katalyzátor bělidla na bázi přechodného kovu (1)	0,1	0,5	1,0	2,0	10,0	2,0	1,0
Detergent (2)	5000	4000	1000	6000	5000	500	600
Primární oxidační složka (3)	1200	500	200	1200	1200	50	30
TAED (4)	200	100	0	300	200	0	0
C ₈₋₁₈ aktivátor bělidla (5)	0	300	100	50	100	20	30
Chelatátor (6)	10	30	5	10	10	0	3

kde množství jsou udávána v hmotnostních dílech, např. kg nebo ppm.

- (1) katalyzátor připravený podle kterékoliv výše uvedených syntéz, např. podle příkladu syntézy 1;
- (2) komerční detergentní granule, např. TIDE nebo ARIEL neobsahující katalyzátor bělidla na bázi přechodného kovu; nebo jiný konvenční práškový detergent, např. obsahující uhličitán sodný a/nebo zeolit A nebo P;
- (3) peroxyboritan sodný monohydrát nebo tetrahydrát, nebo peroxyuhličitán sodný;
- (4) tetraacetylenethalendiamin nebo ekvivalentní polyacetylenethalendiamin, nap. nesymetrický derivát;
- (5) hydrofobní aktivátor bělidla obsahující uhlíkatý řetězec délky v naznačeném rozmezí, např. NOBS (C9) nebo aktivátor produkující perhydrolýzou NAPAA (C9);
- (6) komerční fosfonátová chelatátor, např. DTPA nebo látka z řady DEQUEST, nebo S,S-ethylenediamindisukcinát disodný.

Přípravky lze používat pro praní v domácích pračkách amerického, evropského a japonského typu, při tvrdosti vody v rozmezí 0-20 gpg

(grains per US gallon) a teplotách od chladné vody (teplota okolí) k 90°C, typičtěji v rozmezí laboratorní teploty až 60°C. Tabelované množství údaje lze číst v libovolných vhodných hmotnostních jednotkách, např. v kilogramech, pro účely výroby, nebo jedno praní v ppm vzhledem k pracímu roztoku. Hodnota pH se obvykle udržuje v rozmezí 8 až 10, podle použití výrobku a stupni znečištění. Vynikajících výsledků se dosahuje u různě znečištěných substrátů (devět opakování na skvrnu), jako jsou trička znečištěná trávou, čajem, vínem, grapefruitovou šťávou, masovou omáčkou, beta-karotenem nebo mrkví. Hodnocení byla prováděna pěti poučenými odborníky, skupinou 60 uživatelů nebo pomocí přístrojů, např. spektrometrem.

Příklad 2

Složení pracích detergentních přípravků G až M:

Složka	G	H	I	J	K	L	M
Mn(Bcyklam)Cl ₂	0,05	0,02	0,005	0,1	0,05	0,001	2,0
PB4	10,0	9,0	9,0	-	8,0	12,0	12,0
PB1	10,0	-	-	1,0	-	-	-
Peroxyuhličitan Na	-	-	1,0	10,0	4,0	-	-
TAED	-	1,5	2,0	5,0	1,0	1,5	1,5
NOBS	5,0	0,0	0,0	0,5	0,1	-	-
DETPMP	-	0,3	0,3	0,1	0,2	0,5	0,5
HEDP	0,5	0,3	0,3	0,3	0,1	0,3	0,3
DTPA	0,5	-	-	0,1	-	-	-
C ₁₁₋₁₃ LAS	20,0	8,0	7,0	8,0	-	8,0	12,0
C25E3 nebo C23E7	2,0	3,0	4,0	3,0	7,0	3,0	3,0
QAS	-	-	-	-	-	1,0	2,0
STPP	-	-	-	-	-	-	30,0
Zeolit A	20,0	-	25,0	19,0	18,0	10,0	-
Uhličitan Na	20,0	20,0	13,0	30,0	25,0	27,0	10,0
Křemičitan, 1-3 r.	-	1,5	2,0	3,0	3,0	3,0	5,0

Proteáza	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	-	-
Amyláza	-	0,1	0,1	-	0,1	0,1	-
Carezym	0,2	-	0,1	-	-	-	-
MA/AA nebo polyakrylát Na	5,0	0,5	0,3	0,3	0,3	0,3	0,1
CMC	-	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
sulfonylovaný Zn nebo ftalocyanin Si	-	15	-	20	-	10	5
		ppm		ppm		ppm	ppm
Zjasňovač 1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Parfém	0,2	0,3	-	0,3	0,3	0,3	0,3
Křemíkaté protipěnové čínidlo	0,2	0,4	0,5	0,3	0,5	0,5	-
PEG	1,0	-	1,0	-	-	-	-
Vlhkost	7,0	6,0	5,0	8,0	7,0	7,0	9,0
Síran sodný a minority	100	100	100	100	100	100	100
do :	%	%	%	%	%	%	%
Hustota (g/l)	500	800	750	850	850	850	650

Přípravky lze použít pro praní prádla jako v předcházejících příkladech. Navíc, přípravky jako např. G, lze s výbornými výsledky použít pro namáčení a ruční praní.

Příklad 3

Mn(Bcyclam)Cl₂ v množství 0,001 až 5 % hmotn. se smíchá s bílým práškovým detergentem obsahujícím 10 % hmotn. peroxyboritanu sodného tetrahydrátu, 20 % hmotn. zeolitu A, 20 % hmotn. povrchově aktivního aglomerátu a směs se doplní síranem sodným a vodou. Výrobek byl hodnocen hlediska estetického vzhledu a účinnosti několika skupinami uživatelů a srovnáván s přípravkem obsahujícím stejný detergentní prášek, do něhož byl přimíchán jiný katalyzátor nepařící do předkládaného vynálezu. Nový výrobek obsahující Mn(Bcyclam)Cl₂ byl řadou uživatelů v testu preferován. Nový výrobek obsahující

Mn(Bcyklam)Cl₂ přináší tedy řadu výhod, jak esteticky tak funkčně zlepšeným bělením.

Příklad 4

Mn(Bcyklam)Cl₂ v množství 0,001 až 5 % hmotn. byl smíchán s modře skvrnitým bílým detergentním práškem. Výrobek byl hodnocen hlediska estetického vzhledu a účinnosti několika skupinami uživatelů a srovnáván s přípravkem obsahujícím stejný detergentní prášek, do něhož byl přimíchán jiný katalyzátor nepatřící do předkládaného vynálezu. Nový výrobek obsahující Mn(Bcyklam)Cl₂ byl řadou uživatelů v testu preferován.

Příklad 5

Složení pracích detergentních přípravků N až T:

Složka	N	O	P	Q	R	S	T
Mn(Bcyklam)Cl ₂	0,01	0,02	0,005	0,1	0,05	0,001	2,0
PB4	5,0	9,0	9,0	-	8,0	12,0	12,0
PB1	-	-	-	1,0	-	-	-
Peroxyuhličitan Na	-	-	1,0	10,0	4,0	-	-
TAED	-	1,5	2,0	5,0	1,0	1,5	1,5
NOBS	4,0	0,0	0,0	0,5	0,1	-	-
DETPMP	-	0,3	0,3	0,1	0,2	0,5	0,5
HEDP	-	0,3	0,3	0,3	0,1	0,3	0,3
DTPA	0,3	-	-	0,1	-	-	-
C ₁₁₋₁₃ LAS	5,0	8,0	7,0	8,0	-	8,0	12,0
C25E3 nebo C23E7	3,2	3,0	4,0	3,0	7,0	3,0	3,0
QAS	-	-	-	-	-	1,0	2,0
STPP	-	-	-	-	-	-	30,0
Zeolit A	10,0	-	15,0	19,0	18,0	10,0	-

Uhličitan Na	6,0	10,0	20,0	30,0	25,0	27,0	10,0
Křemičitan, 1-3 r.	7,0	1,5	2,0	3,0	3,0	3,0	5,0
Na-SKS-6	-	5,0	10,0	-	-	-	-
Proteáza	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	-
Amyláza	0,1	0,1	0,1	-	0,1	0,1	-
Lipáza	0,1	-	0,1	-	-	-	-
MA/AA nebo polyakrylát Na	0,8	0,5	0,3	0,3	0,3	0,3	1,0
CMC	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Montmorillonit Ca	-	-	-	5,0	-	-	-
Polymer uvolňující nečistoty	0,2	-	0,5	0,2	1,0	-	-
Zjasňovač 1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Parfém	0,2	0,3	-	0,3	0,3	0,3	0,3
Křemíkaté protipěnění čínidlo	0,2	0,4	0,5	0,3	0,5	0,5	-
Vlhkost	7,0	6,0	5,0	8,0	7,0	7,0	9,0
Síran sodný a minority	100	100	100	100	100	100	100
do :	%	%	%	%	%	%	%
Hustota (g/l)	500	800	750	850	850	850	650

Přípravky jsou určeny pro praní prádla, jako ve výše uvedených příkladech.

Příklad 6

Složení následujících detergentních přípravků podle předkládaného vynálezu

Složka	U	V	W	X
Katalyzátor bělidla	0,02	0,05	0,1	1,0
PB1	6,0	2,0	5,0	3,0

NOBS	2,0	1,0	-	-
LAS	15,0	14,0	14,0	18,0
C45AS	2,7	1,0	3,0	6,0
TFAA	-	1,0	-	-
C25E5/C45/E7	-	2,0	-	0,5
C45E3S	-	2,5	-	-
Zeolit A	30,0	18,0	30,0	22,0
Křemičitan	9,0	5,0	10,0	8,0
Uhličitan	13,0	7,5	-	5,0
Hydrogenuhličitan	-	7,5	-	-
DTPMP	0,7	1,0	-	-
SRP 1	0,3	0,2	-	0,1
MA/AA	2,0	1,5	2,0	1,0
CMC	0,8	0,4	0,4	0,2
Proteáza	0,8	1,0	0,5	0,5
Amyláza	0,8	0,4	-	0,25
Lipáza	0,2	0,1	0,2	0,1
Celuláza	0,1	0,05	-	-
Zjasňovač 1	0,2	0,2	0,08	0,2
Polyethylenoxid	-	0,2	-	0,2
5 000 000 h.j.				
Bentonitový jíl	-	-	-	10,0
Zbytek (vlhkost a různé)	do 100 %	do 100 %	do 100 %	do 100 %

Mn(Bcyklam)Cl₂ podle příkladu syntézy 1 nebo příkladů syntéz 2 až 7.

Příklad 7

Složení vysoce koncentrovaných detergentních přípravků podle předkládaného vynálezu:

	Složka	Y	Z
Aglomerovat	C45AS	11,0	14,0
	LAS	3,0	3,0
	Zeolit A	15,0	10,0
	Uhličitan	4,0	8,0
	MA/AA	4,0	2,0
	CMC	0,5	0,5
	DTPMP	0,4	0,4
Rozprašovat	C25E5	5,0	5,0
	Parfém	0,5	0,5
Přidat za sucha	LAS	6,0	3,0
	HEDP	0,5	0,3
	SKS-1	13,0	6,0
	Citrát	3,0	1,0
	TAED	5,0	7,0
	Peroxyuhličitan	20,0	20,0
	Katalyzátor bělidla*	0,5	0,1
	SRP 1	0,3	0,3
	Proteáza	1,4	1,4
	Lipáza	0,4	0,4
	Celuláza	0,6	0,6
	Amyláza	0,6	0,6
	Křemíkatá protipěnová sloučenina	5,0	5,0
	Zjasňovač 1	0,2	0,2
	Zjasňovač 2	0,2	-
	Zbytek	do 100	do 100
	(vlhkost a různé)	%	%
	Hustota (g/l)	850	850

Mn(Bcyklam)Cl₂ podle příkladu syntézy 1; přínos byl pozorován i při použití katalyzátoru připraveného podle příkladů syntéz 2 až 7.

Příklad 8

Příklad složení nevodného kapalného pracího detergentu obsahujícího bělidlo.

Složka	% hmotnostní	rozmezí (% hmotn.)
Kapalná fáze		
C ₁₂ lineární alkylbenzensulfonát Na (LAS)	25,3	18-35
C ₁₂₋₁₄ EO5 alkohol etoxylát	13,6	10-20
Hexylenglykol	27,3	20-30
Parfém	0,4	0-1,0
Pevné složky		
Proteáza	0,4	0-1,0
Citrát sodný bezvodý	4,3	3-6
Katalyzátor bělidla*	-	-
Peroxyboritan sodný	3,4	2-7
Nonanoyloxybenzensulfonát sodný (NOBS)	8,0	2-12
Uhličitan sodný	13,9	5-20
Diethyltiraminpentaoctová kys. (DTPA)	0,9	0-1,5
Zjasňovač	0,4	0-0,6
Látka potlačující pěnovost	0,1	0-0,3
Minoritní složky	do 100 %	do 100 %

* Mn(Bcyklam)Cl₂ podle příkladu syntézy 1; přínos byl pozorován i při použití katalyzátoru připraveného podle příkladů syntéz 2 až 7.

Výsledný přípravek je vysokoúčinný stabilní bezvodý kapalný detergentní přípravek na praní, který výborně odstraňuje skvrny a nečistoty při normálním praní.

Příklad 9

Složení kapalného detergentu na ruční mytí nádobí

Složka	% hmotnostní	rozmezí (% hmotn.)
C ₁₂₋₁₃ alkylsulfát amonný	7,0	2-35
C ₁₂₋₁₄ etoxy (1) sulfát	20,5	5-35
Alkyl (z kokosového oleje) aminoxid	2,6	2-5
Betain/Tetronic 704 ^{®**}	087-0,10	0-2 (směs)
Alkohol Etoxylát C ₈ E ₁₁	5,0	2-10
Xylensulfonát amonný	4,0	1-6
Ethanol	4,0	0-7
Citrát amonný	0,06	0-1,0
Chlorid hořečnatý	3,3	0-4,0
Chlorid vápenatý	2,5	0-4,0
Síran amonný	0,08	0-4,0
Katalyzátor bělidla *	0,1	0,005-5,0
Peroxid vodíku	200 ppm	10-300 ppm
Parfém	0,18	0-0,5
Proteáza Maxatase [®]	0,50	0-0,1
Voda a minoritní složky	do 100 %	do 100 %

* Mn(Bcyklam)Cl₂ podle příkladu syntézy 1; přínos byl pozorován i při použití katalyzátoru připraveného podle příkladů syntéz 2 až 7.

** (Kokosový alkyl)betain

Následující příklady ilustrují vynález z hlediska přípravků na strojové mytí nádobí obsahujících fosfáty

Příklad 10

Složka (% hmotnostní aktivního materiálu)	A	B
STPP (bezvodý) ¹	31	26
Uhličitan sodný	22	32
Křemičitan (2-poměr, hydrát)	9	7
Povrchově aktivní látka (neiontová, např. Plurafac, BASF)	3	1,5
Katalyzátor bělidla ²	0,01	0,1
Peroxyboritan sodný	12	10
TAED	--	1,5
Savináza [*]	--	0,2
Termamyl [*]		0,5
Síran	25	25
Parfém / minoritní složky	do 100 %	do 100 %

¹ Tripolyfosfát sodný

² Mn(Bcyklam)Cl₂ podle příkladu syntézy 1; přínos byl pozorován i při použití katalyzátoru připraveného podle příkladů syntéz 2 až 7.

^{*} parts prill

Příklad 11

V následujícím příkladu na přípravku strojového mytí nádobí je ilustrována kombinace katalyzátoru bělidla na bázi přechodného kovu podle příkladů syntéz 1 až 7, obsahujícího anorganickou peroxykyselinu, monoperoxysulfát sodný.

Složka (% hmotnostní aktivního materiálu)	A	B
STPP (bezvodý) ¹	31	26
Uhličitan sodný	22	32
OXONE monoperoxysíran	5	10

Povrchově aktivní látka (neiontová, např. Plurafac, BASF)	3	1,5
Katalyzátor bělidla ²	0,01	0,1
Peroxyboritan sodný	12	1
TAED	--	1,5
Savináza [*]	--	0,2
Termamyl [*]		0,5
Síran	25	25
Parfém / minoritní složky	do 100 %	do 100 %

¹ Tripolyfosfát sodný

^{*} parts prill

Příklad 12

V následujícím příkladu je ilustrováno použití pracího aditivního přípravku obsahujícího katalyzátor bělidla na bázi přechodného kovu, jako bosteru (posilovače) účinnosti bělení běžného bělicího detergentního přípravku.

Znáмым postupem se připraví konvenční efervescentní tableta pracího přípravku obsahující uhličitan sodný a hydrogenuhličitan sodný. Do tablety se přidá 10 % hmotn. katalyzátoru bělidla na bázi přechodného kovu dle příkladu syntézy 1.

Praní se provede podle příkladu 1, vyjma toho, že tablety a komerční detergent obsahující peroxyboritanové bělidlo se přidávají ve dvou krocích (jako dva zvláštní produkty) do praní. Kontrolní praní se provede pouze s konvenčním detergentem. Předkládaný aditivní přípravek významně zvýší účinnost bělení.

Příklad 13

V následujícím příkladu je ilustrováno použití pracího aditivního přípravku obsahujícího katalyzátor bělidla na bázi přechodného kovu, jako bosteru (posilovače) účinnosti bělení běžného bělicího

detergentního přípravku, který neobsahuje bělidlo, ale je smíšen s běžným komerčním chlorovým bělidlem.

Připraví se prášková forma aditivního pracího přípravku smícháním katalyzátoru podle příkladu syntézy 1 (9 % hmotn.), peroxyboritanu sodného monohydrátu, který je potažen boritanovým či křemičitanovým potahem (10 % hmotn.); tripolyfosfátu sodného (70 % hmotn.); uhličitanu sodného (9 % hmotn.) a PEG (2 %; rozprašovat).

Praní se provede podle příkladu 1, vyjma toho, že tablety a komerční detergent obsahující 5 % chlorového bělidla se přidají ve dvou krocích (jako dva zvláštní produkty) do praní. Kontrolní praní se provede pouze s konvenčním detergentem. Předkládaný aditivní přípravek významně zvýší účinnost bělení.

Příklad 14

Do konvenčního přípravku na namáčení a/nebo ruční praní se přidá katalyzátor bělidla na bázi přechodného kovu podle příkladu syntézy 1 (0,05 % hmotn.) a peroxyboritan sodný (10 % hmotn.).

Příklad 15

Do konvenčního přípravku na čištění zubních protéz se přidá katalyzátor bělidla na bázi přechodného kovu podle příkladu syntézy 1 (0,05 % hmotn.).

Příklad 16

Do konvenčního přípravku na čištění tvrdých povrchů obsahujícího abrazivní složky a dichlorisokyanurát sodný jako primární oxidans se přidá katalyzátor bělidla na bázi přechodného kovu podle příkladu syntézy 1 (0,05 % hmotn.).

Příklad 17

Katalyzátor bělidla na bázi přechodného kovu podle příkladu syntézy 1 se vnese do jedné komory dvoukomorové nádoby rozptylovacího zařízení na kapalné přípravky. Zředěný roztok stabilizované kyseliny peroxyoctové se dá do druhé komory zařízení. Nádoba se používá pro tvorbu směsi katalyzátoru a peroxykyseliny, přidávané jako aditivum do konvenčního přípravku na praní, který neobsahuje žádné jiné bělidlo.

Příklad 18

Katalyzátor bělidla na bázi přechodného kovu podle příkladu syntézy 1 se nechá adsorbovat na zeolit (X nebo Y) s velkými póry. Kombinovaný systém zeolit/katalyzátor se používá pro inhibici přenosu barev při jinak běžném praní.

Příklad 19

Katalyzátor bělidla na bázi přechodného kovu podle příkladu syntézy 1 lze použít při pH 8 v kombinaci s nízkopěnicí neiontovou povrchově aktivní látkou (Plurafac LF404), uhličitánem sodným a aniontovým povrchově aktivním disperzantem (polyakrylát sodný, 4000 h.j.) a kyselinou peroxyoctovou v čističi na sklo a plasty o nízkém pH. Čistič je vhodný pro instituce i domácnosti.

Příklad 20

Katalyzátor bělidla na bázi přechodného kovu podle příkladu syntézy 1 se jemně rozemele a vmíchá do gelového roubíkového přípravku obsahujícího stearat sodný, činidla adjustující pH, estetické složky a případně (výhodně) aktivátor bělidla s nízkým pH nebo předpřipravenou peroxykyselinu, např. m-chlorperoxybenzoovou. Roubík se vyrábí ve tvaru rtěnky a používá se pro předběžné nanesení na skvrny u košil. Roubík poskytuje výhodu lokální kontroly pH při bělení.

S jeho využitím lze efektivně odstranit skvrny od propisovací tužky ve dvou krocích: a) aplikace roubíkového přípravku na lokalizovanou skvrnu a b) praní substrátu v automatické pračce v peroxyboritanovém pracím přípravku.

Příklad 21

Výsledný přípravek má podobné účinky jako přípravek předcházejícího příkladu 20, s tím rozdílem, že pH kontrolu poskytuje kapalný nosič na bázi neiontové povrchově aktivní látky a hydrogenuhličitanu sodného, případně obsahující nadbytek makrocyclického ligandu jako organický pufr s terciárním dusíkem. Přípravek poskytuje lokální pH 8. Předem opracovaný povrch se poté ponoří do čistící lázně o vyšším pH (10 až 11), obsahující čistící povrchově aktivní látky a peroxid vodíku.

Příklad 22

Katalyzátor bělidla na bázi přechodného kovu podle příkladu syntézy 1 a prací přípravek příkladu 1 lze použít v potahované formě. Lze použít libovolný potahovací materiál kompatibilní s bělidlem, např. voskovitou neiontovou povrchově aktivní látku a/nebo parafinový vosk.

Příklad 23

Katalyzátor bělidla na bázi přechodného kovu podle příkladu syntézy 1 a prací přípravek příkladu 1 lze použít v potahované formě. Katalyzátor bělidla na bázi přechodného kovu se použije v nerekrystalované purifikované potahované formě. Purifikace zahrnuje extrakci toluenem a filtraci a je podrobně popsána v popisné části.

Příklad 24

Katalyzátor bělidla na bázi přechodného kovu podle příkladu syntézy 1 (0,2 % hmotn.) se jednoduše přimíchá do komerčního výrobku na namáčení, který obsahuje chlornan sodný nebo činidlo uvolňující nečistoty na bázi chlornanu sodného; nebo peroxyuhličitán sodný nebo ekvivalentní zdroj peroxidu vodíku. Zlepšený účinek na odstraňování špíny je demonstrován po celonočním namočení utěrek.

Příklad 25

Příklad ilustruje složení přípravku baleného po jedné dávce na praní, který obsahuje čistící složku, zdroj bělidla, katalyzátor bělidla na bázi přechodného kovu podle příkladu syntézy 1, ochranné polymery na tkaninu a kvalitní systém estetických složek zahrnující vícečetná barviva (včetně indikátorů bělení) a soubor parfémů/parfémových prekurzorů:

- A. Neiontová povrchově aktivní látka a barvivo A (kapalná nebo voskovitá fáze)
- B. Katalyzátor bělidla na bázi přechodného kovu podle příkladu syntézy 1, předem připravená směs s citrátem trisodným, jako ředidlem usnadňujícím míchání
- C. Parfém
- D. Zjasňovač
- E. Peroxyboritan sodný, monohydrát
- F. 2,2-Oxydisukcinát sodný + polyakrylát sodný a barvivo B
- G. NOBS / S,S-EDDS předem připravená směs 1:0,5 a barvivo C
- H. Enzymaticky hydrolyzovatelný prekurzor parfému (ester nebo acetál) (poskytující signál konce praní)
- I. Ochranný polymer na vlákna
- J. Enzym proteáza/amyláza

Množství použitých složek je proměnlivé, ale pokrývá hodnoty běžné pro japonské podmínky praní. Výrobek se používá v japonských automatických pračkách při teplotě okolí až 40°C ke spokojenosti uživatelů, dobře bělí, čistí a ošetřuje tkaniny. Výrobek lze výhodně předem rozpustit v teplé vodě před přidáním do pračky, pokud je to žádoucí.

Příklad 26

Složení kapalného změkčovačla na tkaniny

Složka (% hmotn.)	A	B	C	D	E	F
DEQA ¹	25,0	23,0	23,0	23,0	25,0	23,0
Ethanol	4,0	3,65	3,65	3,65	4,0	3,65
HCl	0,01	0,74	0,74	0,74	0,01	0,74
Chelatátor ²	-	2,50	2,50	2,50	-	2,50
Chlorid amonný	-	0,10	0,10	0,10	-	0,10
CaCl ₂	0,46	0,50	0,50	0,50	0,46	0,50
Křemíkatá protipěnová sl.	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Konzervační činidlo ⁴	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
Parfém	0,5	3	1	0,5	2	1
Polymer uvolňující nečistoty ⁵	0,50	0,75	0,75	0,75	0,50	0,75
Produkt příkladu ⁶	2,5 ppm	10 ppm	5 ppm	0,5 ppm	1 ppm	20 ppm
Voda	do 100	do 100	do 100	do 100	do 100	do 100

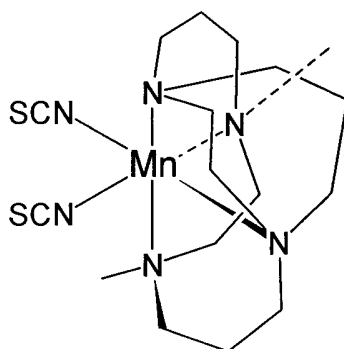
1. Di (vláčný lojový alkyl-oxyethyl)dimethylamonium chlorid nebo distearyldimethylamonium chlorid
2. Diethylentriamin pentaoctová kyselina (3) DC-2310, Dow Corning

3. DC-2310, Dow Corning
4. Kathon CG, Rohm a Haas
5. Kopolymer propylentereftalátu a ethylenoxidu
6. Mn(Bcyclam)Cl₂ dle příkladu syntézy 1

Příklad 27

Dithiokyanato Mangan (II)

Syntéza 5,8-dimethyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyklo[10.3.2]heptadekanu



Syntéza 1,5,9,13-tetraazatetracyklo[11.2.2.2^{5,9}]heptadekanu

1,4,8,12-tetraazacyklopentadekan (4,00 g; 18,7 mmol) byl suspendován v acetonitrilu (30 ml) v atmosféře dusíku a ke směsi přidán glyoxal (3,00 g; 40 % vodný roztok; 20,7 mmol). Výsledná směs byla zahřívána na 65°C, 2 h. Acetonitril byl odpařen za sníženého tlaku. Byla přidána destilovaná voda a produkt extrahován chloroformem (5 x 40 ml). Po vysušení bezvodým síranem sodným a filtraci bylo rozpouštědlo odpařeno za sníženého tlaku. Produkt byl chromatografován na sloupci neutrálního oxidu hlinitého (15 x 2,5 cm) eluční směsí chloroform/methanol (97,5:2,5 až 95:5). Rozpouštědlo bylo odpařeno za sníženého tlaku, olejovitý odparek sušen ve vakuu přes noc. Výtěžek 3,8 g I, (87 % hmotn.).

1,13-Dimethyl-1,13-diazonia-5,9-diazatetracyklo^[11.2.2.2^{5,9}]hepta-dekan diiodid

1,5,9,13-Tetraazatetracyklo^[11.2.2.2^{5,9}]heptadekan (5,50 g; 23,3 mmol) byl rozpuštěn v acetonitrilu (180 ml) v atmosféře dusíku. K roztoku byl přidán jodmethan (21,75 ml; 349,5 mmol) a reakční směs míchána při laboratorní teplotě 10 dní. Reakční směs byla odpařena na rotační vakuové odparce na tmavý olej. Olejovitý odparek byl zředěn absolutním ethanolem (100 ml) a roztok zahříván k varu pod zpětným chladičem 1 h. Během této doby vznikl pevný nahnědlý materiál, který byl vakuově odfiltrován na filtračním papíru Whatman # 3. Sraženina byla sušena ve vakuu přes noc. Výtěžek 1,79 g II, (15 % hmotn.).
Fab MS (TG/G, MeOH) M^+ 266 mu, 60 %; MI^+ 393 mu, 25 %.

5,8-Dimethyl-1,5,8,12-tetraazabicyklo^[10.3.2]heptadekan

K míchanému roztoku látky II (1,78 g; 3,40 mmol) v ethanolu (100 ml, 95%) byl přidán borohydrid sodný (3,78 g ; 0,100 mmol). Reakční směs byla míchána v dusíkové atmosféře při laboratorní teplotě 4 dny. Dále byla pomalu přidána 10% kyselina chlorovodíková až k pH 1 až 2, k rozložení nezreagovaného hydridu. Byl přidán ethanol (70 ml). Rozpouštědlo bylo odpařeno na rotační vakuové odparce. Produkt byl rozpuštěn ve vodném KOH (125 ml; 20%), na roztok o výsledném pH 14. Produkt byl extrahován benzenem (5 x 60 ml) a spojené organické vrstvy byly sušeny bezvodým síranem sodným. Po filtraci bylo rozpouštědlo odpařeno za sníženého tlaku. Zbytek byl rozmíchán s drceným KOH a pak destilován při 97°C při tlaku 1 mm. Výtěžek 0,42 g III, (47 % hmotn.).
MS (D-Cl/NH₃/CH₂Cl₂) MH^+ 269 mu, 100%.

5,8-dimethyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyklo^[10.3.2]heptadekan

Ligand III (0,200 g; 0,750 mmol) byl rozpuštěn v acetonitrilu (4,0 ml) a přidán mangan(II)dipyridin dichlorid (0,213 g; 0,75 mmol). Reakce byla míchána 4 h při laboratorní teplotě za vzniku nazlátlého

roztoku. Rozpouštědlo bylo odpařeno za sníženého tlaku. Thiokyanát sodný (0,162 g; 2,00 mmol) byl rozpuštěn v methanolu (4 ml) a roztok přidán k reakční směsi. Vzniklá směs byla zahřívána 15 min. Poté byla přefiltrována přes celit a odpařena. Vzniklé krystaly byly promyty ethanolem a sušeny ve vakuu. Výtěžek 0,125 g, 38 %. Tato pevná látka obsahovala NaCl a proto byla rekrystalována z acetonitrilu s výtěžkem 0,11 g bílých krystalů.

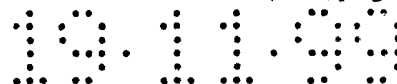
Elementární analýza: vypočteno: 46,45 % C; 7,34 % H; 19,13 % N a nalezeno 45,70 % C; 7,10 % H; 19,00 % N.

Průmyslová využitelnost

Vynález přináší průmyslově využitelné přípravky na čištění praní a strojové mytí nádobí, poskytující zlepšené bělicí účinky vlivem předkládaných katalyzátorů bělidla na bázi přechodných kovů (např. Mn, Fe, Cr), což jsou komplexy přechodných kovů se speciálními makropolycyklickými rigidními ligandy deriváty cyklamů. Přípravky dále obsahují rozmanité běžné přísady přidávané do tohoto typu přípravků, např. inhibitory přenosu barev, přísady na ošetřování čištěných substrátů, tkanin, atd.

PATENTOVÉ NÁROKY

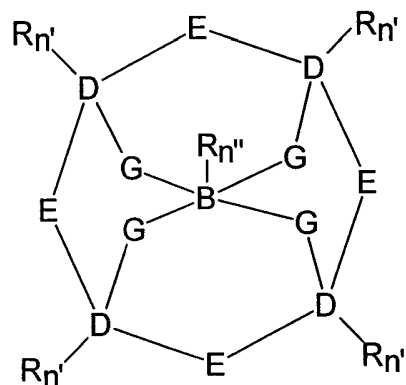
1. Prací nebo čistící přípravek, vyznačující se tím, že obsahuje:
 - (a) katalyticky účinné množství, výhodně 1 ppb až 99,9 % hmotn. katalyzátoru bělidla na bázi přechodného kovu, což je komplex přechodného kovu a zesíťovaného makropolycyklického ligandu; a
 - (b) zbytek do 100 % hmotn. jedné nebo více přísad do pracích nebo čistících přípravků, výhodně kyslíkaté bělidlo.
2. Prací nebo čistící přípravek, vyznačující se tím, že obsahuje:
 - (a) katalyticky účinné množství, výhodně 1 až 49 % hmotn. katalyzátoru bělidla na bázi přechodného kovu, což je komplex přechodného kovu a zesíťovaného makropolycyklického ligandu; kde
 - (1) přechodný kov je volen ze skupiny zahrnující Mn(II), Mn(III), Mn(IV), Mn(V), Fe(II), Fe(III), Fe(IV), Co(I), Co(II), Co(III), Ni(I), Ni(II), Ni(III), Cu(I), Cu(II), Cu(III), Cr(II), Cr(III), Cr(IV), Cr(V), Cr(VI), V(III), V(IV), V(V), Mo(IV), Mo(V), Mo(VI), W(IV), W(V), W(VI), Pd(II), Ru(II), Ru(III) a Ru(IV); výhodně Mn(II), Mn(III), Mn(IV), Fe(II), Fe(III), Fe(IV), Cr(II), Cr(III), Cr(IV), Cr(V) a Cr(VI);
 - (2) makropolycyklický rigidní ligand je koordinován nejméně 4 nebo 5 donorovými atomy ke stejnému přechodnému kovu a obsahuje:
 - (i) organický makrocyklický kruh obsahující 4 a více donorových atomů (výhodně nejméně 3, výhodněji nejméně 4 donorové atomy jsou N), přičemž donorové atomy jsou vzájemně



- odděleny kovalentními vazbami 2 nebo 3 nedonorových atomů, 2 až 5 (výhodně 3 až 4, výhodněji 4) donorové atomy se koordinují ke stejnému přechodnému kovu v komplexu;
- (ii) řetězec vytvářející můstkovou síťující vazbu kovalentně spojuje nejméně 2 nesousední donorové atomy organického makrocyklu, tyto kovalentně spojené nesousední donorové atomy jsou síťovými donorovými atomy koordinujícími stejný přechodný kov do komplexu; přičemž tento řetězec vytvářející můstkovou síťující vazbu obsahuje 2 až 10 atomů (výhodně řetězec vytvářející můstkovou síťující vazbu obsahuje 2, 3 nebo 4 nedonorové atomy a 4 až 6 nedonorových atomů s dalším donorovým N atomem); a
- (iii) případně jeden nebo více nemakropolycyklických ligandů, výhodně volených ze skupiny zahrnující H_2O , ROH , NR_3 , RCN , OH^- , OOH^- , RS^- , RO^- , RCOO^- , OCN^- , SCN^- , N_3^- , CN^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , O_2^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , organické fosfáty, organické fosfonáty, organické sulfáty, organické sulfonáty a aromatické N donory, jako pyridiny, pyraziny, pyrazoly, imidazoly, benzimidazoly, pyrimidiny, triazoly a thiazoly, kde R je H, případně substituovaný alkyl, případně substituovaný aryl; a
- (b) nejméně 0,1 % hmotn. jedné nebo několika přísad do pracích nebo čistících přípravků, výhodně zahrnujících kyslíkaté bělidlo.
3. Prací nebo čistící přípravek podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje katalyzátor bělidla na bázi přechodného kovu, kde donorovým atomem organického makrocyklu můstkově zesíťovaného

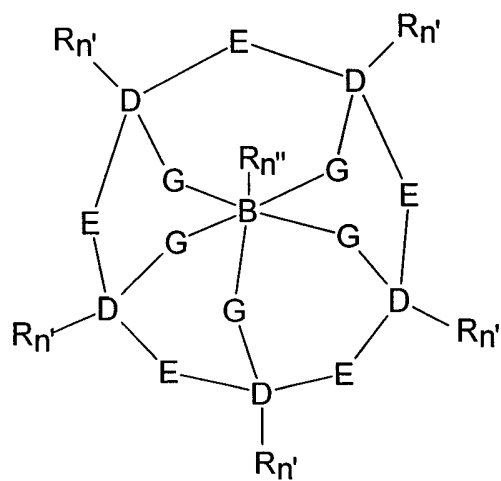
makropolycyklického ligandu je atom volený ze skupiny N, O, S a P, výhodně N a O, nejvýhodněji N.

4. Přípravek podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje katalyzátor bělidla na bázi přechodného kovu, kde můstkově zesíťovaný makropolycyklický ligand obsahuje 4 nebo 5 donorových atomů, které jsou všechny koordinovány k jednomu atomu přechodného kovu.
5. Přípravek podle kteréhokoliv z nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje katalyzátor bělidla na bázi přechodného kovu, kde můstkově zesíťovaný makropolycyklický ligand obsahuje organický makrocyclus obsahující nejméně 12 atomů, výhodně 12 až 20 atomů.
6. Prací nebo čistící přípravek, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje:
 - (a) katalyticky účinné množství, výhodně 1 ppb až 49 % hmotn., katalyzátoru bělidla na bázi přechodného kovu, přičemž tento katalyzátor obsahuje komplex přechodného kovu s makropolycyklickým rigidním ligandem, kde:
 - (1) přechodný kov je volen ze skupiny zahrnující Mn(II), Mn(III), Mn(IV), Mn(V), Fe(II), Fe(III), Fe(IV), Co(I), Co(II), Co(III), Ni(I), Ni(II), Ni(III), Cu(I), Cu(II), Cu(III), Cr(II), Cr(III), Cr(IV), Cr(V), Cr(VI), V(III), V(IV), V(V), Mo(IV), Mo(V), Mo(VI), W(IV), W(V), W(VI), Pd(II), Ru(II), Ru(III) a Ru(IV); a
 - (2) makropolycyklický rigidní ligand je volen ze skupiny zahrnující:
 - (i) můstkově zesíťovaný makropolycyklický ligand obecného vzorce I o denticitě 4 nebo 5:



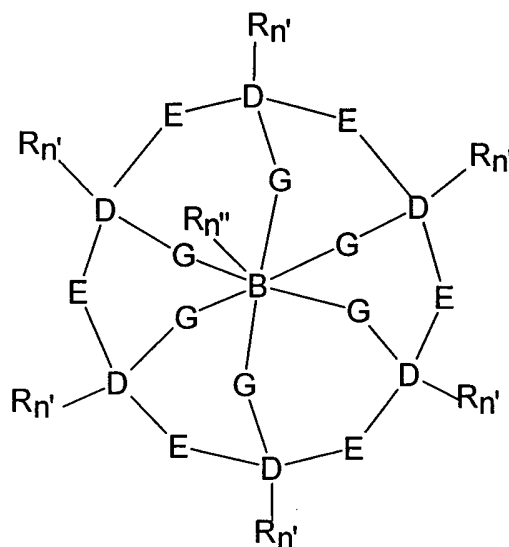
(I)

- (ii) můstkově zesíťovaný makropolycyklický ligand obecného vzorce II o denticitě 5 nebo 6:



(II)

(iii) můstkově zesíťovaný makropolycyklický ligand obecného vzorce III o denticitě 6 nebo 7:



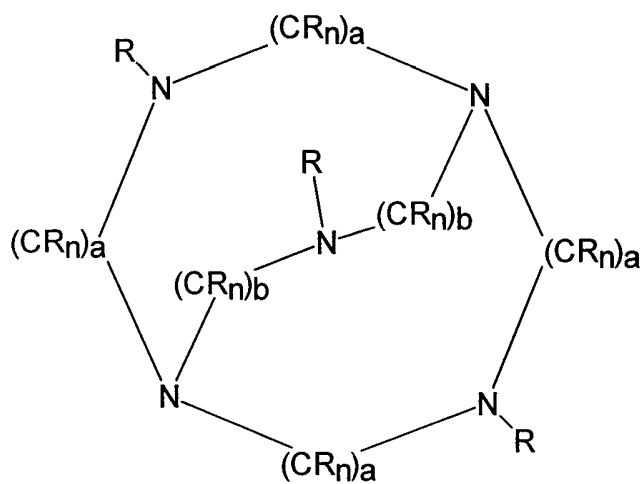
(III)

příčemž v uvedených obecných vzorcích je:

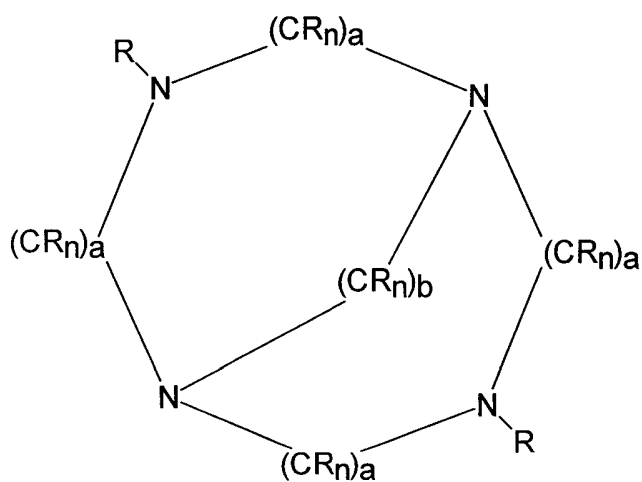
- každé „E“ skupina $(CR_n)_a-X-(CR_n)_{a'}$, kde -X- je voleno ze skupiny zahrnující O, S, NR a P nebo je kovalentní vazba, výhodně X je kovalentní vazba a pro každé E platí, že součet $a+a'$ lze volit z 1 až 5, výhodněji 2 až 3;
- každé „G“ je skupina $(CR_n)_b$;
- každé „R“ je nezávisle voleno z H, alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, alkylaryl a heteroaryl, nebo dvě i více skupin R jsou kovalentně spojeny a tvoří aromatický, heteroaromatický kruh nebo cykloalkyl či heterocykloalkyl;

- každé „D“ je donorový atom nezávisle volený ze skupiny zahrnující N, O, S a P, přičemž nejméně dva D atomy jsou síťovými donorovými atomy koordinujícími přechodný kov;
- „B“ je uhlíkový atom nebo „D“ donorový atom nebo cykloalkyl nebo heterocyklus;
- každé „n“ je celé číslo nezávisle 1 nebo 2, doplněk do vazebnosti uhlíkového atomu, který kovalentně váže skupiny R;
- každé „n‘ “ je celé číslo nezávisle 0 nebo 1, doplněk do vazebnosti D donorového atomu, který kovalentně váže skupiny R;
- každé „n“ “ je celé číslo nezávisle 0, 1 nebo 2, doplněk do vazebnosti B atomu, který kovalentně váže skupiny R;
- každé „a“ a „a‘ “ je celé číslo nezávisle 0 až 5, výhodně součet $a+a'$ je roven 2 nebo 3, přičemž součet „a“ + „a‘ “ v ligandu obecného vzorce I je v rozmezí 8 až 12, součet „a“ + „a‘ “ v ligandu obecného vzorce II je v rozmezí 10 až 15 a součet „a“ + „a‘ “ v ligandu obecného vzorce III je v rozmezí 12 až 18;
- každé „b“ je celé číslo nezávisle 0 až 9, výhodně 0 až 5 nebo v kterémkoli z výše uvedených vzorců, jedna nebo více skupin $(CR_n)_b$ kovalentně vázaných mezi atomy D a B může chybět pokud alespoň dvě skupiny $(CR_n)_b$ kovalentně spojují dva z atomů D k atomu B, součet všech „b“ je v rozmezí 1 až 5; a
 - (iv) případně jeden nebo více ne-makropolycyklických ligandů, výhodně volených ze skupiny zahrnující H_2O , ROH , NR_3 , RCN , OH^- , OOH^- , RS^- , RO^- , $RCOO^-$, OCN^- , SCN^- , N_3^- , CN^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , O_2^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , organické fosfáty, organické fosfonáty, organické sulfáty, organické sulfonáty a aromatické N donory, jako pyridiny, pyraziny, pyrazoly, imidazoly, benzimidazoly, pyrimidiny, triazoly a thiazoly, kde R je H, případně substituovaný alkyl, případně substituovaný aryl; a

- (b) nejméně 0,1 % hmotn. jedné nebo několika přísad do pracích nebo čistících přípravků, výhodně zahrnujících kyslíkaté bělidlo.
7. Přípravek podle kteréhokoliv z nároků 1 až 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje katalyzátor bělidla na bázi přechodného kovu, kde v můstkově zesíťovaném makropolycyklickém ligandu všechna „a“ jsou nezávisle celá čísla 2 nebo 3, všechna X jsou kovalentní vazby, všechna „a‘ “ jsou 0 a všechna „b“ jsou nezávisle celá čísla 0, 1 nebo 2 a D je voleno ze skupiny N a O, výhodně všechna D jsou N.
8. Přípravek podle kteréhokoliv z nároků 1 až 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje katalyzátor bělidla na bázi přechodného kovu, kde molární poměr přechodného kovu k můstkově zesíťovanému makropolycyklickému ligandu je 1:1 a tento přechodný kov je Mn nebo Fe.
9. Prací nebo čistící přípravek, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje:
- (a) katalyticky účinné množství, výhodně 1 ppb až 99,9 % hmotn., typičtěji 0,001 ppm až 49 % hmotn., výhodně 0,05 až 500 ppm katalyzátoru bělidla na bázi přechodného kovu, přičemž tento katalyzátor obsahuje komplex přechodného kovu s můstkově zesíťovaným makropolycyklickým ligandem, kde:
- (1) přechodný kov je volen ze skupiny zahrnující Mn(II), Mn(III), Mn(IV), Fe(II), Fe(III), Cr(II), Cr(III), Cr(IV), Cr(V) a Cr(VI);
- (2) můstkově zesíťovaný makropolycyklický ligand je volen ze skupiny zahrnující:



(I)
a



(II)

přičemž v těchto obecných vzorcích je:

- každé „R“ je nezávisle voleno z H, alkyl, alkenyl, alkinyl, aryl, alkylaryl (např. benzyl) a heteroaryl, nebo dvě i více skupin R

jsou kovalentně spojeny a tvoří aromatický, heteroaromatický kruh nebo cykloalkyl či heterocykloalkyl;

- každé „n“ je celé číslo nezávislé 0, 1 nebo 2, doplněk do vazebnosti uhlíkového atomu, který kovalentně váže skupiny R;
- každé „b“ je celé číslo nezávislé 2 nebo 3; a
- každé „a“ je celé číslo nezávislé 2 nebo 3;

(3) případně jeden nebo více ne-makropolycyklických ligandů; a

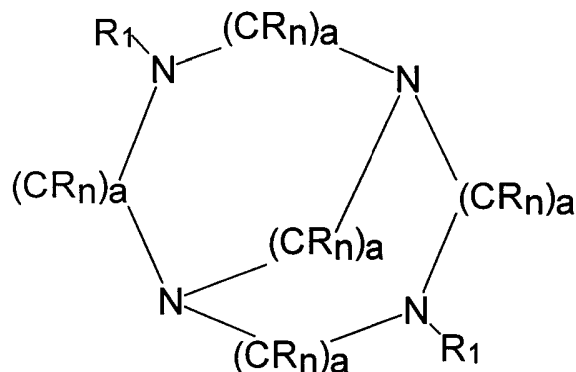
(b) zbytek do 100 % hmotn., výhodně nejméně 0,1 % hmotn. jedné nebo několika přísad do pracích nebo čistících přípravků, výhodně zahrnujících kyslíkaté bělidlo.

10. Přípravek podle kteréhokoliv z nároků 1 až 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že všechny dusíkové atomy v makropolycyku jsou koordinovány k jednomu atomu přechodného kovu.

11. Přípravek podle kteréhokoliv z nároků 1 až 10, v y z n a č u j í c í s e t í m, že katalyzátor bělidla na bázi přechodného kovu obsahuje tetradentátový nebo můstkově zesíťovaný makropolycyklický ligand.

12. Prací nebo čistící přípravek, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje:

- (a) katalyticky účinné množství, výhodně 1 ppb až 99,9 % hmotn., typičtěji 0,001 ppm až 49 % hmotn., výhodně 0,05 až 500 ppm katalyzátoru bělidla na bázi přechodného kovu, přičemž tento katalyzátor obsahuje 1:1 molární komplex přechodného kovu ze skupiny Mn(II), Mn(III) a Mn(IV) s můstkově zesíťovaným makropolycyklickým ligandem obecného vzorce:



kde

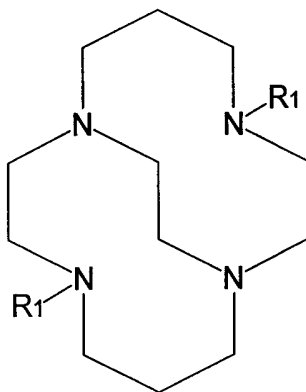
- každé „n“ je celé číslo nezávisle 1 nebo 2, doplněk do vazebnosti uhlíkového atomu, který kovalentně váže skupiny R;
- každé „R“ a „R¹“ je nezávisle voleno z H, alkyl, alkenyl, alkinyl, aryl, alkylaryl a heteroaryl, nebo R a/nebo R¹ jsou kovalentně spojeny a tvoří aromatický, heteroaromatický kruh nebo cykloalkyl či heterocykloalkyl a kde výhodně všechna R jsou H a R¹ jsou nezávisle volena z lineárních nebo rozvětvených, substituovaných nebo nesubstituovaných C₁₋₂₀ alkyl, alkenyl nebo alkinyl;
- každé „a“ je celé číslo nezávisle voleno z 2 a 3;
- výhodně jsou všechny dusíkové atomy v můstově zesíťovaných makropolycyklických kruzích koordinovány k přechodnému kovu; a

případně jeden ne-makropolycyklický ligand; a

- (b) zbytek do 100 % hmotn., výhodně nejméně 0,1 % hmotn. jedné nebo několika přísad do pracích nebo čistících přípravků, výhodně zahrnujících kyslíkaté bělidlo, výhodně volené ze skupiny peroxid vodíku, peroxyboritan a peroxyuhličitán.

13. Prací nebo čistící přípravek, vyznačující se tím, že obsahuje:

- (a) katalyticky účinné množství, výhodně 1 ppb až 99,9 % hmotn., typičtěji 0,001 ppm až 49 % hmotn., výhodně 0,05 až 500 ppm katalyzátoru bělidla na bázi přechodného kovu, přičemž tento katalyzátor obsahuje 1:1 molární komplex přechodného kovu ze skupiny Mn(II), Mn(III) a Mn(IV) s tetradentátovým můstkově zesíťovaným makropolycyklickým ligandem obecného vzorce:

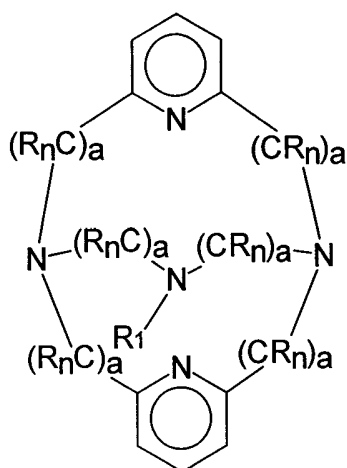


kde R^1 je nezávisle voleno z H, lineární nebo rozvětvený, substituovaný nebo nesubstituovaný C_{1-20} alkyl, alkenyl nebo alkynyl; a všechny dusíkové atomy v makropolycyklickém kruhu jsou koordinovány k přechodnému kovu; a případně jeden nebo několik ne-makropolycyklických ligandů; a

- (b) zbytek do 100 % hmotn., výhodně nejméně 0,1 % hmotn. jedné nebo několika přísad do pracích nebo čistících přípravků, výhodně zahrnujících kyslíkaté bělidlo, výhodně volené ze skupiny peroxid vodíku, peroxyboritan a peroxyuhličitan.

14. Prací nebo čistící přípravek, vyznačující se tím, že obsahuje:

- (a) katalyticky účinné množství, výhodně 1 ppb až 99,9 % hmotn., typičtěji 0,001 ppm až 49 % hmotn., výhodně 0,05 až 500 ppm katalyzátoru bělidla na bázi přechodného kovu, přičemž tento katalyzátor obsahuje 1:1 molární komplex přechodného kovu ze skupiny Mn(II), Mn(III) a Mn(IV) s můstkově zesíťovaným makropolycyklickým ligandem obecného vzorce:



kde

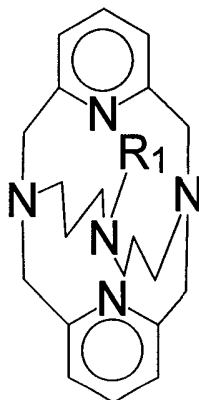
- každé „n“ je celé číslo nezávisle voleno 1 nebo 2, doplněk do vazebnosti uhlíkového atomu, který kovalentně váže skupiny R;
- každé „R“ a „R¹“ je nezávisle voleno z H, alkyl, alkenyl, alkinyl, aryl, alkylaryl a heteroaryl, nebo R a/nebo R¹ jsou kovalentně spojeny a tvoří aromatický, heteroaromatický kruh nebo cykloalkyl či heterocykloalkyl a kde výhodně všechna R jsou H a R¹ jsou nezávisle volena z lineárních nebo rozvětvených, substituovaných nebo nesubstituovaných C₁₋₂₀ alkyl, alkenyl nebo alkinyl;
- každé „a“ je celé číslo 2 nebo 3;
- všechny dusíkové atomy v makropolycyklických kruzích jsou koordinovány k přechodnému kovu; a

případně jeden nebo několik ne-makropolycyklických ligandů; a

(b) zbytek do 100 % hmotn., výhodně nejméně 0,1 % hmotn. jedné nebo několika přísad do pracích nebo čistících přípravků, výhodně zahrnujících kyslíkaté bělidlo, výhodně volené ze skupiny peroxid vodíku, peroxyboritan a peroxyuhličitan.

15. Prací nebo čistící přípravek, vyznačující se tím, že obsahuje:

(a) katalyticky účinné množství, výhodně 1 ppb až 99,9 % hmotn., typičtěji 0,001 ppm až 49 % hmotn., výhodně 0,05 až 500 ppm katalyzátoru bělidla na bázi přechodného kovu, přičemž tento katalyzátor obsahuje 1:1 molární komplex přechodného kovu ze skupiny Mn(II), Mn(III) a Mn(IV) s pentadentátovým můstkově zesíťovaným makropolycyklickým ligandem obecného vzorce:



kde

- „R¹“ je nezávisle voleno z H a lineárních nebo rozvětvených, substituovaných nebo nesubstituovaných C₁₋₂₀ alkyl, alkenyl nebo alkynyl; a
- všechny dusíkové atomy v makropolycyklických kruzích jsou koordinovány k přechodnému kovu; a

případně jeden nebo několik ne-makropolycyklických ligandů; a

- (b) zbytek do 100 % hmotn., výhodně nejméně 0,1 % hmotn. jedné nebo několika přísad do pracích nebo čistících přípravků, výhodně zahrnujících kyslíkaté bělidlo, výhodně volené ze skupiny peroxid vodíku, peroxyboritan a peroxyuhličitán.