

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

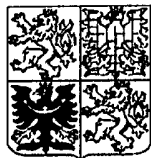
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2955-96

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **24. 03. 95**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **13.04.94**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **94/9407533**

(33) Země priority: **GB**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16. 04. 97**
(Věstník č. 4/97)

(86) PCT číslo: **PCT/US95/03707**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 95/28467**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 11 D3/386

C 11 D3/39

C 11 D3/395

C 11 D17/06

D 06 L3/02

(71) Přihlášovatel:

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY,
Cincinnati, OH, US;

(72) Původce:

Baston Gail Margaret, Whitley Bay, GB;
Jeffrey Janice, Blaydon, GB;
Park John Scott, New Hartle, GB;
Baillely Gerard Marcel, Whitebridge Park,
GB;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1273,
Praha 4, 14000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Detergentový prostředek obsahující
enzym a bělicí systém se zpožděně
uvolňovanou peroxykyselinou**

(57) Anotace:

Vynález se týká detergentového prostředku obsahujícího (a) enzym, a (b) bělicí systém s organickou peroxykyselinou a současně obsahujícího prostředek pro zpožděné uvolňování uvedené bělicí peroxykyseliny vzhledem k rychlosti uvolňování enzymu do roztoku pro praní prádla.

CZ 2955-96 A3

Detergentový prostředek obsahující enzym
zpožděně uvolňovanou peroxykyselinou

Příl. VI Vlastní Vlastní Vlastní	0.8 97	Děšlo	Č. j. 10131

Oblast techniky

Tento vynález se týká detergentového prostředku obsahujícího enzym, s výhodou enzym amylázu, a bělicí systém s organickou peroxykyselinou, a současně obsahujícího prostředek pro spožděné uvolňování uvedené bělicí peroxykyseliny do pracího roztoku vzhledem k rychlosti uvolňování uvedeného enzymu.

Současný stav techniky

Uspokojivé odstranění barevných nečistot/skvrn přírodního původu, jako je krev, vejce, čokoláda, šťáva z poskvřených/zašpiněných substrátů, je výzvou a úkolem pro formulátora detergentových prostředků, užívaných při praní v prádelnách nebo při strojovém mytí nádobí.

Odstraňování takových zbarvených skvrn/špíny běžně umožňovalo použití bělicích komponent, jako jsou kyslíkaté bělicí prostředky, včetně peroxidu vodíku a organických peroxykyselin, a také používání enzymových komponent. Organické peroxykyseliny často získáváme perhydrolyzou in situ, tj. reakcí mezi peroxidem vodíku a prekurzorem bělicí organické peroxykyseliny.

Problémem při používání určitých peroxykyselinových bělicích činidel při praní prádla je tendence těchto činidel narušovat stálost barvy praného prádla. Typem poškození prádla může být vyblednutí barevných míst na prádle nebo lokalizované "flekky" s vybělenou barvou.

Problémem při používání enzymů jako komponenty detergentů je, že přítomností jiných komponent detergentu v pracím roztoku může být narušena aktivita enzymu. Zjistilo se, že největším problémem je degradace enzymů bělicí komponentou. Také bylo zjištěno, že i degradace enzymového substrátu bělicím prostředkem snižuje aktivitu enzymu, a to

zejména amylázy.

Tvůrce detergentové formulace musí při formulování prostředku vyřešit dvojí úkol: dosáhnout maximálního odstranění špíny a skvrn, a při tom snížit na minimum nevíтанou degradaci enzymu nebo narušení stálosti vybarvení textilního materiálu bělicí složkou.

Přihlašovatelé vynálezu zjistili, že výskyt narušení stálobarevnosti textilu nebo degradace enzymu působením bělicí organické peroxykyseliny při praní má vztah k rychlosti uvolňování bělicí peroxykyseliny do pracího roztoku, a také vztah k absolutní hladině peroxykyseliny přítomné v pracím roztoku.

Velká rychlost uvolňování bělicí peroxykyseliny do pracího roztoku zvyšuje pravděpodobnost, že dojde k nevíтанému narušení stálosti vybarvení prádla a k degradaci enzymu, jak to způsobuje vysoká absolutní hladina bělicího prostředku v pracím roztoku.

Snížení buď rychlosti uvolňování bělicí peroxykyseliny nebo absolutní hladiny bělicího prostředku použitého při praní vede sice ke zmenšení těchto problémů, může to být však doprovázeno negativním vlivem na schopnost odstraňování špíny a skvrn.

Podstata vynálezu

Přihlašovatelé vynálezu nicméně nyní zjistili, že lze připravit kompozici obsahující jak enzym, tak i zdroj bělicí peroxykyseliny, a opatřit ji prostředkem k retardování uvolňování bělicí peroxykyseliny do pracího roztoku v porovnání s uvolňováním enzymu, a že tato kompozice zlepší odstraňování skvrn/špíny, zejména jsou-li tyto přírodního původu. Vynález je zejména výhodný v případě kompozic obsahujících proteázy, lipázy, a nejvýhodněji amylázy, celulózy a peroxidázy.

Mimo to při použití této kompozice v prádelnách se dosáhne také snížení náchylnosti k porušení stálosti barev.

Tudíž předmětem tohoto vynálezu je vytvořit kompozice se zvýšenou schopností odstraňovat skvrny, a to kompozice vhodné pro prádelny a strojní mytí nádobí.

Předmětem tohoto vynálezu je rovněž vytvořit kompozice vhodné pro metody praní prádla, kteréžto kompozice vykáží menší náchylnost k narušení stálosti barev prádla.

Podrobný popis vynálezu

Podle jednoho hlediska tohoto vynálezu je vytvořit detergentový prostředek obsahující

(a) enzym; a

(b) bělicí systém s organickou peroxykyselinou, v kterémžto prostředku je vytvořeno opatření pro zpoždování uvolňování do organické peroxykyseliny pracího roztoku v porovnání s uvolňováním enzymu, a to tak, že při zde popsané zkoušce T50 doba k dosažení koncentrace rovné 50% maximální koncentrace enzymu je menší než 120 sekund, a doba k dosažení koncentrace rovné 50% maximální koncentrace organické peroxykyseliny je větší než 180 sekund.

Podle jiného hlediska tohoto vynálezu je vytvořit detergentový prostředek obsahující

(a) enzym; a

(b) bělicí systém s organickou peroxykyselinou, v němž je vytvořeno opatření pro zpoždování uvolňování uvedené organické peroxykyseliny do pracího roztoku v porovnání s uvolňováním enzymu, a to tak, že při zde popsané zkoušce T50 doba k dosažení koncentrace rovné 50% maximální koncentrace uvedeného enzymu je nejméně o 100 sekund, výhodněji nejméně o 120 sekund, a nejvýhodněji nejméně o 150 sekund menší, než doba potřebná k dosažení 50% maximální koncentrace uvedené organické peroxykyseliny.

Bělicí systém s organickou peroxykyselinou s výhodou sestává z kombinace

- (i) zdroje peroxidu vodíku; a
- (ii) výchozí sloučeniny (prekurzoru) bělicí organické peroxykyseliny.

Enzym

Podstatnou složkou detergentového prostředku je enzym. Vhodnými enzymy jsou komerčně přístupné lipázy, amylázy, neutrální a alkalické proteázy, celulázy, pektinázy, laktázy a peroxidázy, tj. enzymy s lipolytickou, amylolytickou, proteolytickou, celulolytickou, pektolytickou, laktolytickou a peroxidolytickou aktivitou, které se běžně vpravují do detergentových prostředků. Vhodné enzymy jsou popisovány v US patentech 3,519.570 a 3,533.139 .

Zvláště výhodnou enzymovou komponentou jsou proteázy. Přednost se dává komerčně přístupným proteázám prodávaným pod chráněným názvem Alcalase, Savinase, Primase, Durazym a Esperase firmou Novo Industries A/S (Dánsko), pod názvem Maxatase, Maxacal a Maxapem firmou Gist Brocades, dále prodávané firmou Genencor International, a nakonec firmou Solvay Enzymes pod obchodními názvy Opticlean a Optimase. Enzym proteáza se vtělí do kompozic podle tohoto vynálezu v množství 0,0001-4% aktivního enzymu na hmotnost kompozice.

Přednostně užívanými amylázami jsou např. alfa-amylázy získané ze zvláštního kmene B. licheniformis, popsány podrobněji v GB 1,269.839 (Novo) . Výhodné, komerčně přístupné amylázy jsou např. preparáty prodávané pod obchodním názvem Rapidase firmou Gist-Brocades, a pod názvem Termamyl a BAN firmou Novo Industries A/S. Enzymu amylázy se použije do prostředku podle tohoto vynálezu v množství 0,0001-4% aktivního enzymu na hmotnost kompozice.

Lipolytického enzymu (lipázy) se použije v množství aktivního lipolytického enzymu 0,0001-4% hmotn., výhodněji 0,001-1% hmotn., nejvýhodněji 0,001-0,5% hmotn. na hmotnost kompozice.

Lipáza může být fungálního nebo bakteriálního původu,

jako např. z lipázu produkujícího kmene Humicola sp., nebo Pseudomonas sp., včetně Pseudomonas pseudoalcaligenes nebo Pseudomonas fluorescens. Lze zde použít i lipázy z chemicky nebo geneticky modifikovaných mutantů těchto kmenů.

Přednostně se použije lipáza odvozená od Pseudomonas pseudoalcaligenes, popsaná v uděleném evropském patentu EP-B-0218272.

Jinou výhodnou lipázu obdržíme klonováním genu z Humicola lanuginosa a včleněním (vymačkáním) tohoto genu do Aspergillus oryzae jako hostitele, jak to popisuje přihláška Evropského patentu EP-A-0258 068, kterážto lipáza je komerčně dostupná u Novo Industries A/S, Bagsvaerd, Dánsko, pod obchodním názvem Lipolase. Tato lipáza je také popsána v USP 4,810.414, Huge-Jensen aj., vydaném dne 7. března 1989.

Bélicí systém s organickou peroxykyselinou

Podstatným znakem tohoto vynálezu je bélicí systém s organickou peroxykyselinou. V jednom výhodném provedení bélicí systém obsahuje zdroj peroxidu vodíku a výchozí sloučeninu (prekurzor) bélicí organické peroxykyseliny. K tvorbě organické peroxykyseliny dochází in situ reakcí prekursoru se zdrojem peroxidu vodíku. Výhodným zdrojem peroxidu vodíku je perhydrát anorganické bélicí soli. Také se uvažuje o kompozicích obsahujících směsi zdroje peroxidu vodíku a prekursoru organické peroxykyseliny s předem vytvořenou organickou peroxykyselinou.

Perhydráty anorganických bélicích solí

Výhodným zdrojem peroxidu vodíku jsou perhydráty (peroxohydráty) anorganických solí. Tyto soli se použijí normálně jako soli alkalických kovů, s výhodou jako sodná sůl, v množství 1 - 40% výhodněji 2-30%, a nejvýhodněji 5-25% hmotnosti kompozice.

Příklady vhodných anorganických per(oxo)hydratovaných solí jsou perboráty (peroxoboráty), perkarbonáty,

perfosfáty, persulfáty a persilikáty, a jejich směsi. Anorganické perhydratované soli jsou normálně soli alkalických kovů. Anorganické perhydratované soli mohou být použity jako krystalinická pevná látka bez další ochrany. Avšak pro některé perhydratované soli ve výhodném provedení granulovaných kompozic se použije povlak z materiálu skýtajícího lepší stabilitu skladování perhydrátové soli v granulovaném produktu.

Perborát (peroxoboritan) sodný je ve formě monohydrátu obecného vzorce $\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2$ nebo tetrahydrátu $\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Perkarbonáty alkalických kovů, zejména perkarbonát sodný, jsou také perhydráty výhodně použitelné do prostředků dle tohoto vynálezu. Bylo zjištěno, že kompozice obsahující perkarbonát mají menší tendenci vytvářet gely v přítomnosti povrchově aktivních látek a vody, než prostředky obsahující perborát. Má se za to, že je to proto, že typický perkarbonát má menší povrchovou plochu a pórovitost, než monohydrát perborátu. Tato malá povrchová plocha a malá pórovitost působí preventivně proti ko-gelaci s jemnými částicemi povrchově aktivních aglomerátů, a tudíž nenarušuje uvolňování.

Mimo to perkarbonát sodný je adiční sloučenina o vzorci odpovídajícím $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$, která je komerčně dostupná jako krystalická látka. Perkarbonát se nejvýhodněji použije do takového prostředku opatřený povlakem, který chrání stabilitu produktu.

Vhodným povlakovým materiálem zajišťujícím stabilitu prostředku je směs ve vodě rozpustných solí - sulfátu a karbonátu alkalických kovů. Takové povlaky spolu s postupem povlékání byly již popsány v patentu GB-1,466.799, uděleném společnosti Interlox 9. března 1977. Hmotnostní poměr smíšených solí povlaku k perkarbonátu je v rozmezí od 1:200 do 1:4, výhodněji od 1:99 do 1:9, a nejvýhodněji od 1:49 do 1:19. S výhodou smíšená sůl sulfátu a karbonátu sodného má obecný vzorec $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$, kde n je od 0,1 do 3,

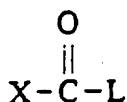
výhodněji od 0,3 do 1,0, a nejvýhodněji je n od 0,2 do 0,5.

S výhodou mohou být podle tohoto vynálezu použity i jiné povlaky, obsahující silikát (samotný nebo boráty nebo boritou kyselinou nebo jinou anorganickou látkou), vosky, oleje, mýdla mastných kyselin.

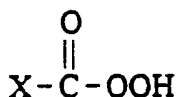
Jinou anorganickou perhydratovanou solí pro použití v detergentovém prostředku podle vynálezu je peroxymonopersulfát draselný.

Prekurzor bělicí peroxykyseliny

Perkurzory bělicí peroxykyseliny jsou sloučeniny, které reagují s peroxidem vodíku reakcí nazvanou "perhydrolýza" a produkuje peroxykyselinu. Obecně prekurzory bělicí peroxykyseliny jsou představovány skupinou



kde L je odštěpující se skupina a X je v podstatě jakákoliv funkční skupina, takže po "perhydrolýze" struktura vytvořené peroxykyseliny je



Výchozí sloučeniny (prekurzory) bělicí peroxykyseliny se použijí s výhodou v množství 0,5-20%, výhodněji 1-15%, a nejvýhodněji 1,5-10% z hmotnosti detergentového prostředku.

Vhodné výchozí sloučeniny bělicí peroxykyseliny typicky obsahují jednu nebo více N- nebo O-acylskupin, a takové prekurzory je možno vybrat ze široké řady tříd sloučenin. Vhodnými třídami jsou anhydridy, estery, imidy, laktamy a acylderiváty imidazolů a oximů. Příklady použitelných materiálů těchto tříd jsou uvedeny v GB-A-1586789. Vhodné estery jsou uvedeny v GB-A-836988, 864798, 1147871, 2143231 a v EP-A-0170386.

Přihlašovatelé vynálezu zjistili, že poškození (prádla)

"skvrnami" lze připsat zejména výchozím sloučeninám bělicí peroxykyseliny, které po "perhydrolýze" poskytují peroxykyselinu, která je

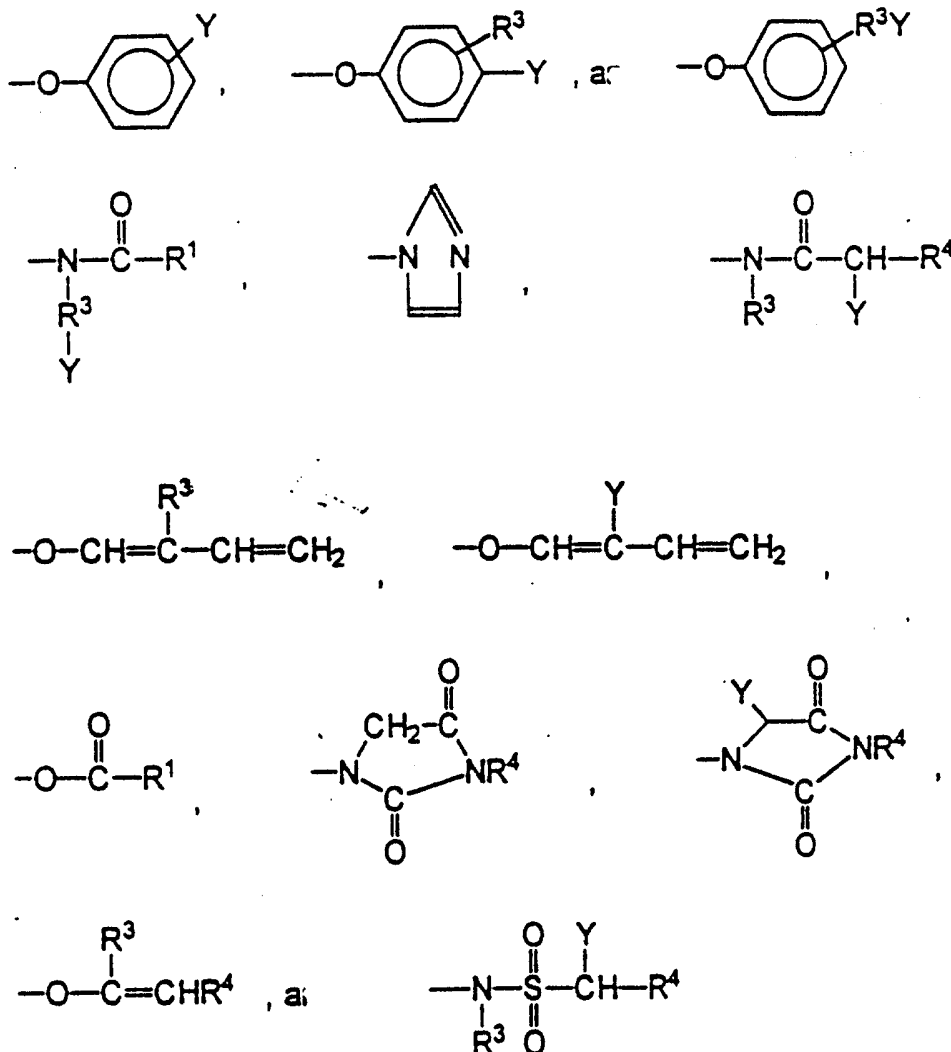
- (i) kyselinou perbenzoovou nebo jejím nekationickým substitučním derivátem, nebo
- (ii) kationickou peroxykyselinou.

Také prekursor benzoxazinu byly potvrzeny jako příčina tohoto problému.

Odštěpující se skupiny

Odštěpující se skupina, nadále skupina L, musí být dostatečně reaktivní, aby reakce perhydrolýzy proběhla v optimálním časovém intervalu (např. v jednom pracím cyklu). Avšak je-li L příliš reaktivní, pak bude nesnadné tento aktivátor stabilizovat pro použití v bělicím prostředku.

S výhodou se skupina L zvolí jako skupina sestávající z:



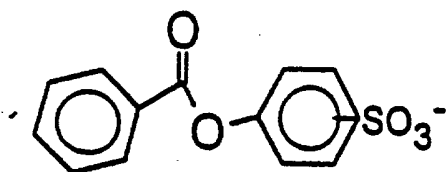
a jejich směsí, přičemž R^1 znamená alkyl-, aryl- nebo alkaryl-skupinu obsahující 1-14 atomů uhlíku, R^3 znamená alkylový řetězec obsahující 1-8 atomů uhlíku, R^4 znamená atom vodíku H nebo R^3 , a Y znamená H nebo solubilizační skupinu. Kterýkoliv ze symbolů R^1 , R^3 a R^4 může být substituován v podstatě kteroukoliv funkční skupinou, včetně např. skupinou alkyl, hydroxy, alkoxy, halogenem, aminem, nitrosylem, amidem a amoniem nebo alkyl-amoniiovou skupinou.

Výhodné solubilizační skupiny jsou $-SO_3^-M^+$, $-CO_2^-M^+$, $-SO_4^-M^+$, $-N^+(R^3)_4X^-$ a $O<-N(R^3)_3$, a nejvýhodnější jsou $-SO_3^-M^+$ a $-CO_2^-M^+$, kde R^3 je alkylový řetězec obsahující 1-4 atomy uhlíku, M znamená kation způsobující solubilitu bělicího aktivátoru a X znamená anion podmiňující solubilitu bělicího aktivátoru. Pro M se s výhodou použije alkalický kov, amonium nebo substituovaný amoniiový kation, při čemž nejvýhodnější je sodík a draslík, a X znamená halový, hydroxydový, metylsulfátový nebo acetátový anion.

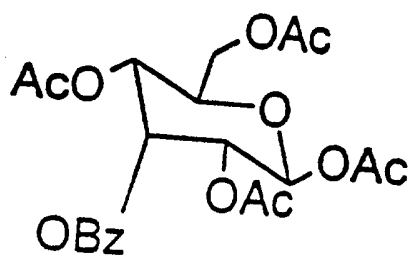
Kyselina perbenzoová a její deriváty jako prekurzory

Prekurzory kyseliny perbenzoové "perhydrolýzou" poskytují kyselinu perbenzoovou.

Vhodnými O-acylovanými výchozími sloučeninami kyseliny perbenzoové jsou případně substituované benzoyl-oxybenzensulfonáty, včetně např. benzoyl-oxybenzensulfonátu:



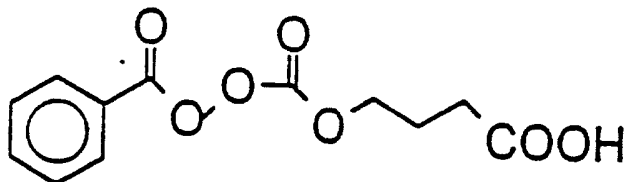
Vhodnými jsou také produkty benzoylace sorbitolu, glukózy a všech sacharidů benzoylačními činidly, včetně např.:



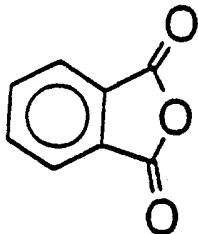
Ac = COCH₃; Bz = Benzoyl

Prekurzory kyseliny perbenzoové imidového typu zahrnují N-benzoylimid kyseliny jantarové, tetrabenzoyl-etylen-diamin a N-benzoyl substituované močoviny. Vhodnými imidazolovými typy prekurzorů kyseliny perbenzoové jsou N-benzoylimidazol a N-benzoyl-benzimidazol; jiné použitelné prekurzory obsahující N-acylskupinu jsou N-benzoyl-pyrolidon, dibenzoyl-aurin a benzoyl-pyroglyutamová kyselina.

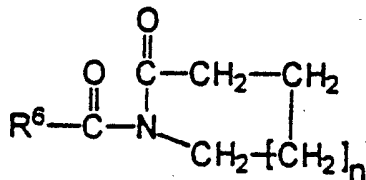
Jinými prekurzory kyseliny perbenzoové jsou benzoyl-diacyl-peroxydy, benzoyl-tetraacylperoxydy, a sloučenina o vzorci:



Anhydrid kyseliny ftalové je dalším vhodným prekurzorem kyseliny perbenzoové:



Vhodný N-acylovaný laktam jako prekurzor kyseliny perbenzoové má vzorec:



kde n je 0-8, s výhodou 0-2, a R^6 znamená aryl-, alkoxyaryl- nebo alkaryl-skupinu obsahující 1-12 atomů uhlíku nebo

substituovanou fenyl-skupinu obsahující 6-18 atomů uhlíku, s výhodou benzoyl-skupinu.

Prekurzory derivátů kyseliny perbenzoové

Prekurzory derivátů kyseliny perbenzoové "perhydrolyzou" poskytují substituované kyseliny perbenzoové.

Vhodnými prekurzory derivátů kyseliny perbenzoové jsou kterékoliv zde uváděné prekurzory kyseliny perbenzoové, v nichž je benzoylová skupina substituována v podstatě kteroukoliv kladně nenabitou (tj. nekationickou) funkční skupinou, včetně např. alkyl-, hydroxy-, alkoxy-skupinou, halogenem, aminem, nitrosylovou a amidovou skupinou.

Výhodnou třídou substituovaných výchozích sloučenin jsou amido-substituované sloučeniny následujícího obecného vzorce:



kde R^1 je aryl- nebo alkaryl-skupina s 1-14 atomy uhlíku, R^2 je arylen- nebo alkarylen-skupina s 1-14 atomy uhlíku, R^5 je H nebo alkyl-, aryl- nebo alkaryl-skupina a 1-10 atomů uhlíku, a L znamená kteroukoliv odštěpující se skupinu. Přednostně R^1 obsahuje 6-12 atomů uhlíku, R^2 obsahuje 4-8 atomů uhlíku. R^1 znamená také aryl substituovaný aryl nebo alkaryl s rozvětvením, substitucí, nebo obojím, jejichž zdroje mohou být jak syntetické, tak i přírodní, včetně např. loje. Analogické strukturální variace jsou možné také v případě R^2 . Substitucí se myslí alkyl, aryl, halogen, dusík, síra a jiné typické substituční skupiny nebo organické sloučeniny. R^5 je s výhodou H nebo metyl. R^1 a R^5 by neměly obsahovat více než 18 atomů uhlíku celkem. Na amidu substituované sloučeniny bělicího aktivátoru tohoto typu jsou popsány v EP-A-0170386.

Prekurzory kationický peroxykyselin

Výchozí sloučeniny kationických peroxykyselin "perhydrolyzou" vytvářejí kationické peroxykyseliny.

Typické prekurzory kationických peroxykyselin se vytvoří substitucí peroxykyselinové části vhodné výchozí sloučeniny kladně nabitou funkční skupinou, jako je amonium nebo alkyl-amonium, s výhodou etyl- nebo metyl-amonium. Prekurzory kationických peroxykyselin se typicky vyskytují v pevných detergentových prostředcích jako sůl s vhodným anionem, jako je halidový iont.

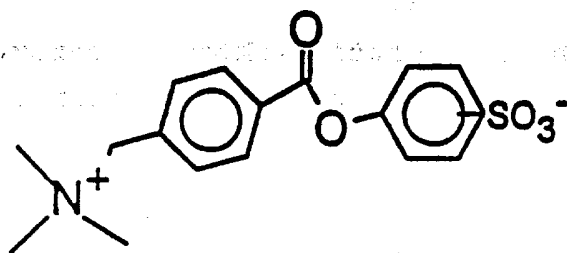
Výchozí sloučeninou peroxykyseliny takto kationicky substituovanou může být výchozí sloučenina kyseliny perbenzoové nebo jejího substituovaného derivátu, která byla popsána výše. Alternativně, prekurzorem peroxykyseliny může být prekurzor alkyl-perkarboxylové kyseliny nebo prekurzor na amidu substituované alkyl-peroxykyseliny, který bude popsán později.

Prekurzory kationických peroxykyselin jsou popsány v US patentech 4,904.406; 4,751.015; 4,988.451; 4,397.757; 5,269.962; 5,093.022; 5,106.528; U.K. 1,382.594; EP 475.512; 458.396; 284.292; a JP 87-318.332.

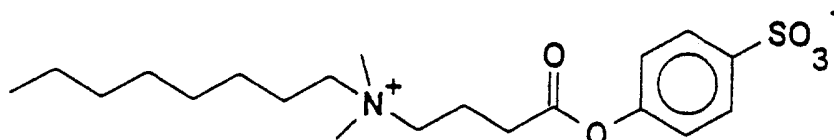
Příklady výhodných prekurzorů kationických peroxykyselin jsou popsány v britské patentové přihlášce č. 9407944.9 a v US přihlášce č. 08/298903, 08/298650, 08/298904 a 08/298906.

Vhodným prekurzorem kationické peroxykyseliny je kterýkoliv z amonium- nebo alkylamonium-substituovaných alkyl- nebo benzoxyl-oxybenzen-sulfonátů, N-acylovaných kaprolaktamů, a monobenzoxyl-tetraacetyl-glukozo-benzoyl-peroxidů.

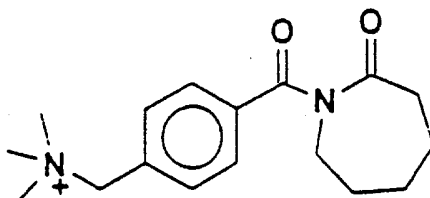
Výhodným kationicky substituovaným benzoyl-oxybenzen-sulfonátem je 4-(trimetylamonium) metylderivát benzoyloxybenzen-sulfonát:



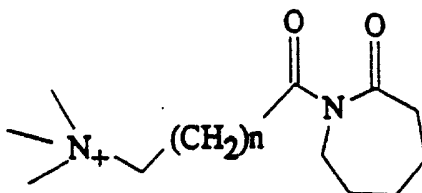
Výhodný kationicky substituovaný alkyl-oxybenzen-sulfonát má vzorec:



Výhodnými prekurzory kationických peroxykyselin třídy N-acyl-kaprolaktamů jsou trialkyl-amonium-metylen-benzoyl-kaprolaktamy, zejména trimetyl-amonium-metylen-benzoyl-kaprolaktam:



Jinými výhodnými prekurzory kationických peroxykyselin třídy N-acyl-kaprolaktamů jsou trialkyl-amonium-metylen-alkyl-kaprolaktamy:



kde n je 0-12.

Jiným výhodným prekurzorem kationické peroxykyseliny je 2-(N,N,N-trimetyl-amonium)-etyl-Na — 4-sulfofenyl-karbonát-chlorid.

Prekurzory bělicí alkyl-perkarboxylové kyseliny

Prekurzory bělicí alkyl-perkarboxylové kyseliny

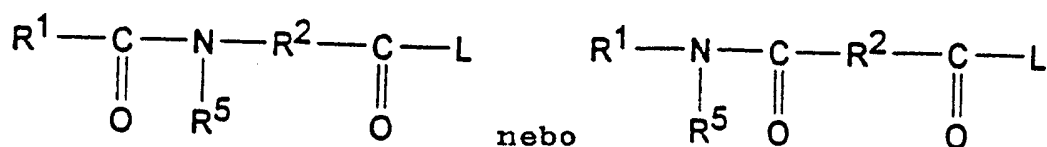
"perhydrolyzou" vytvářejí perkarboxylovou kyselinu. Výhodné prekurzory tohoto typu vytvářejí "perhydrolyzou" kyselinu peroctovou.

Výhodnými alkyl-perkarboxylovými prekurzory imidového typu jsou N,N,N^1N^1 -tetraacetylované alkylendiaminy, v nichž alkylenová skupina obsahuje 1-6 atomů uhlíku, a zejména ty sloučeniny, v nichž alkylenová skupina obsahuje 1, 2 a 6 atomů uhlíku. Zejména je výhodný tetraacetyl-etylendiamin (TAED).

Jiné výhodné prekurzory alkyl-perkarboxylové kyseliny jsou 3,5,5-trimetyl-hexanoyl-oxybenzensulfonát sodný (iso-NOBS), nonanoyl-oxybenzensulfonát sodný (NOBS), acetoxybenzensulfonát sodný (ABS) a pentaacetylglukóza.

Prekurzory na amidu substituované alkyl-peroxykyseliny

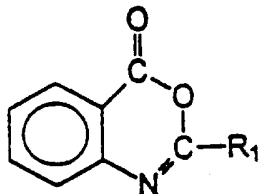
Rovněž jsou vhodné prekurzory na amidu substituovaných alkyl-peroxykyselin, s obecným vzorcem:



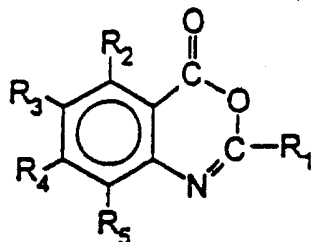
kde R^1 je alkylskupina s 1-14 atomy uhlíku, R^2 je alkylen s 1-14 atomy uhlíku, a R^5 je atom vodíku (H) nebo alkyl-skupina s 1-10 atomy uhlíku, a L je v podstatě jakákoliv odštěpující se skupina. S výhodou R^1 obsahuje 6-12 atomů uhlíku, R^2 4-8 atomů uhlíku. R^1 je přímý řetězec nebo větvený alkyl obsahující rozvětvení, substituci, nebo obojí, a zdroj je buď syntetický nebo přírodní, včetně např. lojového tuku. Pro R^2 jsou analogické variace struktury. Substituentem je alkyl, halogen, dusík, síra a jiné typické substituční skupiny nebo organické sloučeniny. R^5 je s výhodou vodík nebo metyl. R^1 a R^5 nemají obsahovat více než celkem 18 atomů uhlíku. Na amidu substituované sloučeniny bělicího aktivátoru tohoto typu jsou popsány v EP-A-0170386.

Prekurzory benzoxazinových organických peroxykyselin

Rovněž jsou vhodné výchozí sloučeniny benzoxazinového typu, popsané např. v EP-A-332.294 a EP-A-482.807, zejména s obecným vzorcem:

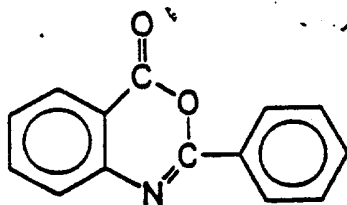


včetně substituovaných benzoxazinů typu:



kde R_1 je vodík, alkyl, alkaryl, aryl, arylalkyl, a kde R_2 , R_3 , R_4 a R_5 jsou stejné nebo odlišné substituenty zvolené z následujících: H, halogen, alkyl, alenyl, aryl, hydroxyl, alkoxyl, amino, alkylamino, COOR_6 (kde R_6 je H nebo alkylskupina) a karbonylové funkce.

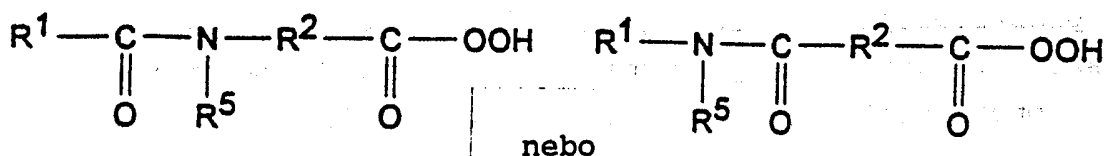
Zvláštní přednost má prekurzor benzoxazinového typu:



Předformovaná organická peroxykyselina

Bělicí systém s organickou peroxykyselinou mimo bělicí prekurzor organické peroxykyseliny (nebo jako alternativu k ní) obsahuje předformovanou organickou peroxykyselinu v typickém množství 1-15%, výhodněji 1-10% z hmotnosti prostředku.

Výhodnou třídou organických peroxykyselin jsou sloučeniny substituované na amidu, s obecným vzorcem:



kde R^1 je alkyl, aryl nebo alkaryl-skupina s 1-14 atomy uhlíku, R^2 je alkylen, arylen nebo alkarylen s 1-14 atomy uhlíku, a R^5 je H nebo alkyl, aryl nebo alkaryl s 1-10 atomy uhlíku. R^1 s výhodou obsahuje 6-12 atomů uhlíku. R^2 s výhodou obsahuje 4-8 atomů uhlíku. R^1 je přímý řetězec nebo větvený alkyl, substituovaný aryl nebo alkaryl s rozvětvením, se substituentem nebo s obojím, a zdroj je buď syntetický nebo přírodní, včetně např. lojového tuku. Pro R^2 jsou přípustné analogické variace struktury. Substituentem je alkyl, aryl, halogen, dusík, síra a jiné typické substituční skupiny nebo organické sloučeniny. R^5 je s výhodou vodík nebo metyl. R^1 a R^5 nesmějí obsahovat více než celkem 18 atomů uhlíku. Na amidu substituované organické sloučeniny peroxykyselin tohoto typu jsou popsány v EP-A-0170386.

Jinými organickými peroxykyselinami jsou diacyl- a tetraacyl-peroxy, zejména diperoxydodekandioic kyselina, diperoxytetradekandioic kyselina a diperoxyhexadekandioic kyselina. Vhodné jsou zde také mono- a diperazelainová, mono- a diperbrassylová a N-ftaloyl-amino-peroxikaprínová kyselina.

Bělení chlorem

Prostředky ve vynálezu uváděné přednostně nepoužívají chloru k bělení.

Katalyzátor bělení

Vynález také zahrnuje prostředky obsahující katalyticky účinné množství bělicího katalyzátoru, jako je ve vodě rozpustná sůl manganu.

V prostředcích podle vynálezu se používá bělicí katalyzátor v katalyticky účinném množství. "Katalyticky účinným množstvím" se míní množství postačující (za jakýchkoliv podmínek porovnávacího testu) k zesílení bělicího účinku a odstranění skvrny nebo skvrn ze zkoumaného substrátu. Pro prádelnickou operaci zkoumaný substrát je tedy textilní materiál se skvrnami např. od různých potravin. Pro automatické mytí nádobí zkoumaným substrátem je např. porcelánový hrnek nebo talíř se skvrnami od čaje nebo polyetylenový talíř se skvrnami od rajske omáčky. Podmínky testu jsou různé v závislosti na mycím zařízení a na návycích uživatele. Tudiž čelně plněné pračky typu používaného v Evropě používají méně vody a vyšší koncentraci detergentu než shora plněné pračky v USA. Některé stroje mají podstatně delší prací cyklus než jiné. Někteří uživatelé volí velmi horkou vodu při operacích v pračce, jiní jen teplou nebo dost chladnou vodu. Je samozřejmé, že tyto úvahy se dotýkají katalytické účinnosti bělicího katalyzátoru, a podle toho je nutno příslušně upravit množství bělicího katalyzátoru ve formulacích detergentových a bělicích prostředků. Z praktického hlediska, a ne z důvodů omezení, prostředky a procesy zde uváděné lze nastavit řádově na poměr nejméně 1 díl aktivního bělicího katalyzátoru k 10 milionům dílů prací tekutiny; s výhodou se použije poměr 1-200 ppm katalyzátoru v prací tekutině. K dalšímu znázornění tohoto bodu: účinné jsou řádově 3 mikromoly manganového katalyzátoru při 40°C, pH 10, a to za evropských podmínek s použitím perborátu a bělicího prekurzoru (např. benzoylkaprolaktamu). K dosažení stejných výsledku v amerických podmínkách je třeba zvýšit koncentraci 3-5 krát. A naopak, použití bělicího prekurzoru a perborátu s manganovým katalyzátorem umožní formulátorovi dosáhnout ekvivalentního vybělení při nižší hladině perborátu, než bez manganového katalyzátoru.

Materiál bělicího katalyzátoru může tvořit volná

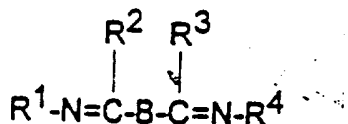
kyselina, nebo může být ve formě některé vhodné soli.

Jeden typ bělicího katalyzátoru je katalytický systém sestávající z kationtu těžkého kovu s definovanou bělicí katalytickou aktivitou, jako je kationt mědi, železa nebo manganu, z kationtu pomocného kovu s malou nebo žádnou katalytickou aktivitou, jako je třeba zinek nebo hliník, a z ochranného prostředku s definovanou konstantou stability katalytických a pomocných kationtů, jímž je zejména etylendiamintetraoctová kyselina, etylendiamintetra (metylenfosfoniová kyselina), a jejich soli rozpustné ve vodě. Takové katalyzátory jsou popsány v USP 4,430.243.

Jiným typem bělicího katalyzátoru jsou komplexy založené na manganu, uvedené v USP 5,246.621 a USP 5,244.594. Výhodnými příklady těchto katalyzátorů jsou $\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{u-O})_3(1,4,7\text{-trimetyl-}1,4,7(\text{triazacyklononan})_2-(\text{PF}_6)_2$, $\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{u-OAc})_2(1,4,7\text{-trimetyl-}1,4,7(\text{triazacyklononan})-(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\text{u-O})_6(1,4,7\text{-trimetyl-}1,4,7(\text{triazacyklononan})_4-(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\text{u-C})_1(\text{u-OAc})_2-(1,4,7\text{-trimetyl-}1,4,7\text{-triazacyklononan})_2-(\text{ClO}_4)_3$, a jejich směsi. Jiné jsou popsány v publikaci Evropských patentových přihlášek čís. 549.272. Jinými ligandy vhodnými pro toto použití jsou 1,5,9-trimetyl-1,5,9-triaza, cyklodekan, 2-metyl-1,4,7-triazacyklononan, 1,2,4,7-tetrametyl-1,4,7-triazacyklononan, a jejich směsi.

Příklady vhodných bělicích katalyzátorů viz. v USP 4,246.612 a USP 5,227.084. Viz také USP 5,194.416, který uvádí komplexy mononukleárního manganu (IV), jako např. $\text{Mn}(1,4,7\text{-trimetyl-}1,4,7\text{-triazacyklononan})(\text{OCH}_3)_3.(\text{PF}_6)$. Ještě jiným typem bělicího katalyzátoru, uváděným v USP 5,114.606, je ve vodě rozpustný komplex manganu (II), (III) a/nebo (IV) s ligandem, kterým je nekarboxylová polyhydroxysloučenina mající nejméně tři po sobě jdoucí skupiny C-OH. Výhodnými ligandy jsou sorbit, idit, dulcit, manit, xylit, arabit, adonit, mezo-erytrit, mezo-inosit, laktóza, a jejich směsi.

USP 5,114.611 uvádí bělicí katalyzátor sestávající z komplexu přechodových kovů, včetně Mn, Co, Fe a Cu, s ligandem, který není (makro)-cyklický. Tyto ligandy mají vzorec:



kde R^1 , R^2 , R^3 a R^4 (kterékoliv z nich může být H, substituovaná alkyl- a aryl-skupina, a to tak, že každé $\text{R}^1\text{-N}=\text{C}-\text{R}^2$ a $\text{R}^3\text{-C}=\text{N}-\text{R}^4$ tvoří pěti nebo šestičlenný kruh. Tento kruh může být dále substituován. B je můstková skupina tvořená O, S, CR^5R^6 , NR^7 a $\text{C}=\text{O}$, přičemž R^5 , R^6 a R^7 může (každé) být H, alkyl nebo aryl, včetně substituovaných nebo nesubstituovaných skupin. Výhodnými ligandy jsou pyridin, pyridazin, pyrimidin, pyrazin, imidazol, pyrazol, a triazolové kruhy. Tyto kruhy mohou být výhodně substituovány substituenty jako je alkyl, aryl, alkoxy, halid a nitro-. Zvláště výhodným je ligand 2,2-bis-pyridylamin. Výhodnými bělicími katalyzátory jsou komplexy Co, Cu, Mn, Fe - bispyridylmetan a bispyridylamin. Velmi výhodnými katalyzátory jsou $\text{Co}(2,2\text{-bispyridylamin})\text{Cl}_2$, di(izothiokyanato)bis-pyridylamin-kobalt(II), trisdipyridylamin-kobalt(II) perchlorát, $\text{Co}(2,2\text{-bispyridylamin})_2\text{O}_2\text{ClO}_4$, bis-(2,2-bispyridylamin)měď(II) perchlorát, tris(di-2-pyridylamin)železo(II) perchlorát, a jejich směsi.

Jinými příklady jsou glukonát manganu, $\text{Mn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}$, a binukleární manganové komplexy s tetra-N-dentátem a bi-N-dentátem jako ligandy, včetně $\text{N}_4\text{Mn}^{\text{III}}(\text{u-O})_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{N}_4)^+$ a $[\text{Bipy}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{u-O})_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{bipy}_2].(\text{ClO}_4)_3$.

Bělicí katalyzátory se také připraví kombinováním vodorozpustného ligandu s vodorozpustnou solí manganu ve vodném prostředí, a koncentrováním výsledné směsi odpařováním. Je zde možno použít kteroukoliv vhodnou sůl

manganu rozpustnou ve vodě. Mangan (II), (III), (IV) a/nebo (V) je snadno komerčně dostupný. V některých případech může být v práci kapalině dostatečné množství manganu, avšak všeobecně se dává přidávat kationty Mn do pracího prostředku jen tolik, aby se zajistilo katalyticky účinné množství. Tudíž sodná sůl ligandu a člen zvolený ze skupiny obsahující MnSO_4 , $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ nebo MnCl_2 (tento je výhodný) se rozpustí ve vodě v molárním poměru ligand : Mn od 1:4 do 4:1 při neutrálním nebo mírně alkalickém pH. Vodu je nutno nejprve odkysličit varem a ochladit probubláváním dusíku. Výsledný roztok se odpaří (pod dusíkem, je-li to žádoucí) a výsledný odparek se použije do bělicího a detergentového prostředku podle vynálezu, a to bez dalšího čištění.

Při jiném způsobu se přidá ve vodě rozpustný zdroj manganu, jako např. MnSO_4 , do bělicího/čistícího prostředku nebo do vodné bělicí/čistící lázně obsahující ligand. Některé typy komplexů se vytvoří *in situ*, a tím je zajištěna lepší bělicí účinnost. V takovém procesu *in situ* je vhodné použít značného molárního přebytku ligandu nad manganem; typické molové poměry ligand:Mn jsou 3:1 až 15:1. Nadbytek ligandu také slouží k vázání přimíslených iontů kovů jako je železo a měď, a tím je chráněna bělicí složka před rozkladem. Jeden takový možný systém je popsán v publikaci přihlášek Evropských patentů, pod čís. 549.271.

Protože zde popisované struktury některých komplexů manganu katalizujících bělení nebyly osvětleny, je možno usuzovat, že obsahují cheláty nebo jiné hydratované koordinační komplexy, které jsou výsledkem interakce karboxylu a atomu dusíku v ligandu s kationtem manganu. Podobně není znám ani oxidační stav kationtu manganu během katalytického procesu, takže valenční stav může být (+II), (+III), (+IV) nebo (+V). Protože je 6 možných bodů připojení ligandu ke kationtu manganu, je možno reálně uvažovat, že ve vodném bělicím prostředí jsou multi-nukleární druhy struktur nebo struktury ve tvaru "klece". Ať je ve skutečnosti forma

aktivního útvaru Mn-ligand jakákoliv, působí skutečně katalytickým způsobem k lepšímu vybělení tvrdošijných skvrn např. od čaje, kečupu, kávy, krve apod.

Jiné bělicí katalyzátory jsou popisovány v Evropské patentové přihlášce čis. 408.131 (katalyzátory s kobaltovým komplexem), čis. 384.503 a 306.089 (katalyzátory kov-poryfyrin), v USP 4,728.455 (mangan/multidentátový ligand), USP 4,711.748 a Evrop. pat. přihláška č. 224.952 (mangan absorbovaný na hlinito-křemičitém katalyzátoru), USP 4,601.845 (hlinito-křemičitý suport s manganem a solí zinku nebo hořčíku), USP 4,626.373 (mangan/ligand), USP 4,119.557 (katalyzátor s železitým komplexem), Německá (BRD) patentová specifikace 2,054.019 (chelant kobaltu), Kanadský patent 866.191 (solí obsahující přechodový kov), USP 4,430.243 (chelant s manganovým kationtem a kationty nekatalyzujících kovů), a USP 4,728.455 (glukonát manganu).

Kinetika relativního uvolňování

Důležitým aspektem podstaty vynálezu je vytvoření prostředku ke zpoždování uvolňování bělicí organické peroxykyseliny do pracího roztoku v poměru k uvolňování enzymu.

Tímto prostředkem může být prostředek ke zpoždování uvolňování bělicí organické perkykyseliny do pracího roztoku.

Alternativně tímto prostředkem může být prostředek pro urychlování uvolňování enzymu do roztoku.

Nejvýhodnějším způsobem je uvolňování jak bělicí peroxykyseliny, tak i uvolňování H_2O_2 .

Prostředky zpožděného uvolňování

Určité prostředky mohou způsobit zpožděné uvolňování samotného zdroje bělicí organické peroxykyseliny do pracího roztoku. Alternativně, je-li zdrojem výchozí sloučenina (prekurzor) peroxykyseliny, mohou prostředky zpožděného uvolňování obsahovat prostředek k zabránění nebo prevenci

"perhydrolytické" reakce in situ, kterou se teprve organická peroxykyselina uvolní do roztoku. Takový prostředek může např. zahrnovat zpožděné uvolňování zdroje peroxidu vodíku do roztoku tím, že např. zpožděně uvolňuje do roztoku některou anorganickou perhydratovanou sůl působící jako zdroj peroxidu vodíku.

Prostředkem zpožděného uvolňování může být povlečení vhodné komponenty povlakem nebo směsným povlakem určeným k zajištění zpožděného uvolňování. Povlak může tudíž sestávat např. z materiálu slabě rozpustného ve vodě, nebo může mít dostatečnou tloušťku tak, aby kinetika rozpouštění zaručovala řízenou rychlost uvolňování.

Materiál povlaku může být aplikován s použitím různých metod. Typický hmotnostní poměr jakéhokoliv povlakového materiálu k bělicí složce činí 1:99 až 1:2, s výhodou 1:49 až 1:9.

Vhodným povlakovým materiálem jsou triglyceridy (např. částečně hydrovaný rostlinný olej, sojový olej, bavlníkový olej), mono- nebo diglyceridy, mikrokrystalinické vosky, želatina, celulóza, mastné kyseliny, nebo jakékoliv jejich směsi.

Jiným vhodným povlakovým materiálem jsou sírany, křemičitany, uhličitany alkalických kovů a kovů alkalických zemin, včetně uhličitanu vápenatého.

Vhodným povlakovým materiálem je křemičitan sodný s poměrem $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ od 1,6:1 do 3,4:1, s výhodou 2,8:1, aplikovaný jako vodný roztok obsahující 2-10% (normálně 3-5%) silikátové sušiny na hmotnost perkarbonátu. Povlak může obsahovat také křemičitan hořečnatý.

Každý anorganický povlakový materiál může být kombinován s organickým pojivem a vytvářet tak složené povlaky "anorganická sůl/organické pojivo". Vhodnými pojivy jsou $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ alkoholetoxyláty obsahující 5-100 molů etylenoxidu na mol alkoholu, a ještě výhodnější jsou $\text{C}_{15}\text{-C}_{20}$ etoxyláty primárních alkoholů obsahující 20-100 molů

etylenoxidu na mol alkoholu.

Jinými výhodnými pojivy jsou určité polymerní materiály. Příklady takových polymerních materiálů jsou polyvinylpyrolidona s průměrnou molekulovou hmotností 12.000 až 700.000, a polyetylglykoly (PEG) s prům. molekulovou hmotností 600 až 10.000. Kopolymery maleinanhydridu s etylenem, metylvinyleterem nebo metakrylovou kyselinou, kdy maleinanhydridu je nejméně 20 mol-procent polymeru, jsou další příklady polymerních materiálů použitých jako pojivo. Tyto polymerní materiály mohou být použity jako takové nebo v kombinaci s rozpouštědly, jako je voda, propylenglykol, a výše zmíněné C_{10} - C_{20} alkohol-etoxyláty obsahující 5-100 molů etylenoxidu na mol alkoholu. Dalšími příklady pojiv jsou C_{10} - C_{20} mono- a di-glycerin-étery, a také mastné kyseliny C_{10} až C_{20} . Jinými příklady pojiv vhodných pro použití dle vynálezu jsou deriváty celulózy, jako je metylcelulóza, etyl-hydroxyethylcelulóza a hydroxyethylcelulóza, a homo- a ko-polymerní polykarbonové kyseliny nebo jejich soli.

Jednou z metod aplikace povlakového materiálu je aglomerace. Pro aglomerační proces je výhodné použít výše popsaná organická pojiva. Lze použít kterýkoliv konvenční aglomerátor/mixér, včetně, ne však pouze, pánve, rotačního bubnu nebo vertikálního mísiče. Také lze aplikovat roztavený povlakový materiál, a to buď nalitím na bělicí činidlo, nebo atomizačním postřikem na jeho fluidní vrstvu.

Jiným prostředkem realizace zpožděného uvolňování je mechanický způsob měnění fyzikálních vlastností bělicího činidla, aby bylo možno řídit rozpustnost a rychlost uvolňování. Vhodné je zhutňování, mechanické vstřikování, manuální vstřikování, a úprava rozpustnosti bělicí sloučeniny volbou velikosti částic příslušné komponenty.

Volba velikosti částic bude záviset jak na složení příslušné komponenty, tak na potřebné kinetice zpožděného uvolňování, avšak je žádoucí, aby velikost částic činila přes 500 mikronů, přičemž výhodný je střední průměr 800-1200

mikronů.

Do dalších postupů pro vytváření prostředků zpožděného uvolňování patří také vhodná volba některé jiné komponenty matrice detergentového prostředku, a to tak, aby po uvedení prostředku do pracího roztoku v něm vytvořené prostředí iontové síly umožňovalo dosáhnout potřebné kinetiky zpožděného uvolňování.

Prostředky urychleného uvolňování

Uvažuje se o všech vhodných prostředcích pro urychlení uvolňování enzymu do roztoku.

Prostředky urychleného uvolňování zahrnují povlékání vhodné komponenty povlakem určeným k urychlení uvolňování. Povlak může tudíž sestávat např. z vysoce, nebo dokonce bouřlivě (šumivě) ve vodě rozpustného materiálu.

Jiné prostředky urychleného zpoždění jsou mechanické, měnící fyzikální vlastnosti enzymu tak, aby se zvýšila rozpustnost a urychlilo uvolňování.

Vhodným postupem je uvážený výběr velikosti částic příslušné komponenty obsahující enzym. Volba velikosti částic závisí jak na složení příslušné komponenty, tak na přání dosáhnout kinetiky urychleného uvolňování. Je žádoucí, aby velikost částic činila méně než 1200 mikronů, výhodný je střední průměr částic 1100-500 mikronů.

Do dalších postupů pro vytváření prostředků zpožděného uvolňování patří také vhodná volba některé jiné komponenty matrice detergentového prostředku, a to tak, aby po uvedení prostředku do pracího roztoku v něm vytvořené prostředí ionické síly umožňovalo dosáhnout potřebné kinetiky urychleného uvolňování.

Zpožděné uvolňování - kinetické parametry

Uvolňování komponenty organické peroxykyseliny z bělicího systému obsahujícího peroxykyselinu ve vztahu k uvolňování enzymové komponenty musí být takové, aby při zde

popsaném testu T50 doba potřebná k dosažení koncentrace rovnající se 50 procentům konečné (maximální) koncentrace zmíněného enzymu byla menší než 120 sekund, s výhodou menší než 90 sekund, a nejvýhodněji menší než 60 sekund, a doba potřebná k dosažení koncentrace rovnající se 50 procentům konečné (maximální) koncentrace uvedené bělicí peroxykyseliny byla větší než 180 sekund, s výhodou 180-480 sekund a nejvýhodněji 240-360 sekund. V jiném hledisku T50 pro enzymovou komponentu musí být nejméně o 100 sekund menší než T50 pro peroxykyselinovou bělicí složku.

V jednom z hlavních aspektů tohoto vynálezu uvolňování bělicí složky je takové, že dle zde popsaného testu T50 doba dosažení hladiny celkově přístupného kyslíku (AvO) rovnající se 50 procentům konečné hladiny činí více než 180 sekund, výhodněji 180-480 sekund, nejvýhodněji 240-360 sekund. Metoda stanovení hladiny AvO je popsána v přihlášce Evropského patentu č. 93870004.4.

V jiném důležitém aspektu tohoto vynálezu, když zdrojem bělicí peroxykyseliny je její prekurzor v kombinaci se zdrojem peroxidu vodíku, kinetika uvolňování peroxidu vodíku do pracího roztoku vzhledem k enzymové komponentě je taková, že dle zde popsané metody T50 doba potřebná k dosažení koncentrace rovné 50% konečné koncentrace zmíněného enzymu je kratší než 120 sekund, výhodněji než 90 sekund, nejvýhodněji než 60 sekund, a doba k dosažení koncentrace rovné 50% konečné (maximální) koncentrace peroxidu vodíku a zmíněného prekurzoru peroxykyseliny je delší než 180 sekund, výhodněji 180-480 sekund, a nejvýhodněji 240-360 sekund.

Je-li enzymem proteáza, konečné (maximální) množství v typickém pracím roztoku činí o 0,1-100 jednotek KNPU, s výhodou 0,5-50 jednotek KNPU, výhodněji 3-30 KNPU, a nejvýhodněji 6-30 KNPU.

Je-li enzymem amyláza, konečné množství v typickém pracím roztoku činí 1-200 jednotek KNU, s výhodou 10-100 KNU, výhodněji 40-80 KNU.

Je-li enzymem lipáza, konečné množství v typické pracím roztoku činí 1-300 jednotek KLU, výhodněji 10-200 KLU, a nejvýhodněji 10-100 KLU.

Je-li enzymem celulóza, konečné množství v pracím roztoku typicky činí 10-1200 jednotek CEVU, s výhodou 50-1000 CEVU, výhodněji 80-500 CEVU.

Konečná (maximální) prací koncentrace bělicího anorganického perhydrátu typicky činí 0,005-0,25% hmotnostních, s výhodou více než 0,05% hmotn. výhodněji více než 0,075% hmotnostních.

Konečná prací koncentrace kteréhokoliv prekurzoru peroxykyseliny typicky činí 0,001-0,08% hmotn., s výhodou 0,005-0,05% hmotn., a nejvýhodněji 0,015-0,05% hmotnostních.

Zpožděné uvolňování - zkušební metoda

Kinetika zpožděného uvolňování je v tomto vynálezu definována na základě "Zkušební metody TA" ("TA test method"), při níž se měří doba potřebná k dosažení A% konečné koncentrace/hladiny příslušné komponenty, byl-li prostředek obsahující tuto komponentu rozpuštěn za standardních (normalizovaných) podmínek dále popsanych.

Standardní podmínky: skleněná kádinka se naplní 1000ml destilované vody při 20°C, do níž se přidá 10g prostředku. Obsah se míchá magnetickým míchačem nastaveným na 100 ot/min. Magnetický míchač má hráškový tvar o max. rozměru 1,5cm a min. rozměru 0,5cm. Za maximální koncentraci/hladinu se pokládá koncentrace dosažená po 10 minutách po vložení prostředku do kádinky s vodou.

Po přidání prostředku do kádinky s vodou se zvolí vhodná analytická metoda ke spolehlivému stanovení okamžité a konečné koncentrace uvažované komponenty.

Takovou analytickou metodou může být kontinuální monitorování koncentrační hladiny, jako např. fotometrie a konduktometrie.

Nebo je možno použít metody stanovení titru roztoku v

určitých časových intervalech, zastavením procesu rozpouštění vhodným prostředkem, jako např. rychlým snížením teploty roztoku, a potom stanovením koncentrace komponenty některou chemickou metodou, např. titrací.

Je možno použít grafické metody včetně vytyčení křivky umožňující výpočet hodnoty TA z hrubých analytických výsledků.

Volba určité analytické metody stanovení koncentrace závisí na povaze této komponenty a celého prostředku, obsahujícího tuto komponentu.

Přídavné detergentové komponenty

Detergentové prostředky podle vynálezu mohou také obsahovat přídavné detergentové komponenty. Přesné vlastnosti těchto přídavných komponent a použité množství budou záviset na fyzikální formě prostředku a na povaze čistící operace, pro kterou bude tento použit.

Prostředky podle vynálezu mohou být formulovány např. jako detergentové prostředky pro ruční a strojní praní, jako přídavné prostředky pro praní, a jako prostředky vhodné pro předčištění prádla se skvrnami, nebo pro strojní mytí nádobí.

Při formulování pro strojní metody, např. pro strojní praní nebo mytí nádobí, prostředky podle vynálezu s výhodou obsahují jednu nebo více přídavných detergentových komponent vybraných z následujících: povrchově aktivní látky, látky maskující ionty těžkých kovů, organické polymerní sloučeniny, supresory mydlinovatění, disperzanty vápenných mýdel, látky suspendující hlínu a bránící jejímu novému usazení (anti-redepoziční činidla), a inhibitory koroze. Prádelnické prostředky mohou také jako přídavnou detergentovou komponentu obsahovat změkčovací činidla.

Povrchově aktivní látky

Detergentový prostředek podle vynálezu jako volitelnou komponentu obsahuje povrchově aktivní činidlo, a to anionické, kationické, neionické amfolytické, amfoterní a s obojetnými ionty, a jejich směsi.

Typický obsah povrchově aktivní látky je 0,1-60% hmotnostních. Výhodnější je 1-35% hmotn., nejvýhodnější 1-20% hmotnostních.

Je výhodné formulovat povrchově aktivní látku jako kompatibilní s příslušnou enzymovou komponentou, obsaženou v prostředku. V případě kapalných a gelových (želé) prostředků je nejvýhodnější formulovat povrchově aktivní činidlo takové, aby podporovalo nebo při nejmenším nedegradovalo stabilitu příslušného enzymu v daném prostředku.

Typický výčet anionických, neionických, amfolytických a obojetných tříd a druhů těchto látek je uveden v USP 3,929.678, uděleném firmě Laughlin a. Heuring 30.12.1975. Další příklady jsou v díle "Surface Active Agents and Detergents" (sv. I a II, Schwartz, Perry a Berch). Výčet vhodných kationických povrchově aktivních látek je uveden v USP 4,259.217, uděleném firmě Murphy dne 31.3.1981.

V případě použití amfolytických, amfoterních a obojetných povrchově aktivních látek se tyto obvykle použijí v kombinaci s jednou nebo více neionických povrchově aktivních látek.

Anionické povrchově aktivní látky

V detergentových prostředcích lze použít v podstatě jakékoliv anionické povrchově aktivní činidlo použitelné pro čisticí účely. Mohou to být soli (např. Na, K, amonné, substituované amonné jako mono-, di- a trietanolaminu) anionického sulfátu, sulfonátu, karboxylátu a sarkosinátu povrchově aktivní látky.

Jinými anionickými povrchovými látkami jsou isethionáty jako acyl-isethionát, N-acyl-aurát, mastné amidy

metyltauridu, alkyljantarany a sulfojantarany, monoestery sulfojantaránů (zejména nasycené a nenasycené C_{12} - C_{18} -monoestery), diestery sulfojantaranu (zejm. nasycené a nenasycené C_6 - C_{14} -diestery), N-acyl-sarkosináty. Vhodné jsou také případně hydrogenované pryskyřičné kyseliny, jako je rosin, hydrogenovaný rosin, a případně hydrogenované pryskyřičné kyseliny obsažené v nebo odvozené od tálového oleje.

Anionické sulfátové povrchově aktivní látky

Anionické sulfátové povrchově aktivní látky k použití dle vynálezu zahrnují lineární a větvené primární alkyl-sulfáty, alkyl-etoxysulfáty, mastné oleyl-glycerin-sulfáty, alkylfenol-etylenoxid-éter-sulfáty, C_5 - C_{17} -acyl-N-(C_1 - C_4 -alkyl) a -N-(C_1 - C_2 -hydroxyalkyl)glukaminsulfáty, a sulfáty alkylpolysacharidů, jako jsou sulfáty alkylpolyglukosidů, (neionických nesulfátovaných sloučenin zde popsanych).

Alkyletoxysulfáty se volí přednostně ze skupiny C_6 - C_{18} -alkylsulfátů, které byly etoxylovány s 0,5-20 moly etylenoxidu na molekulu. Výhodněji alkyletoxysulfátovou povrchově aktivní látkou je C_6 - C_{18} alkylsulfát etoxylovaný s 0,5-20, výhodněji 0,5-5 molů etylenoxidu na molekulu.

Anionické sulfonátové povrchově aktivní látky

Anionické sulfonátové aktivní látky použitelné dle vynálezu jsou soli C_5 - C_{20} lineárních alkyl-benzensulfonátů, alkyl-aster-sulfonátů, C_6 - C_{22} primárních nebo sekundárních alkan-sulfonátů, C_6 - C_{24} -olefin-sulfonátů, sulfonovaných polykarboxylových kyselin alkyl-glycerin-sulfonátů, mastných oleyl-glycerin-sulfonátů, a jakýchkoliv jejich směsí.

Anionické karboxylové povrchově aktivní látky

Anionické karboxylové povrchově aktivní látky vhodné pro použití dle vynálezu zahrnují alkyl-etoxy-karboxyláty,

alkyl-polyetoxy-polykarboxyláty a mýdla ("alkylkarboxyly"), zejména některá zde popsaná sekundární mýdla

Výhodné alkyl-etoxy-karboxyláty pro uvedené užití zahrnují látky se vzorcem $RO(CH_2CH_2O)_XCH_2COO^-M^+$, kde R je alkylskupina C_6-C_{18} , x je 0-10, a rozdělení etoxylátu je takové, že množství materiálu při $X=0$ je menší než 20% hmotn., při $X>7$ je pod 25% hmotn.; průměrné X je 2-4, je-li průměrné R C_{13} nebo méně, a průměrné X je 3-10, je-li průměrné R větší než C_{13} ; a M je kation, s výhodou alkalický kov, kov žiravých zemin, amonium, mono-, di- a tri-etanol-amonium, nejvýhodněji sodík, draslík, amonium, a jejich směsi s ionty hořčíku. Výhodné alkyletoxy-karboxyláty jsou ty, kde R je alkylová skupina $C_{12}-C_{13}$.

Alkyl-polyetoxy-polykarboxyláty jako povrchově aktivní látky mají vzorec $RO-(CHR_1-CHR_2-O)-R_3$, kde R je alkyl skupina C_6-C_{18} , X je 1-25, R_1 a R_2 se zvolí jako skupina obsahující vodík, radikál metylkyseliny, jantarové kyseliny nebo hydroxyjantarové kyseliny a jejich směsí, při čemž nejméně jeden R_1 nebo R_2 je radikál jantarové nebo hydroxyjantarové kyseliny, a R_3 se zvolí jako skupina obsahující vodík, substituovaný nebo nesubstituovaný uhlovodík mající 1-8 atomů uhlíku, a jejich směsi.

Anionická sekundární mýdla jako povrchově aktivní látky

Výhodnými mýdelnými aktivními látkami jsou sekundární mýdla obsahující karboxylovou jednotku napojenou na sekundární uhlík. Sekundární uhlík může být v kruhové struktuře např. jako v kyselině p-oktylbenzoové, nebo v alkyl-substituovaných cyklohexyl-karboxylátech. Výhodná sekundární mýdla by neměla obsahovat žádné éterové ani esterové vazby, a žádné hydroxylové skupiny. I v nadřazené skupině (v amfifilické části) nesmí být atomy dusíku. Sekundární mýdla jako povrchově aktivní látky obvykle

obsahují celkem 11-15 atomů uhlíku, ačkoliv lze tolerovat např. až 16, např. p-oktyl-benzoová kyselina.

Následující obecné struktury dále ilustrují některá sekundární mýdla jako povrchově aktivní látky:

- A. Vysoce výhodná třída sekundárních mýdel obsahuje materiály se sekundárním karboxylem o vzorci $R^3CH(R^4)COOM$, kde R^3 je $CH_3(CH_2)_x$ a R^4 $CH_3(CH_2)_y$, přičemž y může být 0 nebo celé číslo od 1 do 4, x je celé číslo od 4 do 10 a součet $(x+y)$ je 6-10, s výhodou 7-9, nejvýhodněji 8.
- B. Jinou výhodnou třídu sekundárních mýdel tvoří karboxylové sloučeniny, kde karboxylový substituent je na kruhové hydrokarbylové jednotce, tj. jde o sekundární mýdla se vzorcem R^5-R^6-COOM , kde R^5 je alkyl nebo alkenyl C^7-C^{10} , výhodněji C^8-C^9 , a R^6 je kruhová struktura jako benzen, cyklopentan nebo cyklohexan. (Pozn.: R^5 může být vzhledem ke karboxylu na kruhu v poloze orto, meta nebo para.)
- C. Ještě další výhodná třída sekundárních mýdel sestává ze sekundárních karboxylových sloučenin o vzorci $CH_3(CHR)_k-(CH_2)_m-(CHR)_n-CH(COOM)(CHR)_o-(CH_2)_p-(CHR)_q-CH_3$, kde každé R je alkyl C_1-C_4 , přičemž k, n, o, q jsou celá čísla od 0 do 8 za předpokladu, že celkový počet uhlíkových atomů (včetně karboxylového) je v rozsahu 10-18.

V každém z výše uvedených vzorců A, B, C znamená M jakýkoliv vhodný protiiont, zejména podporující rozpustnost ve vodě.

Vysoce výhodná sekundární mýdla pro zde uvedené použití jsou ve vodě rozpustné členy ze skupin obsahujících ve vodě rozpustné soli kyseliny 2-metyl-1-undekanové, 2-etyl-1-dekanové, 2-propyl-1-nonanové, 2-butyl-1-oktanové a 2-pentyl-1-heptanové.

Sarkosináty alkalických kovů jako povrchově aktivní látky

Jinými vhodnými anionickými povrchově aktivními látkami jsou sarkosináty alkalických kovů o vzorci $R-CON(R^1)CH_2-COOM$, kde R je lineární či větvený alkyl nebo alkenyl C_5-C_{17} , R^1 je alkyl C_1-C_4 , a M je iont alkalického kovu. Výhodnými příklady jsou myristyl- a oleyl-metylsarkosináty ve formě svých sodných solí

Neionické povrchově aktivní látky

V detergentových prostředcích lze použít pro čistící účely v podstatě jakoukoliv neionickou povrchově aktivní látku. V dalším jsou neomezujícím způsobem příkladně uvedeny jednotlivé třídy těchto látek.

Neionické amidy polyhydroxy-mastných kyselin

Neionické amidy polyhydroxy-mastných kyselin vhodné pro zde uváděné použití mají strukturní vzorec R^2CONR^1Z , kde: R^1 je H, hydrokarbyl C_1-C_4 , 2-hydroxyetyl, 2-hydroxypropyl nebo jejich směsi, s výhodou alkyl C_1-C_4 , výhodněji C_1 nebo C_2 -alkyl, nejvýhodněji alkyl C_1 (tj. metyl); R^2 je hydrokarbyl C_5-C_{31} , s výhodou nerozvětvený C_5-C_{19} -alkyl nebo alkenyl, výhodněji přímý C_9-C_{17} -alkyl nebo -alkenyl, nejvýhodněji přímý $C_{11}-C_{17}$ -alkyl nebo alkenyl, nebo jejich směsi; Z je polyhydroxy-hydrokarbyl s lineárním řetězcem a nejméně se 3 hydroxyly napojenými přímo na řetězec, nebo jeho alkoxylované deriváty (přednostně etoxylované nebo propoxylované). Z se výhodně derivuje z redukčního cukru redukční aminací; nejvýhodnější Z je glycityl.

Neionické kondenzáty alkylfenolů

Výhodné pro použití dle vynálezu jsou kondenzáty polyetylen-, polypropylen- a polybutylen-oxidu a alkylfenolů. Obecně mají přednost kondenzáty polyetylenoxidu. Tyto sloučeniny tvoří kondenzační produkty

alkylfenolů s alkylem o 6-18 atomech uhlíku případně v rozvětvení, a alkyleneoxidu.

Neionické etoxylované alkoholy

Vhodné pro zde popisované použití jsou alkyl-etoxylátové kondenzační produkty alifatických alkoholů s 1-25 moly etylenoxidu. Alkylový řetězec alifatického alkoholu může být případně rozvětvený, primární nebo sekundární, a obecně obsahuje 6-22 atomů uhlíku. Nejvýhodnější jsou kondenzační produkty alkoholů s alkylem o 8-20 uhlících se 2-10 moly etylenoxidu na mol alkoholu.

Neionické etoxylované/propoxylované mastné alkoholy

Vhodné pro popisované použití jsou etoxylované mastné alkoholy C_6-C_{18} a smíšené etoxy/propoxylované mastné alkoholy, zejména ty rozpustné ve vodě. Z etoxylovaných alkoholů jsou výhodné alkoholy $C_{10}-C_{18}$ při stupni etoxylace 3-50, nejvýhodnější jsou alkoholy $C_{12}-C_{18}$ při stupni etoxylace 3-40. Ze smíšených etoxy-/propoxylovaných mastných alkoholů jsou výhodné ony s alkylem o 10-18 atomech uhlíku při stupni etoxylace 3-30 a stupni propoxylace 1-10.

Neionické kondenzáty EO/PO s propylenglykolem

Vhodné pro zde popisované použití jsou kondenzační produkty etylenoxidu s hydrofobní bází vytvořenou kondenzací propylenoxidu s propylenglykolem. Hydrofobní část těchto sloučenin má výhodnou molekulovou hmotnost 1500-1800, a způsobuje nerozpustnost ve vodě. Příkladem sloučenin tohoto typu jsou některé komerčně dostupné povrchově aktivní látky s označením PluronicTM, prodávané firmou BASF.

Neionické EO kondenzační produkty s propylenoxid/etylendiaminovými addkuty

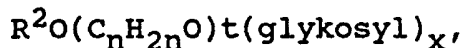
Vhodné pro zde popisované použití jsou kondenzační produkty etylenoxidu s produkty reakce propylenoxidu a

etylendiaminu. Hydrofobní polovina těchto produktů sestává z produktů reakce etylendiaminu a nadbytku propylenoxidu, a obvykle má molekulovou hmotnost 2500-3000. Příkladem neionických povrchově aktivních látek tohoto typu jsou některé komerčně dostupné sloučeniny s označením TetronicTM, prodávané firmou BASF.

Neionické alkylpolysacharidové povrchově aktivní látky

Alkylpolysacharidy vhodné pro zde uváděné použití jsou popsány v USP 4,565.647 (Llenado) z 21.1.1986, kde hydrofobní skupina má 6-30 atomů uhlíku, s výhodou 10-16, a polysacharid, např. polyglykosid, a hydrofilní skupina má 1,3-10, výhodněji 1,3-3, a nejvýhodněji 1,3-2,7 sacharidových jednotek. Je možno použít každý redukující sacharid s 5 nebo 6 atomy uhlíku, např. glukózu, galaktozovou a galaktosylovou polovinu je možno nahradit glukosylovou polovinou. (Hydrofobní skupinu je možno volitelně připojit do polohy 2-, 3-, 4- atd., čímž se glukóza nebo galaktóza dostane proti glukosidu nebo galaktosidu.) Mezisacharidové vazby mohou být např. mezi jednou polohou další sacharidové jednotky a polohou 2-, 3-, 4-, a/nebo 6- předešlé sacharidové jednotky.

Výhodné alkylpolyglykosidy mají vzorec



kde R^2 se volí ze skupin alkyl, alkylfenyl, hydroxyalkyl, hydroxyalkylfenyl, a jejich směsí, v nichž alkyly mají 10-18, výhodněji 12-14 atomů uhlíku; n je 2 nebo 3, t je 0-10, s výhodou 0, a x je 1,3-8, výhodněji 1,3-3, nejvýhodněji 1,3-2,7. Glykosyl se s výhodou derivuje od glukózy.

Neionické amidy mastných kyselin jako aktivní látky

Amidy mastných kyselin pro zde uváděné použití mají vzorec $R^6\text{CON}(R^7)_2$, kde R^6 je alkyl mající 7-21, výhodněji 9-17 atomů uhlíku a každé R^7 se zvolí ze skupiny, kterou

tvoří vodík, alkyl C_{1-4} , hydroxyalkyl C_{1-4} , a $-(C_2H_4O)_xH$, kde x je 1-3.

Amfoterní povrchově aktivní látky

Vhodné amfoterní aktivní látky pro zde popisované použití zahrnují aminoxidy a alkyl-amfokarboxylové kyseliny.

Vhodným příkladem alkyl-amfokarbonové kyseliny pro zde popisované použití je Miranol (TM) C2M Conc, vyráběný firmou Miranol, Inc., Dayton, NJ.

Aminoxidové povrchově aktivní látky

Aminoxidy zde použitelné zahrnují sloučeniny se vzorcem $R^3(OR^4)_xN^0(R^5)_2$, kde jako R^3 se zvolí skupina alkyl, hydroxyalkyl, acylamido-propoyl a fenyl nebo jejich směsi, obsahující 8-26 atomů uhlíku, s výhodou 8-18 atomů C; R^4 je alkylen nebo hydroxyalkylen se 2-3, výhodněji 2 atomy C, nebo jejich směsi; x je 0-5, výhodněji 0-3; a každé R^5 je alkyl nebo hydroxyalkyl s 1-3, výhodněji 1-2 atomy C, nebo je to polyetylenoxidová skupina obsahující 1-3, výhodněji 1 etylenoxidovou skupinu. Skupiny R^5 mohou být vzájemně propojeny, např. přes atom kyslíku nebo dusíku, a vytvořit tak cyklickou strukturu.

Aminoxidové aktivní látky obsahují C_{10-18} alkyl-dimetylaminoxidy a C_{8-18} alkoxyetyl-dihydroxyetyl-aminoxidy. Příklady takových materiálů jsou: dimetyloktylaminoxid, dietyl-decylaminoxid, bis-(2-hydroxyetyl)dodecylaminoxid, dimetyldodecylaminoxid, dipropyl-tetradecylaminoxid, metyletyl-hexadecylaminoxid, dodecylamidopropyl-dimetylaminoxid, cetyl-dimetylaminoxid, stearyl-dimetylaminoxid, tályl-dimetylaminoxid, a dimetyl-2-hydroxy-oktadecyl-aminoxid. Výhodné jsou C_{10-18} -alkyldimetylaminoxid a C_{10-18} -acylamido-alkyldimetylaminoxid.

Povrchově aktivní látky s obojetnými ionty

Do detergentových prostředků podle vynálezu je možno také inkorporovat aktivní látky s obojetnými ionty. Tyto látky je možno krátce popsat jako deriváty případně heterocyklických sekundárních a terciárních aminů, nebo jako deriváty kvaternárních amoniových, kvaternárních fosfoniových a terciárních sulfoniových sloučenin. Příklady zde použitelných aktivních látek s obojetnými ionty jsou betain a sultain.

Povrchově aktivní betainy

Zde použitelné betainy jsou sloučeniny mající vzorec $R(R^1)_2N^+R^2COO^-$, kde R je C_6 - C_{18} -hydrokarbyl, s výhodou C_{10} - C_{16} -alkyl nebo C_{10} - C_{16} -acylamido-alkyl skupina, každé R^1 je typicky C_{1-3} -alkyl, s výhodou metyl, a R^2 je C_{1-5} -hydrokarbyl, s výhodou C_{1-3} -alkylen, a výhodněji C_{1-2} -alkylen. Příklady vhodných betainů jsou: kokosový acylamido-propyl-dimetyl-betain; hexadecyl-dimetyl-betain; C_{12-14} -acylamido-propyl-betain; C_{8-14} -acylamido-hexyldietyl-betain;

4- C_{14-16} -acylmetylamido-dietylamonio/-1-karboxybetain;

C_{16-18} -acylamido-dimetyl-betain; C_{12-16} -acylamido-pentandietyl-betain; C_{12-16} -acylmetylamido-dimetyl betain. Výhodnými betainy jsou C_{12-18} -dimetyl-amonio-hexan- a C_{10-18} -acylamido-propan (nebo etan) dimetyl (nebo dietyl) -betainy. Pro zde uváděné použití jsou také vhodné komplexní betainy.

Povrchově aktivní sultainy

Dle vynálezu použitelné sultainy jsou sloučeniny se vzorcem $R(R^1)_2N^+R^2SO_3^-$, kde R je C_6 - C_{18} -hydrokarbyl, s výhodou C_{10-16} -alkyl, výhodněji C_{12-13} -alkyl, každé R^1 typicky je C_{1-3} -alkyl, s výhodou metyl, a R^2 je C_{1-6} -hydrokarbyl, s výhodou C_{1-3} -alkylen nebo hydroxyalkylen.

Amfolytické povrchově aktivní látky

Do detergentového prostředku dle vynálezu lze použít amfolytické povrchově aktivní látky. Tyto lze zhruba popsat jako alifatické deriváty sekundárních nebo terciárních aminů, nebo jako alifatické deriváty heterocyklických sekundárních a terc. aminů, v nichž alifatický radikál může být s přímým nebo rozvětveným řetězcem.

Kationické povrchově aktivní látky

V detergentových prostředcích lze také použít kationické povrchově aktivní látky, z nichž vhodné jsou kvaternární amoniové látky odvozené od mono- C_{6-16}^- , výhodněji C_{6-10} -N-alkyl- nebo alkenyl-amoniových aktivních látek, v nichž zbylé N-polohy jsou substituovány metylovou, hydroxyetylovou nebo hydroxypropylovou skupinou.

Ve vodě rozpustná pojivá (nosná) sloučenina

Detergentové prostředky podle tohoto vynálezu obsahují jako výhodnou volitelnou komponentu ve vodě rozpustnou pojivou (základní) sloučeninu, přítomnou v typickém množství 1-80%, výhodněji 10-70%, a nejvýhodněji 20-60% z hmotnosti prostředku.

Výhodnými, ve vodě rozpustnými pojivými (základními) komponentami jsou ve vodě rozpustné monomerní polykarboxyláty nebo jejich kyselé formy, homo- nebo ko-polymerní polykarbonové kyseliny nebo jejich soli, v nichž polykarbonová kyselina sestává nejméně ze dvou karboxylových radikálů oddělených od sebe ne více než dvěma atomy uhlíku, karbonáty, bikarbonáty, boráty, fosfáty, silikáty a směsí kteréhokoliv z předešlých.

Karboxylátová nebo polykarboxylátová komponenta může být monomerního nebo oligomerního typu, ačkoliv monomerní polykarboxyláty mívají obecně přednost z důvodů ceny a účinnosti.

Vhodnými karboxyláty s jedním karboxylem jsou ve vodě rozpustné soli kyseliny mléčné a glykolové, a jejich éterové deriváty. Polykarboxyláty se dvěma karboxyly jsou ve vodě rozpustné soli kyseliny jantarové, malonové, (etylendioxy)dioctové, maleinové, diglykolové, vinné, tartronové a fumarové, jakož i éterkarboxyláty a sulfinyl-karboxyláty. Polykarboxyláty se třemi karboxyly jsou zejména ve vodě rozpustné citráty, akonitany a citrakonáty, jakož i jantarové deriváty, jako jsou karboxy-metyloxy-jantarany popsané v Britském patentu č. 1,379.241, laktoxyjantarany popsané v BP č. 1,389.732 a aminojantarany popsané v Holandské přihlášce 7205873, a oxypolykarboxyláty, jako jsou 2-oxa-1,1,3-propan-trikarboxyláty popsané v BP č. 1,387.447.

Polykarboxyláty obsahující čtyři karboxyly jsou oxydijantarany uvedené v BP č. 1,261.829, dále 1,1,2,2-etan-tetrakarboxyláty, 1,1,3,3-propan-tetrakarboxyláty, a 1,1,2,3-propan-tetrakarboxyláty.

Polykarboxyláty se sulfosubstituenty jsou deriváty kyseliny sulfojantarové, uvedené v BP č. 1,398.421 a BP 1,398.422, a v USP 3,936.448, a sulfonované pyrolyzované citráty popsané v BP 1,439.000.

Alicyklickými a heterocyklickými polykarboxyláty jsou cyklopentan-cis, cis, cis-tetrakarboxyláty, cyklopentadien-pentakarboxyláty, 2,3,4,5-tetrahydrofuran-cis, cis, cis-tetrakarboxyláty, 2,5-tetrahydrofuran-cis-dikarboxyláty, 2,2,5,5-tetrahydrofuran-tetrakarboxyláty, 1,2,3,4,5,6-hexan-hexakarboxyláty a karboxymetyl-deriváty polyhydričným alkoholů, jako je sorbitol, manitol a xylitol. Aromatickými polykarboxyláty jsou kyselina mellitová, pyromellitová a deriváty kyseliny ftalové uváděné v BP 1,425.343.

Z výše uvedených polykarboxylátů jsou výhodné hydroxykarboxyláty s obsahem do tří karboxylových skupin na molekulu, a to zejména citráty.

Výchozí kyseliny monomerních a oligomerních

polykarboxylátových chelatačních činidel nebo jejich směsi a směsi jejich solí, jako např. kys. citronová nebo její směsi s citráty jsou rovněž považovány za užitečné pojivé (nosné) komponenty.

Borátová pojiva, jakož i pojivé komponenty, vytvářející borát při uskladnění detergentu nebo při praní, jsou také použitelné, nejsou však výhodné v podmínkách praní pod 50°C, zejména pak pod 40°C.

Příklady karbonátových pojivých komponent jsou uhličitanu alkalických zemin a alkalických kovů, včetně n- a kyselého uhličitanu sodného, a jeho směsi s ultrajemným uhličitanem vápenatým, popsanych v Německé přihlášce č. 2,321.001, zveřejněné 15.11.1973.

Specifickým příkladem ve vodě rozpustných fosfátových pojivých (nosných) komponent jsou tripolyfosfáty alkalických kovů, pyrofosfát sodný, draselný a amonný, ortofosfát sodný a draselný, polymeta/fosfát sodný se stupněm polymerace 6-21, a soli kyseliny fytové.

Vhodnými silikáty jsou ve vodě rozpustný křemičitan sodný s poměrem $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 1,0-2,8, výhodněji 1,6-2,4, a nejvýhodněji 2,0. Silikáty mohou být ve formě anhydridu nebo hydratované soli. Křemičitan sodný s poměrem 2,0 je nejvýhodnější silikát.

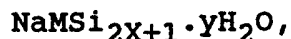
V detergentovém prostředku podle vynálezu jsou silikáty obsaženy v množství 5-50%, výhodněji 10-40% hmotnosti prostředku.

Částečně rozpustná a nerozpustná pojivá (nosná) komponenta

Detergentové prostředky podle vynálezu mohou obsahovat částečně rozpustnou nebo nerozpustnou nosnou komponentu v typickém množství 1-80%, výhodněji 10-70%, a nejvýhodněji 20-60% hmotnosti prostředku.

Příkladem částečně rozpustné komponenty jsou krystalicky vrstvené silikáty. Příkladem ve vodě nerozpustné komponenty jsou hlinitokřemičitany (aluminosilikáty) sodné.

Krystalinicky vrstvené silikáty sodné mají obecný vzorec



kde M je sodík nebo vodík, x je číslo od 1,9 do 4, a y je číslo od 0 do 20. Krystalicky vrstvené silikáty sodné tohoto typu jsou popsány v EP-A-0164514, a metody jejich přípravy v DE-A-3417649 a DE-A-3742043. Pro účely tohoto vynálezu x ve vzorci výše má hodnotu 2, 3, nebo 4, s výhodou 2. Nevýhodnějším materiálem je delta- $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, dodávaný firmou Hoechst AG pod označením NaSKS-6.

Materiál s krystalinicky vrstveným silikátem sodným se s výhodou použije do granulárních detergentových prostředků jako částice s těsnou příměsí pevného, ve vodě rozpustného ionizovatelného materiálu, pro který se zvolí některá organická kyselina, soli organické a anorganické kyseliny, a jejich směsi.

Vhodné aluminosilikátové zeolity vzorec základní jednotky $\text{Na}_2[(\text{AlO}_2)_z(\text{SiO}_2)_y] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, kde z a y činí nejméně 6; molární poměr z k y je 1,0:0,5, a x je nejméně 5, s výhodou 7,5-276, výhodněji 10-264. Aluminosilikátový materiál je v hydratované formě a přednostně krystalinický, s obsahem 10-28, výhodněji 18-22% hmotn. vázané vody.

Aluminosilikátové ionto-výměnné (ionexové) materiály mohou být přírodního původu, přednost se však dává syntetickým. Syntetické krystalinické aluminosilikátové ionexy jsou k dostání pod označením Zeolit A, Zeolit B, Zeolit P, Zeolit X, Zeolit MAP, Zeolit HS, a jejich směsi. Zeolit A má vzorec: $\text{Na}_{12}/(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, kde x je 20-30, nejvýhodněji 27. Zeolit X má vzorec $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 276\text{H}_2\text{O}$.

Maskování iontů těžkých kovů

Detergentové prostředky podle tohoto vynálezu obsahují jako výhodnou volitelnou komponentu látku maskující ionty těžkých kovů. Touto látkou jsou míněny zde použité komponenty, které působí k vytvoření chelátu (komplexu)

s ionty těžkých kovů. Tyto komponenty mají také chelační kapacitu pro vápník a hořčík, avšak přednostně vykazují selektivitu při vázání iontů těžkých kovů, jako je železo, mangan a měď.

Tyto "chelátanty" iontů těžkých kovů (maskovače) obvykle jsou obsaženy v množství 0,005-20%, s výhodou 0,1-10%, výhodněji 0,25-7,5% a nejvýhodněji 0,5-5% hmotnosti prostředku.

Tyto chelátanty iontů těžkých kovů jsou kyselé povahy, mívají např. fosfoniové a karboxylové funkční skupiny, a mohou být přítomny buď ve své kyselé formě nebo jako komplex/sůl s vhodným protikationtem, jako je iont alkálie nebo alkalického kovu, amonium, nebo substituované amonium, nebo jejich libovolné směsi. Výhodný je komplex/sůl rozpustný ve vodě. Molární poměr uvedeného protikationtu k chelátantu je s výhodou nejméně 1:1.

Vhodnými chelátanty iontů těžkých kovů pro použití dle vynálezu jsou organické fosfonáty jako amino-alkylen-poly-(alkylenfosfonáty), etan-1-hydroxy-difosfonáty a nitrilo-trimetylen-fosfonáty alkalických kovů.

Z výše uvedených výhodné jsou dietylen-triamin-penta-(metylenfosfonát), etylendiamin-tri(metylenfosfonát), hexametylendiamin-tetra(metylenfosfonát) a hydroxy-etylen-1, 1-difosfonát.

Jiné vhodné chelátanty jsou kyselina nitrilo-trioctová a polyaminokarbonové kyseliny, jako je kyselina etylendiamintetraoctová, etylentriaminpentaoctová, etylen-diamin-dijantarová, etylendiamin-diglutarová, 2-hydroxypropylendiamin-dijantarová, a jejich soli.

Zejména výhodná je kyselina etylendiamin-N,N-dijantarová (EDDS) nebo její soli alkalických kovů, žíravých zemin, amonia nebo substituovaného amonia. Výhodnými sloučeninami EDDS jsou forma volné kyseliny a sodné nebo hořečnaté soli, nebo jejich komplex. Příkladem výhodných sodných solí EDDS je Na_2EDDS a Na_3EDDS . Příkladem výhodných

hořečnatých komplexů EDDS je $MgEDDS$ a Mg_2EDDS .

Jinými výhodnými chelátanty iontů těžkých kovů pro uváděné použití jsou deriváty kyseliny iminodioctové, jako je 2-hydroxyetyl-dioctová nebo glyceryl-imino-dioctová kyselina, popsané v EP-A-317.542 a EP-A-399.133.

Výhodné jsou také chelátanty: kyselina iminodioctová-N-2-hydroxypropylsulfanová a kyselina asparagová N-karboxymetyl N-2-hydroxypropyl-3-sulfonová, popsané v EP-A-516.102. Vhodné jsou také beta-alanin-N,N-dioctová, asparagyl-N,N-dioctová, aspargyl-N-monooctová a imino-dijantarová kyselina, popsané v EP-A-509.382.

EP-A-476.257 popisuje chelátanty na bázi aminů. EP-A-510.331 popisuje vhodné chelátanty odvozené od kolagenu, keratinu nebo kaseinu. EP-A-528.859 popisuje chelátanty s alkyl-iminodioctovou kyselinou. Rovněž jsou vhodné dipikolinová a 2-fosfonobutan-1,2,4-trikarbonová kyselina, jakož i glycinamid-N,N-dijantarová kyselina (GADS).

System stabilizující enzym

Výhodné prostředky obsahující enzym obsahují také 0,001-10%, výhodněji 0,005-8%, a nejvýhodněji 0,01-6% hmotnostních stabilizátoru enzymu. Stabilizátorem enzymu může být jakýkoliv stabilizační systém, který je kompatibilní s čistícím enzymem. Takový stabilizační systém může obsahovat iont vápníku, kyselinu boritou, propylenglykol, karbonovou kyselinu s krátkým řetězcem, kyselinu bornatou, a jejich směsi. Také může obsahovat reverzibilní inhibitory enzymu, jako je reverzibilní inhibitor proteázy.

Prostředky podle vynálezu dále obsahují 0-10%, výhodněji 0,01-6% hmotnostních vymývače chloru, který brání chloru přidávanému často do pitné vody atakovat a inaktivovat enzym, a to zejména v zásaditém prostředí.

Hladina chloru ve vodě bývá sice nízká, typická je 0,5-1,75ppm, avšak množství chloru v celkovém objemu vody přicházející ve styk s enzymem během praní bývá značné a proto stabilita enzymu by mohla být problematická.

Vhodné anionické vymývače chloru jsou široce známé jako sole obsahující amonné kationty nebo sulfit (siřičitan), bisulfit, thiosulfit (thiosiřičitan), thiosulfát (sirnatan), jodid atd. Rovněž lze použít antioxidantů jako jsou karbamáty, askorbáty atd., organické aminy jako etylendiamintetraoctovou kyselinu (EDTA) nebo její alkalické soli, monoetanolamin (MEA), a jejich směsi. Je-li třeba, je možno použít i jiné vymývače, jako je bisulfát (kyselý síran), nitát, chlorid, zdroje peroxidu vodíku jako je tetrahydrát perboritanu sodného, monohydrát perboritanu sodného a perkarbonát sodný, jakož i fosfát, kondenzovaný fosfát, acetát, benzoát, citrát, mravenčan, laktát, malát, vínan, salicytát atd., a jejich směsi.

Organické polymerní sloučeniny

Organické polymerní sloučeniny jsou zvláště výhodnými komponentami detergentových prostředků podle vynálezu. Míní se jimi v podstatě každá polymerní organická sloučenina obvykle používaná v detergentních prostředcích jako disperzant a anti-redepoziční činidlo (proti opětnému usazování kalu) a činidlo suspendující špínu.

Organické polymerní sloučeniny se v detergentovém prostředku podle vynálezu použije v typickém množství 0,1-30%, výhodněji 0,5-15%, a nejvýhodněji 1-10% hmotnosti prostředku.

Příkladem organických polymerních sloučenin jsou ve vodě rozpustné organické homo- a ko-polymerní polykarbonové kyseliny a jejich soli, v nichž polykarbonová kyselina sestává nejméně ze dvou karboxylových radikálů oddělených od sebe ne více než dvěma atomy uhlíku. Polymery tohoto posledního typu jsou popsány v GB-A-1,596.756. Příklady solí

jsou polyakryláty o molekulové hmotnosti 2000-5000, a jejich kopolymery s maleinovým anhydridem, a takové kopolymery mají molekulovou hmotnost od 20.000 do 100.000, výhodněji 40.000-80.000.

Jinými vhodnými organickými polymery jsou polymery akrylamidu a akrylátu o molekulové hmotnosti 3.000-100.000, a kopolymery akrylátu a fumarátu o mol. hmotnosti 2.000-80.000.

Použitelné jsou zde i polyaminosloučeniny včetně derivátů kyseliny asparagové, popsány v EP-A-305282, EP-A-305283 a EP-A-351629.

Rovněž je zde vhodné použití terpolymerů složených z kyseliny maleinové, akrylové, polyasparagové a vinylalkoholu, zejména oněch se střední molekulovou hmotností 5.000-10.000.

Jinými polymerními sloučeninami vhodnými pro včlenění do detergentových prostředků jsou deriváty celulózy, jako je metylcelulóza, karboxymethylcelulóza a hydroxyethylcelulóza.

Dalšími použitelnými polymerními sloučeninami jsou polyetylglykoly zejména o molekulové hmotnosti 1000-10000, výhodněji 2000-8000, a nejvýhodněji kolem 4000.

Vápno-mýdelné disperzní sloučeniny

Prostředky podle vynálezu mohou obsahovat vápno-mýdelnou disperzní sloučeninu, která má vápno-mýdelnou disperzní sílu (LSDP), definovanou dále, do hodnoty 8, výhodněji do hodnoty 7, a nejvýhodněji do hodnoty 6. Tato disperzní sloučenina je obsažena s výhodou v množství 0,1-40%, výhodněji 1-20%, a nejvýhodněji 2-10% hmotnosti prostředku.

Vápno-mýdelné dispergační činidlo je materiál, který brání srážení alkalických, amonných a amino- solí, mastných kyselin vápníkem nebo hořčíkem. Číselná hodnota účinnosti vápno-mýdelného disperzantu je dána vápno-mýdelnou disperzní silou (kapacitou) (LSDP), která se stanoví disperzním testem

popsaným v článku H.C.Borghettyho a C.A.Bergmana, J.Am.Oil. Chem. Soc., sv. 27, s.88-90 (1950). Tato metoda je široce používána praktiky v oboru, a je uváděna např. v následujících přehledných člancích: W.N.Linfield, Surfactant Science Series sv. 7, s. 3; W.N.Linfield, Tenside Surf. Det., sv. 27, s. 159-161, (1990); a M.K.Nagarajan, W.F.Masler, Cosmetics and Toiletries, sv. 104, s.71-73, (1989). LSDP je procentový hmotnostní poměr disperzního činidla k olejanu sodnému potřebnému k dispergování vápno-mýdelných usazenin vytvořených s 0,025 gramy olejanu sodného v 30ml vody s ekvivalentem tvrdosti 333ppm CaCO_3 ($\text{Ca:Mg}=3:2$).

Povrchově aktivní látky (tenzidy) s dobrou disperzní schopností obsahují určité aminoxidy, betainy, sulfobetainy, alkyl-etoxysulfáty a etoxylované alkoholy.

Příkladné tenzidy s LSDP do hodnoty 8 použité podle vynálezu obsahují C_{16-18} -dimetylaminoxid, C_{12-18} -alkyl-etoxysulfáty se středním stupněm etoxylace 1-5, zejména pak C_{12-15} -alkyl-etoxysulfátové tenzidy se stupněm etoxylace kolem 3 (LSDP=4), a C_{13-15} -etoxylované alkoholy se střed. stupněm etoxylace buď 12 (LSDP=6) nebo 30, prodávané firmou BASF GmbH pod obchodním názvem Lutensol A012 a Lutensol A030.

Polymerní vápno-mýdelné disperzanty vhodné pro popisované použití jsou popsány v článku M.K.Nagarajana a W.F.Maslara, Cosmetics and Toiletries, sv. 104, s.71-73, (1989). Příkladem těchto disperzantů jsou určité, ve vodě rozpustné soli kopolymerů kyseliny akrylové, metakrylové nebo jejich směsí, a akrylamid nebo substituovaný akrylamid, kde typická molekulová hmotnost takových polymerů činí 5.000-20.000.

Systém potlačující tvorbu mydlin

Detergentové prostředky podle vynálezu, formulované pro strojní praní s výhodou obsahují nějaký systém potlačující

tvorbu mydlin, a to v množství 0,01-15%, výhodněji 0,05-10%, a nejvýhodněji 0,1-5% hmotnosti prostředku.

Vhodné potlačující systémy mohou obsahovat některou známou protipěnovou sloučeninu, včetně např. silikonových 2-alkyl a alkanolových protipěnových sloučenin.

Protipěnovou sloučeninou se míní kterákoliv sloučenina nebo směs sloučenin, která působí k potlačení pění nebo tvorby mydlin způsobené roztokem detergentového prostředku, a to zejména při míchání roztoku.

Výhodný systém potlačující tvorbu mydlin sestává z:

- (a) protipěnové sloučeniny, výhodněji silikonové protipěnové sloučeniny, a nejvýhodněji silikonové protipěnové sloučeniny sestávající z kombinace
 - (i) polydimetylsiloxanu v množství 50-99%, výhodněji 75-95% hmotnosti silikonové protipěnové slouč.; a
 - (ii) oxidu křemičitého (siliky) v množství 1-50%, výhodněji 5-25% hmotnosti protipěnové sloučeniny siliko/silika,
 přičemž uvedená kombinace silika/silikonová protipěnová sloučenina se dává v množství 5-50%, výhodněji 10-40% hmotnostních;
- (b) dispergující sloučeniny, nejvýhodněji sestávající z hrabivého silikon-glykolového kopolymeru s obsahem polyoxyalkalenu 72-78% hmotn., a s poměrem etylenoxidu k propylenoxidu 1:0,9 až 1:1,1, v množství 0,5-10% hmotn., výhodněji 1-10% hmotn.; zejména výhodným silikon-glykolovým hrabivým kopolymerem tohoto typu je DC0544, komerčně dostupný od DOW Corning pod obchodním označením DC0544;
- (c) inertní nosné fluidní sloučeniny, nejvýhodněji sestávající z etoxylovaného alkoholu C_{16-18} se stupněm etoxylace 5-50, výhodněji 8-15, v množství 5-80%, výhodněji 10-70% hmotnostních.

Výhodný systém k potlačení tvorby mydlin pro zde

uváděné použití sestává ze směsi alkylovaného siloxanu výše uvedeného typu, a z pevného oxidu křemičitého.

Pevný oxid křemičitý (silika) může být kouřový, precipitovaný (srážený) nebo připravený technikou vytváření gelu. Jeho částice mají průměrnou velikost 0,1-50 mikronů, s výhodou 1-20 mikronů, a povrchovou plochu nejméně 50m²/g. Tyto částice je možno učinit hydrofobními působením dialkylsilyl- a/nebo trialkylsilyl-skupin, a to buď vázáním přímo nebo s pomocí silikonové pryskyřice. Přednost se dává částicím hydrofobizovaným dimetyl- a/nebo trimethylsilyl-skupinami. Odpěňovací sloučenina vhodná pro detergentové prostředky podle vynálezu výhodně obsahuje takové množství oxidu křemičitého, aby hmotnostní poměr silika:silikon byl v rozmezí 1:100 až 3:10, výhodněji 1:50 až 1:7.

Jiným vhodným systémem k potlačení mýdelnatosti je hydrofobně silanovaný (nejvýhodněji trimethylsilanovaný) oxid křemičitý o velikosti částic 10-20 nanometrů a specifickém povrchu nad 50 m²/g, důkladně promísený s fluidním dimethylsilikonem o molekulové hmotnosti 500-200.000 při hmotnostním poměru křemík:silanový oxid 1:1 až 1:2.

Velmi výhodný systém k potlačení mýdelnatosti je popsán v EP-A-0210731 a sestává ze silikonové odpěňovací sloučeniny a organického nosiče o teplotě tání 50-85°C, kde organický nosič sestává z monoesteru glycerinu a mastné kyseliny s uhlíkovým řetězcem o 12-20 atomech uhlíku. Jiný takový výhodný systém je popsán v EP-A-0210721, kdy organickým nosičem je mastná kyselina nebo alkohol s řetězcem o 12-20 atomech uhlíku, nebo jejich směsi, s teplotou tání 45-80°C.

Jiný velmi výhodný systém k potlačení tvorby mydlin je uveden v související (závislé) Evropské přihlášce 91870007.1 firmy Procter and Gamble Co.; tyto systémy tvoří silikonová odpěňovací sloučenina, nosný materiál, organický materiál povlaku a glycerin s hmotnostním poměrem glycerin:silikon 1:2 až 3:1. Související Evropská přihláška 91201342.0 také

uvádí jako vysoce výhodný systém potlačování tvorby mydlin, sestávající ze silikonové odpěňovací sloučeniny, nosný materiál, organický povlak a krystalický nebo amorfni aluminosilikát při hmotnostním poměru aluminosilikát:silikon 1:3 až 3:1. Výhodným nosičem v obou popisovaných vysoce výhodných granulovaných činidlech řídících mýdelnatost je škrob.

Příkladným systémem k potlačení tvorby mydlin je aglomerovaná komponenta vytvořená aglomeračním procesem, sestávající v kombinaci z:

- (i) 5-30%, s výhodou 8-15% hmotnostních komponenty se silikonovou odpěňovací sloučeninou, výhodně sestávající z kombinace polydimetylsiloxanu a oxidu křemičitého.
- (ii) 50-90%, s výhodou 60-80% hmotnostních komponenty obsahující nosný materiál, s výhodou škrob;
- (iii) 5-30%, s výhodou 10-20% hmotnostních komponenty obsahující aglomerační pojivo, při čemž takovým pojivem může být jakákoliv sloučenina nebo směs typicky používaná jako aglomerační pojivo; nejvýhodnější takovou aglomerační pojivou sloučeninou je etoxylovaný alkohol C_{16-18} se stupněm etoxylace 50-100; a
- (iv) 2-15%, s výhodou 3-10% hmotnostních hydrované mastné kyseliny C_{12-18} .

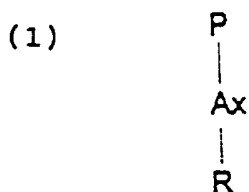
Polymerní inhibitory přenosu barvy

Detergentové prostředky podle vynálezu mohou také obsahovat 0,01-10%, s výhodou 0,05-0,5% hmotnostních polymerního inhibitoru přenosu barvy.

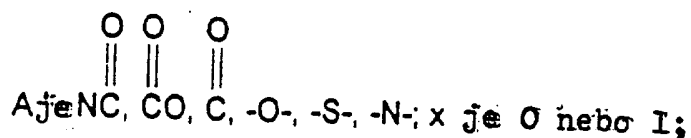
Jako polymerní činidla bránící přenosu barvy se s výhodou volí polymery polyamin-N-oxidu, kopolymery N-vinyl-pyrolidonu a N-vinylimidazolu, polyvinylpyrolidonové polymery, a jejich kombinace.

a) Polymery polyamin-N-oxidu

Polymery polyamin-N-oxidu vodné pro použití dle vynálezu obsahují články s následujícím strukturním vzorcem:

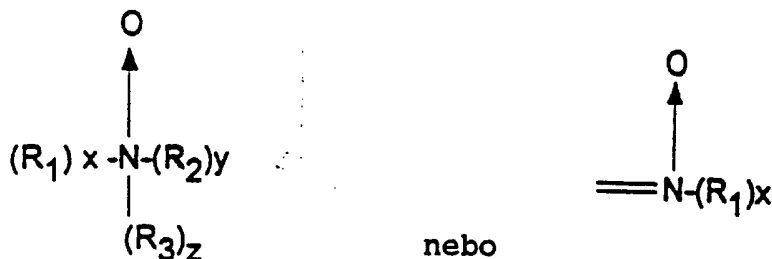


kde P je polymerizovatelný článek, k němuž může být připojena skupina R-N-O, nebo skupina R-N-O je částí polymerizovatelného článku, nebo je to kombinace obou;



R jsou alifatické, etoxylované alifatické, aromatické, heterocyklické nebo alicyklické skupiny nebo jejich kombinace, k nimž může být připojen dusík skupiny N-O, nebo v nichž dusík skupiny N-O je součástí těchto skupin.

Skupinu N-O představuje následující strukturní vzorec:



kde R₁, R₂ a R₃ jsou alifatické, aromatické, heterocyklické nebo alicyklické skupiny nebo jejich kombinace, x nebo/a y nebo/a z je nula nebo 1, a kde dusík skupiny N-O může být připojen k těmto skupinám, nebo je jejich součástí. Skupina

N-O může být součástí polymerizovatelného článku (P) nebo může být připojena k hlavnímu řetězci polymeru, nebo v kombinaci obojího.

Vhodné polyamin-N-oxidy, v nichž skupina N-O tvoří část polymerizovatelného článku, jsou polyamin-N-oxidy, v nichž jako R se zvolí alifatické, aromatické, alicyklické nebo heterocyklické skupiny. Výhodné polyamin-N-oxidy jsou ty, v nichž R je heterocyklická skupina, jako např. pyridin, pyrol, imidazol, pyrolidon, piperidin, chinolin, akridin, a jejich deriváty.

Jinou třídou těchto polyamin-N-oxidů je skupina polyamin-N-oxidů, v nichž dusík skupiny N-O je připojen ke skupině R. Další vhodné polyamin-N-oxidy jsou ty, v nichž skupina N-O je připojena k polymerizovatelnému článku.

Výhodnou třídou polyamin-N-oxidů jsou ty, které mají obecný vzorec (1) a R je aromatická, heterocyklická nebo alicyklická skupina, v níž dusík funkční skupiny N-O je součástí skupiny R. Příklady z této třídy jsou polyamin-N-oxidy, v nichž R je heterocyklická sloučenina jako pyridin, pyrol, imidazol, a jejich deriváty.

Jinou výhodnou třídou polyamin-N-oxidů jsou ty, které mají obecný vzorec (1) a R je aromatická, heterocyklická nebo alicyklická skupina, v níž dusík funkční skupiny N-O je připojen k uvedenému skupině R. Příkladem z této třídy jsou polyaminoxidy, v nichž skupiny R jsou aromata, jako např. fenyl.

Je možno použít jakéhokoliv hlavního řetězce polymeru, pokud vytvořený aminoxidový polymer je ve vodě rozpustný a má inhibiční vlastnosti pro přenos barvy. Příkladem vhodných hlavních řetězců jsou polyvinyl, polyalkyleny, polyestery, polyetery, polyamidy, polyimidy, polyakryláty a jejich směsi.

Amin-N-oxidové polymery podle tohoto vynálezu mají typický poměr aminu k amin-N-oxidu 10:1 až 1:1000000. Avšak počet aminoxidových skupin v polyaminoxidovém polymeru je

možno měnit vhodnou kopolymerizací nebo vhodným stupněm N-oxidace. Výhodný je poměr aminu k amin-N-oxidu 2:3 až 1:1000000, výhodnější 1:4 až 1:1000000, a nejvýhodnější je 1:7 až 1:1000000. Polymery podle tohoto vynálezu zahrnují neorientované nebo blokové kopolymery, v nichž jedním monomerním typem je amin-N-oxid a druhým buď amin-N-oxid nebo nic. Aminoxidový článek polyamin-N-oxidu má $PK_a < 10$, výhodněji $PK_a < 7$, nejvýhodněji $PK_a < 6$.

Polyaminoxidy je možno získat v libovolném stupni polymerizace. Stupeň polymerizace není kritický za předpokladu, že materiál má potřebnou rozpustnost ve vodě a schopnost uchovat barvu. Typická střední molekulová hmotnost je 500-1.000.000, výhodná 1.000-50.000, výhodnější 2.000-30.000, a nejvýhodnější 3.000-20.000.

b) Kopolymery N-vinylpyrolidonu a N-vinylimidazolu

Výhodnými polymery podle vynálezu jsou kopolymery N-vinylimidazolu a N-vinylpyrolidonu o střední molekulové hmotnosti 5.000-50.000, výhodněji 8.000-30.000, a nejvýhodněji 10.000-20.000. Výhodné N-vinylimidazol-N-vinylpyrolidonové kopolymery mají molární poměr N-vinylimidazolu k N-vinylpyrolidonu 1:0,2, výhodněji 0,8:0,3, a nejvýhodněji 0,6:0,4.

c) Polyvinylpyrolidon

V detergentových prostředcích podle vynálezu se také používá polyvinylpyrolidonu ("PVP") o střední molekulové hmotnosti 2.500-400.000, s výhodou 5.000-200.000, výhodněji 5.000-50.000, a nejvýhodněji 5.000-15.000. Vhodný polyvinylpyrolidon je komerčně přístupný od korporace ISP, New York a Montreal, Kanada, pod obchodními názvy PVP K-15 (průměrná molekulová hmotnost 10.000), PVP K-30 (prům. molekulová hmotnost 40.000), PVP K-60 (prům. mol. hmotnost 160.000) a PVP K-90 (prům. mol. hmotnost 360.000). Jinými vhodnými polyvinylpyrolidony komerčně dostupnými od BASF

Cooperation jsou Sokalan HP 165 a Sokalan HP 12.

Polyvinylpyrolidon se použije v detergentových prostředcích dle vynálezu v množství 0,01-5%, s výhodou 0,05-3%, a výhodněji 0,1-2% hmotnosti detergentu. Množství polyvinylpyrolidonu dodávané do pracího roztoku činí 0,5-250ppm, výhodněji 2,5-150ppm, a nejvýhodněji 5-100ppm.

d) Polyvinylloxazolidon

V detergentových prostředcích podle vynálezu se také použije polyvinylloxazolidon jako polymerní činidlo bránící přenosu barvy. Jsou to polyvinylloxazolidony o průměrné molekulové hmotnosti 2.500-400.000, s výhodou 5.000-200.000, výhodněji 5.000-50.000, a nejvýhodněji 5.000-15.000.

Polyvinylloxazolidon se použije v detergentových prostředcích dle vynálezu v množství 0,01-5%, výhodněji 0,05-3% a nejvýhodněji 0,1-2% hmotnosti detergentu. Množství polyvinylloxazolidonu přiváděné do pracího roztoku činí 0,5-250ppm, výhodněji 2,5-150ppm, a nejvýhodněji 5-100ppm.

e) Polyvinylimidazol

V detergentových prostředcích podle vynálezu se také použije polyvinylimidazol jako polymerní činidlo bránící přenosu barvy. Tyto polyvinylimidazoly mají průměrnou molekulovou hmotnost 2.500-400.000, výhodněji 5.000-50.000, a nejvýhodněji 5.000-15.000.

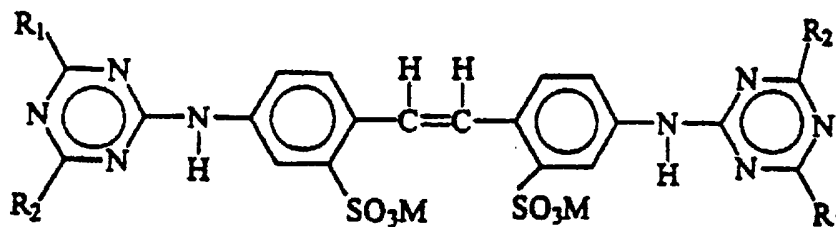
Polyvinylimidazolu se použije v detergentovém prostředku v množství 0,01-5%, výhodněji 0,05-3%, a nejvýhodněji 0,1-2% hmotnosti detergentu. Množství polyvinylimidazolu přiváděné do pracího roztoku činí 0,5-250ppm, výhodněji 2,5-150ppm, a nejvýhodněji 5-100ppm.

Optické zjasňování

V detergentových prostředcích se také použije 0,005-5% hmotnostních určitého typu hydrofilního optického zjasňovače, které má také inhibiční účinek na přenos barvy.

Je-li použit, pak prostředek dle vynálezu bude s výhodou obsahovat 0,01-1% hmotnostních tohoto optického zjasňovače

Hydrofilní optické zjasňovače použité dle tohoto vynálezu mají strukturní vzorec:



kde R_1 se zvolí anilino, N-2-bis-hydroxymetyl a NH-2-hydroxyetyl; za R_2 se zvolí N-2-bis-hydroxyetyl, N-2-hydroxyetyl-N-methylamino, morfolino, chloro, a amino; a M je kation vytvářející sůl, jako např. sodík nebo draslík.

Když ve výše uvedeném vzorci R_1 je anilino, R_2 je N-2-bis-hydroxyetyl a M je kation např. sodík, pak zjasňovač je 4,4 -bis[(4-anilino-6-(N-2-bis-hydroxyetyl)-s-triazinyl) amino]-2,2 -stilbendisulfonová kyselina a dvojsodná sůl. Tento speciální druh zjasňovače je prodáván pod obchodním názvem Tinopal-UNPA-GX společností Ciba-Geigy. Tinopal-UNPA-GX je výhodný hydrofilní optický zjasňovač používaný do detergentových prostředků podle vynálezu.

Je-li R_1 ve výše uvedeném vzorci anilino, a je-li R_2 N-2-hydroxyetyl-N-2-methylamino a M je kation, např. sodík, pak zjasňovač je 4,4 -bis-[4-anilino-6-(N-2-hydroxyetyl-N-methylamino)-s-triazin-2-yl) amino]-2,2 - stilbendisulfonová kyselina - dvojsodná sůl. Tento druh zjasňovače je prodáván pod obchodním názvem Tinopal 5BM-GX společností Ciba Geigy.

Je-li R_1 ve výše uvedeném vzorci anilino, R_2 morfolino a M je kation-sodík, pak zjasňovač je 4,4 -bis-[4-anilino-6-morfolino-s-triazin-2-yl) amino]2,2 - stilbendisulfonová kyselina - sodná sůl. Tento druh zjasňovače je prodáván pod obchodním názvem Tinopal AMS-GX společností Ciba Geigy.

Specifický druh optického zjasňovače zvolený pro

použití dle tohoto vynálezu poskytuje výhodu zvláště účinného inhibitoru přenosu barvy, je-li použit v kombinaci s polymerními činidly pro inhibici přenosu barvy, popsanými výše. Kombinace těchto zvolených polymerních materiálů (např. PVNO a/nebo PVPVI) s těmito zvolenými optickými zjasňovači (např. Tinopal UNPA-GX, Tinopal 5BM-GX a/nebo Tinopal AMS-GX) poskytuje význačně lepší inhibici přenosu barvy ve vodných pracích roztocích, než každá z těchto dvou detergentových komponent, je-li použita samotná. Aniž bychom se vázali na teorii, předpokládáme, že tyto zjasňovače pracují tímto způsobem, protože mají vysokou afinitu k textilnímu materiálu v pracím roztoku, a proto se na něm ukládají poměrně rychle. Rozsah, v němž se zjasňovače ukládají na textil v pracím roztoku lze definovat parametrem nazvaným "koeficient vyčerpání". Tento koeficient obecně je poměr a) materiálu zjasňovače uloženého na textilu k b) počáteční koncentraci zjasňovače v pracím roztoku. V kontextu s přihlášeným vynálezem zjasňovače s poměrně vysokým koeficientem vyčerpání jsou nejvhodnější pro inhibici přenosu barvy.

Je ovšem třeba si uvědomit, že i jiné, konvenční optické zjasňovače mohou být zvoleny a použity v detergentových prostředcích, aby se dosáhlo konvenčního "zjasnění" textilního materiálu spíše, než skutečné inhibice přenosu barvy. Takové použití je konvenční a dobře známé formulátorům detergentových prostředků.

Změkčovací činidla

Podle tohoto vynálezu se také do pracího detergentového prostředku včleňují činidla pro změkčení prádla. Tato činidla mohou být anorganického nebo organického typu. Příkladem anorganických změkčovadel je smektitová hlina popsaná v GB-A-1 400 898. Organická změkčovadla textilu obsahují ve vodě nerozpustné terciární aminy uváděné v GB-A-1 514 276 a v EP-B-0 011 340.

Množství přidané smektitové hlínky je v rozmezí normálně 5-15%, výhodněji 8-12% hmotn., přičemž materiál se přidává jako promísená komponenta ke zbytku formulace. Organická změkčovadla textilu, jako jsou ve vodě nerozpustné terciární aminy nebo amidy s dlouhým dvojřetězcem se použijí v množství 0,5-5% hmotn., normálně 1-3% hmotn., zatím co vysokomolekulární polyetylenoxidy a ve vodě rozpustné kationické materiály se použijí v množství 0,1-2%, normálně 0,15-1,5% hmotnostních.

Jiné volitelné ingredience

Jiné volitelné ingredience vhodné pro včlenění do detergentových prostředků podle vynálezu zahrnují voňavé látky, barviva a plnicí soli, přičemž vhodným plnivem je síran sodný.

Forma detergentových prostředků

Detergentové prostředky podle vynálezu lze formulovat v kterékoliv požadované formě, jako je prášek, granule, pasty, kapaliny a gely (želé). Není výhodné, aby prostředky byly ve formě tablet, nejvýhodnější je forma granulí

Kapalné detergentové prostředky

Detergentové prostředky tohoto vynálezu lze formulovat jako kapalné detergentové prostředky. Takové kapalné detergentové prostředky typicky obsahují 94-35%, výhodněji 90-40%, a nejvýhodněji 80-50% hmotnosti kapalného nosiče, jímž je např. voda, výhodněji směs vody a organického rozpouštědla.

Gelové prostředky

Detergentové prostředky podle vynálezu mohou mít také formu gelu (želé). Takové typické prostředky jsou formulovány s polyalkenyl-polyeterem o molekulové hmotnosti 750.000-4,000.000.

Pevné prostředky

Detergentové prostředky podle vynálezu se výhodně formulují ve formě pevných látek, jako je prášek nebo granule.

Je výhodné, aby velikost částic granulovaného prostředku byla taková, aby nejvíce 5% částic bylo větších než 1,4mm v průměru, a nejvíce 5% částic aby bylo menších než 0,15mm v průměru.

Sypná (objemová) hmotnost granulárního detergentového prostředku podle tohoto vynálezu typicky činí nejméně 450g/litr, obvykleji nejméně 600g/litr, a nejvýhodněji 650-1200 g/litr.

Sypná hmotnost se měří jednoduchým zařízením s nálevkou a pohárkem, sestávajícím z konické nálevky pevně namontované na podstavě a opatřené na spodním konci klapkou umožňující vyprázdnit obsah nálevky do axiálně umístěné válcovité nádoby, postavené pod nálevkou. Nálevka má 130mm na horním a 40mm na dolním konci. Je montována tak, že dolní konec je 140 mm nad horním povrchem podkladu. Nádobka má celkovou výšku 90mm, vnitřní výšku 87mm a vnitřní průměr 84mm. Její nominální objem je 500ml.

Měření se provede tak, že nálevka se ručně naplní práškem, otevře se klapka a prášek přeplní nádobku. Naplněná nádobka se vyjme z rámu a přebytek prášku se stáhne rovným nástrojem, např. nožem. Plná nádobka se potom zváží a získaná hodnota hmotnosti prášku se zdvojnásobí, aby se získala sypná hmotnost v g/litr. Měření se podle potřeby zopakuje.

Výrobní postupy- granulované prostředky

Všeobecně granulární detergentové prostředky podle tohoto vynálezu lze vyrobit nejrůznějšími metodami, včetně míchání za sucha, sušení rozstřikováním, aglomerací a granulací.

Metody praní

Prostředků podle vynálezu je možno použít v podstatě při každé metodě praní nebo čištění, včetně strojních metod praní a mytí nádobí.

Strojní mytí nádobí

Výhodnou metodou strojního mytí nádobí je omytí zašpiněných kusů nádobí, skla, hrnců a příborů a jejich shluků vodným roztokem s rozpuštěným nebo dispergovaným účinným množstvím prostředku pro strojní mytí podle tohoto vynálezu. Účinným množstvím prostředku se jako typické míní 8-60g produktu rozpuštěného nebo dispergovaného v mycím roztoku objemu 3-10 litrů, což jsou typické dávky produktu a objemy roztoku běžně používané při konvenčních metodách strojního mytí nádobí.

Metody stojního praní

Metody strojního praní sestávají z praní špinavého prádla vodným pracím roztokem v pracím stroji, v němž je rozpuštěno nebo dispergováno účinné množství detergentového prostředku pro strojní praní podle tohoto vynálezu. Detergent je možno přidat do pracího roztoku buď přes disperzní zásuvku pračky nebo rozdělovacím zařízením. Typickým účinným množstvím detergentového prostředku se míní 40-300g produktu rozpuštěného nebo dispergovaného v pracím roztoku o objemu 5-65 litrů, což jsou typické dávky produktu a objemy roztoku běžně používané při konvenčních metodách strojního praní prádla.

Ve výhodné metodě praní dispenzní zařízení obsahující účinné množství detergentového prostředku ho vsune do bubnu pračky s výhodou s čelním plněním, a to ještě před začátkem pracího cyklu.

Dispenzní zařízení je nádobka na detergentový prostředek, používaná k dodání produktu přímo do pračky. Její objem musí být takový, aby obsáhla dostatek detergentového prostředku v množství, které se normálně

používá při praní.

Po naplnění pračky prádlem se dispenzní zařízení obsahující detergentový prostředek umístí do bubnu. Na počátku pracího cyklu pračky se zavede voda do bubnu, který začne periodicky rotovat. Konstrukce dispenzního zařízení musí být taková, aby umožnila jeho naplnění suchým detergentovým prostředkem, avšak potom aby umožnila uvolňování tohoto prostředku během pracího cyklu jako důsledek míchání při otáčení bubnu, a také jako důsledek ponoření prostředku do prací vody.

Pro toto uvolňování detergentového produktu během praní musí dispenzní zařízení mít určitý počet otvorů, kterými prostředek může procházet. Alternativně, toto zařízení může být vyrobeno z materiálu, který je propustný pro kapaliny a nepropustný pro pevný produkt, což umožní uvolňování rozpuštěného prostředku. Je výhodné, aby detergentový prostředek byl rychle uvolňován na počátku pracího cyklu, a aby v bubnu pračky tak vznikla přechodně lokálně vysoká koncentrace komponent jako je ve vodě rozpustná pojivá (základní) komponenta a komponenta maskující ionty těžkých kovů, a to v tomto stadiu pracího cyklu.

Výhodná dispenzní zařízení jsou znova použitelná a jsou konstruována tak, že jejich neporušenost se uchová jak v suchém stavu, tak i při pracím cyklu. Zejména výhodná dispenzní zařízení použitelná ve shodě s tímto vynálezem byla popsána v následujících patentech: GB-B-2,157.717, GB-B-2,157.718, EP-A-0201376, EP-A-0288345 a EP-A-0288346. Článek J. Blanda, Manufacturing Chemist, list. 1989, ss.41-46 také popisuje velmi výhodné disperzní zařízení pro granulární prací prostředky typu běžně známého jako "granulát".

Velmi výhodná dispenzní zařízení jsou uvedena v publikovaných přihláškách Evropských patentů ("European Patent Applic. Publ.") čís. 0343069 a 0343070. Tato poslední přihláška popisuje zařízení sestávající z ohebného pytle

připojeného k nosnému kroužku tvořícímu otvor, při čemž otvor je uzpůsoben tak, aby vpustil do pytle množství prostředku dostačující na jeden prací cyklus pracího procesu. Část pracího média přitéká otvorem do pytle, rozpustí prací prostředek, a roztok pak vychází otvorem ven do pracího média. Nosný kroužek je opatřen maskou bránící odtečení smočeného nerozpuštěného prostředku; uspořádání masky sestává z radiálních stěn jdoucích od centrálního výčnělku ve formě paprskového kola, nebo podobné konstrukce, v níž stěny mají tvar šroubovice.

Identifikační zkratky komponent detergentových prostředků mají následující význam:

XYAS	: $C_{1X}-C_{1Y}$ -alkylsulfát sodný
24EY	: Převážně lineární primární C_{12-14} alkohol kondenzovaný v průměru s Y moly etylenoxidu
XYEZ	: Převážně lineární primární $C_{1X}-C_{1Y}$ -alkohol kondenzovaný v průměru se Z moly etylenoxidu
XYEZS	: $C_{1X}-C_{1Y}$ -alkylsulfát sodný kondenzovaný v průměru se Z moly etylenoxidu na mol
TFAA	: $C_{16}-C_{18}$ -alkyl N-metylglukamid
Silikát	: Amorfni křemičitan sodný (poměr $SiO_2:Na_2O=2,0$)
NaSKS-6	: Krystalinicky vrstvený křemičitan se vzorcem $\delta-Na_2Si_2O_5$
Karbonát	: Bezvodý uhličitan sodný
Polykarboxylát:	1:4 kopolymer kyseliny maleinové a akrylové, střední molekulová hmotnost 80.000
Zeolit A	: Hydratovaný aluminosilikát sodný se vzorcem $Na_{12}(AlO_2SiO_2)_{12} \cdot 27H_2O$ s velikostí primárních částic 1-10 mikronů
Citrát	: Dihydrát citrátu trojsodného
Perkarbonát:	Bélicí bezvodý porkarbonát sodný s empirickým

(rychle se uvolňující částice) vzorcem $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ povlečený smíšenou solí se vzorcem $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$, kde n je 0,29 a hmotnostní poměr perkarbonátu ke smíšené soli je 39:1

Perkarbonát: Bělící bezvodý perkarbonát sodný s povlakem (pomalu se uvolňující částice) silikátu sodného (poměr $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 2:1$) při hmotnostním poměru perkarbonátu k silikátu 39:1

TAED : Tetraacetyl-etylendiamin

TAED : Částice vytvořená aglomerací TAED s kyselinou (pomalu uvolňovaná částice) citronovou a polyethylenglykolem (PEG) o mol. hmotnosti = 4.000, při hmotnostním poměru komponent TAED:kys citronová:PEG 75:10:15, povlečená vnějším povlakem kys. citronové při hmotnostním poměru aglomerát: kys. citronová 95:5

Benzoyl- kaprolaktam : Částice vytvořená aglomerací benzoyl-kaprolaktamu (BzCl) s kys. citronovou a (pomalu uvolňovaná částice) polyethylenglykolem (PEG) o mol. hmotnosti = 4.000, s hmotnostním poměrem komponent BzCl:kys. citronová:PEG 63:21:16, povlečená vnějším povlakem kys. citronové při hmotn. poměru aglomerát:kys. citronová 95:5

TAED : Částice vytvořená aglomerací TAED s částečně (pomalu uvolňovaná částice) neutralizovaným polykarboxylátem při hmotnostním poměru TAED: polykarboxylát 93:7, povlečená polykarboxylátem při hmotn. poměru aglomerát:povlak 94:6

EDDS : Částice vytvořená rozprašovacím sušením EDDS s (pomalu uvol. MgSO_4 při hmotnostním poměru 26:74 částice)

Proteáza : Proteolytický enzym prodáváný pod obchodním názvem Savinase firmou Novo Industries A/S, mající aktivitu 13 KNPU/g.

Amyláza : Amylolitický enzym prodáváný pod obchodním

- názvem Termamyl 60T firmou Novo Industries A/S s aktivitou 300 KNU/g
- Celuláza** : Celulozolytický enzym prodáváný firmou Novo Industries A/S s aktivitou 1000 CEVU/g
- Lipáza** : Lipolytický enzym prodáváný pod obchodním názvem Lipolase společností Novo Industries A/S s aktivitou 165 KLU/g
- CMC** : Karboxymethylcelulóza - sodná sůl
- HEDP** : 1,1-hydroxyetan-difosfoniová kyselina
- EDDS** : Etylendiamin-N,N -dijantarová kyselina /S,S/-izomer, ve formě sodné soli
- PVNO** : Poly(4-vinylpyridin)-N-oxid, kopolymer vinylimidazolu a vinylpyrolidonu s průměrnou molekulovou hmotností 10.000
- Granulární suspensor (inhibitor) mýdelné pěny** : 12% silikon /SiO₂, 18% stearylalkoholu, 70% škrobu v granulované formě
- Neionikum** : Smíšené etoxylo-/propoxylovaný mastný alkohol C₁₃₋₁₅ s prům. stupněm etoxylace 3,8 a prům. stupněm propoxylace 4,5, prodáváný pod obch. názvem Plurafac LF404 společností BASF GmbH (slabé pění)
- Metasilikát** : Metasilikát sodný (poměr SiO₂:Na₂O=1,0)
- Fosfát 480N** : Tripolyfosfát sodný
- PB1** : Neorientovaný kopolymer 3:7 kyseliny akrylové/metakrylové, střední mol. hmotnost 3.500
- Kationický laktam** : Kationický prekurzor bělicí peroxykyseliny-sůl trialkylamonium-metylen-C₅-alkyl-kaprolaktam s tosylátem
- DETPMP** : Dietylen-triamin-penta (metylenfosfoniová kyselina), prodávána pod názvem Dequest 2060 firmou Monsanto
- Bismut-nitrát** : sůl dusičnan vizmutitý
- Parafin** : Parafinový olej prodáváný pod názvem Winog 70 firmou Wintershall
- BSA** : Amylolytický enzym prodáváný pod názvem LE17

společností Novo Industries A/S (přibližně
1%-ní aktivita enzymu)

Sulfát : Bezvodý síran sodný

pH : Měří se 1%-ní roztok v destilované vodě při
20°C

Příklad 1

Byly připraveny následující prací detergentové
prostředky - čísla udávají hmotnostní procento komponenty.
Prostředek A je porovnávací, prostředky B až E jsou podle
vynálezu.

	A	B	C	D	E
45AS/25AS (3:1)	9,1	9,1	9,1	9,1	7,0
35AE3S	2,3	2,3	2,3	2,3	4,0
24E5	4,5	4,5	4,5	4,5	3,0
TFAA	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Zeolit A	13,2	13,2	13,2	13,2	15,0
Na SKS-6/kys. citronová (79:21)	15,6	15,6	15,6	15,6	13,0
Krabonát	7,6	7,6	7,6	7,6	8,0
TAED (rychle uvolňovaný)	6,3	--	--	--	--
TAED (pomalu uvolňovaný)	--	5,0	--	2,3	5,0
Benzoyl-kaprolaktam (pomalé uvolňování)	--	--	5,0	2,7	--
Perkarbonát (rychlé uvolňování)	22,5	--	--	22,5	--
Perkarbonát (pomalé uvolňování)	--	22,5	22,5	--	--
PB1	--	--	--	--	16,0
DETPMP	0,5	0,8	--	--	--
EDDS (rychle uvolňovaná částice)	--	--	0,3	0,75	0,5
Proteáza	0,55	1,27	0,55	1,27	1,3
Lipáza	0,15	0,15	0,15	0,15	0,2
Celuláza	0,28	0,28	0,28	0,28	0,3
Amyláza	0,27	0,27	0,27	0,27	0,3
Polykarboxylát	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1
CMC	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
PVNO	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Granulární suspensor (inhibitor) mýdelné pěny	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Stopy/různé do 100%					

Pro prostředek A až D byly získány následující hodnoty testu T50 (v sekundách):

T50	A	B	C	D
Proteáza	<60	<60	<60	<60
Peroxykyselina	130	190	205	240
AVO	95	225	230	115

Komparativní testy

Zkušební metoda - odstranění skvrn

Příprava hadrových vzorků

Tři bílá bavlněná prostěradla byla předprána v nebiologickém silném detergentu bez bělicí složky. Z každého prostěradla byla vyříznuta sada šesti zkušebních hadříků velikosti 6 x 6 cm. Na každou sadu hadříků byly rovnoměrně namalovány skvrny.

Mimo to byly také použity předzpracované hadříky z institutu EMPA.

Celkem byly použity následující sady hadříků:

Enzymatické skvrny:

Tráva

Bělitelné skvrny:

EMPA: Krev;

EMPA: Krev Mléko Inkoust (BMI)

Mastné skvrny:

Bílá káva

Rtěnka

Všechny sady textilních vzorků byly podrobeny jednomu pracímu cyklu v automatické pračce. Potom panel expertů s pomocí čtyřbodového Scheffeho měřítka hodnotil odstranění skvrn. Kombinace průměrů párových výsledků z každé sady porovnání je uvedena níže, kde prostředek A je použit jako referenční.

Podrobněji: Byla použita automatická pračka Miele 698WM a zvolen krátký cyklus 40°C. Tvrdost použité vody: 12° německých (Ca:Mg = 3:1). Použilo se 75 g detergentu

vloženého do dispenzního zařízení uprostřed prádla. Jeden hadřík od každého typu byl prán spolu s 2,7 kg balastního prádla - mírně zašpiněných prostěradel (1 týden domácího užívání).

Porovnávací testování - odstranění skvrn

Výše uvedená testovací metoda byla provedena porovnáváním účinnosti prostředku B s referenčním prostředkem A při odstraňování skvrn různého typu. Výsledky byly následující:

Typ skvrn	Výsledek (PSU)
EMPA: krev	+2,8*
EMPA BMI	+1,6*
Tráva	+1,0*
Bílá káva	+1,1*
Rtěnka	+0,8

*Platnost s pravděpodobností 95%

Příklad 2

Podle vynálezu byly připraveny následující prostředky pro strojní mytí nádobí obsahující bělicí složku (údaje jsou v hmotnostních dílech)

	A	B	C	D	E	F	G
Citrát	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	-
480N	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	-
Karbonát	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	-
Fosfát	-	-	-	-	-	-	38,0
Silikát (jako SiO ₂)	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	14,0
Metasilikát (jako SiO ₂)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	2,5
PN1	1,2	1,2	1,5	1,5	1,5	2,2	1,2
TAED (pomalé uvolňování)	2,2	2,2	2,2	3,5	-	2,2	2,2
Kationický laktam	-	-	-	-	3,3	-	-
Parafin	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Bismut-nitrát	-	0,2	0,2	0,2	0,3	0,4	0,2
Proteáza	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Anyláza	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	-
BSA	-	-	-	-	-	-	1,5

~~E.J.~~
~~C1437~~

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Detergentový prostředek obsahující
 - (a) enzym; a
 - (b) bělicí systém s organickou peroxykyselinou, v kterémžto prostředku je vytvořeno opatření pro zpoždování uvolňování organické peroxykyseliny do pracího roztoku v porovnání s uvolňováním enzymu, a to tak, že při zde popsané zkoušce T50 doba k dosažení koncentrace rovné 50% maximální koncentrace enzymu je menší než 120 sekund, a doba k dosažení koncentrace rovné 50% maximální koncentrace organické peroxykyseliny je větší než 180 sekund.
2. Detergentový prostředek podle nároku 1, kdy doba potřebná k dosažení koncentrace rovné 50% maximální koncentrace organické peroxykyseliny je 180-480 sekund.
3. Detergentový prostředek obsahující
 - (a) enzym; a
 - (b) bělicí systém s organickou peroxykyselinou, v kterémžto prostředku je vytvořeno opatření pro zpoždování uvolňování organické peroxykyseliny do pracího roztoku v porovnání s uvolňováním enzymu, a to tak, že při zde popsané zkoušce T50 doba k dosažení koncentrace rovné 50% maximální koncentrace enzymu je nejméně o 100 sekund menší, než doba potřebná k dosažení 50% maximální koncentrace organické peroxykyseliny.
4. Detergentový prostředek podle kteréhokoliv z nároků 1-3, kdy bělicí systém s organickou peroxykyselinou sestává z kombinace
 - (i) zdroje peroxidu vodíku; a
 - (ii) výchozí sloučeniny (prekurzoru) bělicí organické peroxykyseliny
5. Detergentový prostředek podle nároku 4, v němž výchozí sloučenina (prekurzor) bělicí organické peroxykyseliny po "perhydrolýze" poskytne peroxykyselinu, kterou je

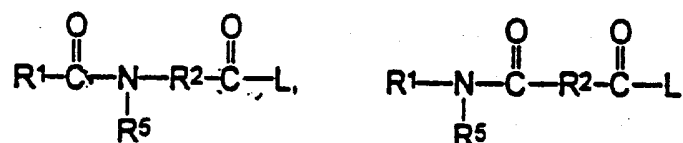
(i) kyselina perbenzoová nebo její nekationický substituovaný derivát;

nebo

(ii) kationická peroxykyselina

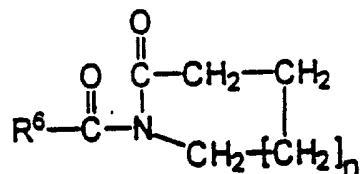
6. Detergentový prostředek podle nároku 5, v němž výchozí sloučeninou (prekurzorem) bělicí peroxykyseliny je skupina sestávající z:

a) bělicího prekursoru substituovaného na amidu, s obecným vzorcem:



kde R^1 je aryl- nebo alkaryl skupina s 1-14 atomy uhlíku, R^2 je arylen nebo alkarylen s 1-14 atomy uhlíku, R^5 je vodík nebo alkyl, aryl nebo alkaryl s 1-10 atomu uhlíku, L je odštěpující se skupina; nebo

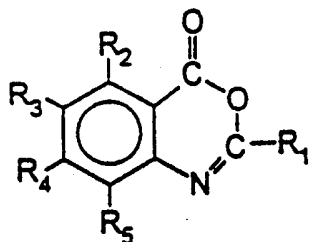
b) bělicí prekursor N-acylovaný laktam se vzorcem:



kde n je 0-8, s výhodou 0-2, R^6 je aryl- alkoxyaryl- nebo alkaryl-skupina s 1-12 atomy uhlíku, nebo substituovaná fenylskupina obsahující 6-18 atomů uhlíku;

a směsi a) a b)

7. Detergentový prostředek podle nároku 4, v němž prekurzorem bělicí peroxykyseliny je



- Kde R_1 je H, alkyl, alkaryl, aryl, arylalkyl, a kde R_2 , R_3 , R_4 a R_5 jsou stejné nebo odlišné substituenty zvolené z následujících: H, halogen, alkyl, alkenyl, aryl, hydroxyl, alkoxy, amino, alkylamino, $-COOR_6$, kde R_6 je H nebo alkylskupina a karbonylové funkce.
8. Detergentový prostředek podle nároku 4, kdy uvedenou výchozí sloučeninou bělicí peroxykyseliny je tetraacetyl-etylendiamin.
9. Detergentový prostředek podle nároku 4, kdy uvedeným zdrojem peroxidu vodíku je anorganická perhydrátová sůl.
10. Detergentový prostředek podle nároku 9, kdy uvedenou anorganickou perhydrátovou solí je perkarbonát alkalického kovu.
11. Detergentový prostředek podle kteréhokoliv z nároků 1-10, který dále také obsahuje bělicí katalyzátor.
12. Detergentový prostředek podle nároku 11, kdy uvedený bělicí katalyzátor tvoří skupina $Mn^{IV}_2(u-O)_3(1,4,7\text{-trimetyl-1,4,7-triazacyclononan})_2-(PF_6)_2$, $Mn^{III}_2(u-O)_1(u-OAc)_2(1,4,7\text{-tri-metyl-1,4,7-triazacyclononan})_2-(ClO_4)_2$; $Mn^{IV}_4(u-O)_6(1,4,7\text{-triazacyclononan})_4-(ClO_4)_2$; $Mn^{III}Mn^{IV}_4(u-O)_1(u-OAc)_2(1,4,7\text{-tri-metyl-1,4,7-triaza-cyclononan})_2-(ClO_4)_3$; $Mn(1,4,7\text{-trimetyl-1,4,7-triaza-cyclononan}(OCH_3)_3.(PF_6)$; $Co(2,2\text{-bispyridylamin})Cl_2$; Di- (isothiokyanato) bispyridylamin- cobalt(II);

Tris- dipyridylamin- kobalt(II) perchlorát;
 $\text{Co}(2,2\text{-bispyridylamin})_2\text{-O}_2\text{ClO}_4$; Bis-(2,2 bispyridylamin)
 měď(II) perchlorát; Tris(di-2-pyridylamin) železo (II)
 perchlorát; Mn-glukonát; $\text{Mn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$; $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}$;
 binukleární Mn v komplexu s tetra-N-dentátem a bi-N-
 dentátem jako ligandem, včetně $\text{N}_4\text{Mn}^{\text{III}}(\text{u-O})_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{N}_4$
 a $[\text{Bipy}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{u-O})_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{bipy}_2]\text{-(ClO}_4)_3$ a jejich směsí.

13. Detergentový prostředek podle kteréhokoliv z nároků 1-12, který je bez chloru jako bělicí složky.
14. Detergentový prostředek podle kteréhokoliv z nároků 1-13, který není ve formě tablet.
15. Použití detergentového prostředku podle kteréhokoliv z nároků 1-14 při metodě praní prádla, při níž se detergentový prostředek vpraví do pracího roztoku s pomocí dispensního zařízení, vloženého do bubnu pračky před započetím praní.