SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**

ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(22) Dátum podania: 03.05.93

(31) Číslo prioritnej prihlášky: 07/881 979

(32) Dátum priority: 12.05.92

(33) Krajina priority: US

(43) Dátum zverejnenia: 08.11.1995

(86) Číslo PCT: PCT/US93/04107, 03.05.93

(21) Číslo dokumentu:

1346-94

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[6] :

C 11 D 1/62,
C 11 D 3/00,
C 11 D 1/645,
D 06 M 13/463

(71) Prihlasovateľ: The Procter & Gamble Company, Cincinnati, OH, US;

(72) Pôvodca vynálezu: Baker Ellen Schmidt, Cincinnati, OH, US;
Bodet Jean-François, Brussels, BE;
Demeyere Hugo Jean Marie, Merchtem, BE;
Hartman Frederick Anthony, Cincinnati, OH, US;
Hubesch Bruno Albert, Tervuren-Vossem, BE;
Mermelstein Robert, Cincinnati, OH, US;
Taylor Lucille Florence, Middletown, OH, US;
Wahl Errol Hoffman, Cincinnati, OH, US;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Koncentrované prípravky na zmäkčovanie tkanín obsahujúce biodegradabilné tkanivové zmäkčovadlá**

(57) Anotácia:
Koncentrované prípravky obsahujú zlúčeninu so zmäkčujúcimi účinkami na tkaninu, ktorá nesie dve hydrofóbne skupiny pripojené ku zvyšku molekuly esterovými väzbami (DEQA). Prípravok ďalej obsahuje modifikátory viskozity a/alebo disperzibility, čo sú katiónové povrchovoaktívne látky s jedným dlhým alkylovým reťazcom, vysoko etoxylované neiónové povrchovoaktívne látky a/alebo zmes oboch zložiek. Ďalej sú opísané dopredu pripravené zmesi DEQA a modifikátorov viskozity a/alebo disperzibility, ktoré znižujú viskozitu taveniny DEQA. Spôsob prípravy kvapalných prípravkov je založený na zriedení pevných častícových prípravkov obsahujúcich DEQA vodou a spôsob zmäkčovania tkanín je založený na použití uvedených prípravkov.

Koncentrované prípravky na zmäkčovanie tkanín obsahujúce biodegradabilné tkaninové zmäkčovadlá

Oblasť techniky

Predkladaný vynález sa týka koncentrovaných kvapalných a pevných prípravkov na opracovanie textilných tkanín. Konkrétne sú predmetom vynálezu prípravky na opracovanie textilných tkanín určené do cyklu plákania pri praní textilu, ktoré zlepšujú mäkkosť a elektrostatické vlastnosti tkanín. Prípravky je možné dobre skladovať, majú vhodnú viskozitu a sú biodegradabilné.

Doterajší stav techniky

V doterajšom stave uvedenej preblematiky existuje veľa obtiaží spojených s tvorbou alebo výrobou tkaninových kondicionérov. Viz napr. U.S. patent 3 904 533, Neiditch a kol., vyd. 9.9.1975. Japonská Laid Open Publication 1 249 129, predl. 4.10.1989 popisuje obtiaže spojené s dispergovaním účinných zložiek tkaninového zmäkčovadla, ktoré sú tvorené dvomi dlhými hydrofobnými reťazcami prerušenými esterovými väzbami ("diesterové kvartétne amóniové zlúčeniny"); dispergovanie rieši rýchlym mixovaním. U.S. patent 5 066 414, Chang, vyd. 19.11.1991 uvádza a nárokuje prípravky obsahujúce zmes kvartérnych amóniových solí obsahujúcich aspoň jednu esterovú väzbu, neiónovú povrchovo aktívnu látku napr. lineárny alkoxylovaný alkohol, a kvapalný nosič zlepšujúci stabilitu a disperzibilitu prípravku. U.S. patent 4 767 547, Straathof a kol., vyd. 30.8.1988 nárokuje prípravky obsahujúce diesterovú alebo monoesterovú kvartérnu amóniovú zlúčeninu ktorej dusíkový atóm nesie jednu, dve alebo tri metylové skupiny, prípravky stabilizované udržovaním kriticky nízkeho rozmedzia pH, 2,5 až 4,2.

U.S. patent 4 401 578, Verbruggen, vyd. 30.8.1983 uvádza uhľovodíky, mastné kyseliny, estery mastných kyselín a mastné alkoholy ako činidlá ovplyvňujúce viskozitu tka-

ninových zmäkčovadiel (hydrofóbne reťazce tkaninových zmäkčovadiel prípadne obsahujú esterové väzby). WO 89/115 22-A (DE 3 818 061-A; EP-346 634-A) s dátumom priority 27.5.1988 uvádza zložky diesterového kvartérne amóniového tkaninového zmäkčovadla s mastnou kyselinou. EP 243 735 uvádza estery kys. sorbovej a diesterové kvartérne amóniové zlúčeniny zlepšujúce disperziu koncentrovaných zmäkčovacích prípravkov.

Doterajší stav techniky ďalej zahrňuje zlúčeniny, ktoré substitúciou menia štruktúru kvartérnych amóniových zlúčenín: v dvoch hydrofobných reťazcoch nahradzujú napr. metylovú skupinu hydroxyetylovou alebo alkoxylovú skupinu polyalkoxylovou. Konkrétne, U.S. patent 3 915 867, Kang a kol., vyd. 28.10.1975 popisuje substitúciu metylovej skupiny hydroxyetylovou. Zmäkčovadlo so špecifickým obsahom cis/trans konformácií v dlhých hydrofobných skupinách je popísané v japonskej patentovej žiadosti 63-194316, predl. 21.11.1988. Zlúčeniny obsahujúce alkoxylové, acyloxylové a alkylové skupiny sú popísané napr. v U.S. pat. 4 923 642, Rutzen a kol., vyd. 8.5.1990.

U.S. pat. 4 844 823, Jaques a kol., vyd. 4.7.1989 uvádza prípravok na zmäkčovanie tkanín, ktorý obsahuje 3 až 20 % hmot. diesterovej kvartérnej amóniovej zlúčeniny. Táto zlúčenina, podobne ako supra a mastný alkohol v U.S. patente 3 915 867, slúži k zlepšeniu mäkkosti.

Diesterové kvartérne amóniové zlúčeniny s mastnou kyselinou, alkylsulfátom alebo alkylsulfonátom sú popísané v EP 336 267-A s dátumom priority 2.4.1988. EP 418 273 s dátumom priority 22.5.1988 popisuje napr. diesterové kvartérne amóniové zlúčeniny a DTDMAC (ditallow dimetyl amónium chlorid) zlepšujúci uvoľňovanie zo substrátu v automatických sušičkách odevov.

U.S. pat. 4 923 642, Rutzen a kol., vyd. 8.5.1990, popisuje esterové tkaninové zmäkčovadlá obsahujúce odlišné mastné kyseliny, t.j. éterifikované. (Mastná kyselina je substituovaná hydroxylom, alkoxylom a podobnými skupinami.)

Ger. Offen. 1 935 499, Distler a kol., vyd. 14.1.1971, popisuje reakciu metylesterov mastných kyselín s alkyldi-

etanolamínom a kvarternizáciu metylsulfátom za vzniku diesterového kvartérneho amóniového tkaninového zmäkčovadla.

U.S. pat. 4 456 554, Walz a kol., vyd. 26.6.1984, popisuje alkyl diacyloxyalkyl amíny kvarternizované trialkylfosfonátmi alebo fosfitmi.

Ger. Offen. DE 638 918, Henkel, vyd. 18.5.1988 ako EP 267 551-A, popisuje diesterové kvartérne amóniové zlúčeniny v ktorých je mastná kyselina nahradená mastnou hydroxykyselinou.

E. P. žiadosť 284 036-A, Hofinger a kol., vyd. 23.3.1988, popisuje prípravu diesterových kvartérnych amóniových zlúčenín reakciou alkanolamínu s glyceridmi. (Nemecky DE 3710064).

U. S. pat. 4 808 321, Walley, vyd. 28.2.1989 uvádza tkaninové zmäkčovacie prípravky obsahujúce monoesterové analógie ditallow dimetyl amónium chloridu, dispergované vysoko účinným mixovaním ako sub-mikrónové častice v kvapalnom nosiči. Suspenziu častíc je možné prípadne stabilizovať pomocou emulzifikátora, napr. neiónových etoxylátov obsahujúcich 14 až 18 atómov uhlíka.

Ger. Offen. 8 911 522, Volkel a kol, vyd. 27.5.1988, popisuje vodné tkaninové zmäkčovacie prípravky obsahujúce diesterové kvartérne amóniové zlúčeniny pozostávajúce z mastnej kyseliny a dvoch acyloxyalkylových reťazcov, obsahujúcich 10 až 22 atómov uhlíka.

Ger. Offen. 9 101 295, Trius a kol., vyd. 17.7.1989, popisuje postup prípravy diesterových kvartérnych amóniových zlúčenín reakciou alkanolamínu a mastnej kyseliny. Amín je následne alkylovaný na kvartérnu zlúčeninu.

E.P. žiadosť 336 267, Rutzen a kol., s dátumom priority 2.4.1988 a vyd. 11.10.1989, popisuje diesterové kvartérne amóniové zlúčeniny obsahujúce najmenej jednu hydroxyalkylovú skupinu.

E.P. žiadosť 91201887.6 Demeyere a kol., predl. 8.7.1991, uvádza parfém/aktívne zmesi adsorbované na jemne mletom silikagele.

E.P. žiadosť 243 735, Nusslein a kol., vyd. 4.11.1987, popisuje estery kys. sorbovej, ktoré v zmesi s kvartérny-

mi amóniovými zlúčeninami zlepšujú disperzibilitu koncentrovaných disperzií.

E.P. žiadosť 409 502, Tandela a kol., vyd. 23.1.19991, uvádza napr. esterové kvartérne amóniové zlúčeniny a mastné kyseliny alebo ich soli.

E.P. žiadosť 240 727, Nusslein a kol., s dátumom priority 12.3.1986, uvádza mydlá alebo mastné kyseliny, ktoré v zmesi s diesterovými kvartérnymi amóniovými zlúčeninami zlepšujú disperzibilitu vo vode.

U.S. pat. 4 874 554, Lange a kol., vyd. 17.10.1989, popisuje diesterové kvartérne amóniové zlúčeniny nesúce polyetoxylové skupiny a spôsob prípravy týchto zlúčenín určených do vlasových kosmetických prípravkov.

Všetky hore uvedené patenty a patentové žiadosti sú tu uvedené v odkazoch.

Podstata vynálezu

Uvedené koncentrované tkaninové zmäkčovacie prípravky pochádzajú zo skupín látok:

I. pevné časticové prípravky obsahujúce:

(A) 50 až 95 % hmot. biodegradabilnej diesterovej kvartérnej amóniovej zlúčeniny zmäkčujúcej tkaninu; a

(B) 3 až 30 % hmot. modifikátora viskozity a/alebo disperzibility pochádzajúceho zo skupiny:

1. katiónová povrchovo aktívna látka tvorená jedným dlhým alkylovým reťazcom;
2. neiónová povrchovo aktívna látka obsahujúca najmenej 8 etoxylových skupín; alebo
3. zmes uvedených látok; a

II. koncentrovaný kvapalný prípravok obsahujúci:

(A) 15 až 50 % hmot. biodegradabilnej diesterovej kvartérnej amóniovej zlúčeniny zmäkčujúcej tkaninu; a

(B) 0,1 až 30 % hmot. modifikátora viskozity a/alebo disperzibility pochádzajúceho zo skupiny:

1. katiónová povrchovo aktívna látka tvorená jedným dlhým alkylovým reťazcom;
2. neiónová povrchovo aktívna látka obsahujúca

najmenej 8 etoxylových skupín; alebo

3. zmes uvedených látok; a

(C) kvapalný nosič;

množstvo vody v kvapalnom nosiči presahuje 50 %, výhodne 80 % hmotnosti nosiča a príslušná diesterová kvartérna amóniová zlúčenina zmäkčujúca tkaninu je z 80 % hmot. diesterom.

Kvartérne amóniové zlúčeniny obsahujúce jeden dlhý reťazec, zvlášť zlúčeniny obsahujúce súčasne esterovú väzbu, a určité relatívne vysoko etoxylované neiónové povrchovo aktívne látky, prípadne zmesi uvedených zlúčenín, zaisťujú a udržujú u koncentrovaných prípravkov nízku viskozitu a/alebo zlepšujú disperzibilitu. Niektoré látky, ako je uvedené ďalej, vrátane napr. lineárnych mastných kyselín a/alebo monoesterov mastných alkoholov v ľubovoľnej zmesi diesterových kvartérnych amóniových zlúčenín, III, ako je podrobnejšie popísané ďalej, a ktoré sa používajú k príprave koncentrovaného tkaninového zmäkčovacieho prípravku, majú schopnosť zlepšovať tekutosť, buď samotné alebo v zmesi s (B).

Prípravky môžu mať formu koncentrovaných vodných kvapalín s obsahom 15 až 50 %, výhodne 15 až 35 %, výhodnejšie 15 až 30 % hmot., uvedené biodegradabilné diesterové zmäkčujúce zlúčeniny, alebo môžu byť pevné vo forme častíc s obsahom 50 až 95 %, výhodne 60 až 90 % hmot., uvedenej zmäkčujúcej zlúčeniny. Výhodnejšia je druhá možnosť.

Inou možnosťou je pridanie vody do pevného časticového prípravku za tvorby zriedeného alebo koncentrovaného kvapalného zmäkčujúceho prípravku s koncentráciou uvedenej diesterovej zmäkčujúcej zlúčeniny 5 až 50 %, výhodne 5 až 35 %, výhodnejšie 5 až 30 % hmot. Pevný časticový prípravok (1) je možné pri vhodnej koncentrácií tiež použiť priamo do plákacieho kúpeľa (napr. pri koncentráci 10 až 1 000 ppm, výhodne 50 až 500 ppm vzhľadom k celkovému množstvu účinnej zložky). Pri rovnakých koncentráciach je možné tiež do plákacieho kúpeľa použiť kvapalné prípravky. Výhody plynúce z možnosti vytvoriť kvapalný prípravok pridaním vody do pevného časticového prípravku, ktorý sa

ďalej použije do kúpeľa na plákanie, zahrňujú hospodárnejšiu prepravu nižšej hmotnosti a možnosť výroby kvapalného prípravku podobného zvyčajne predávaným typom, ktorá je menej energeticky náročná (t.j. nižšie trenie a/alebo nižšia teplota) a (2) jednoduchšie meranie a dispergovanie zmäkčujúcich zlúčenín.

Ďalším predmetom predkladaného vynálezu sú nízkoviskózne zmesi pripravované počas tvorby koncentrovaných tkaninových zmäkčovacích prípravkov.

Podrobný popis vynálezu

(A). Diesterová kvartérna amóniová zlúčenina (DEQA)

Predkladaný vynález obsahuje DEQA ako základnú zložku: I. pevné prípravky: 50 až 95 % hmot., výhodne 60 až 90 % II. kvapalné prípravky : 15 až 50 %, výhodne 15 až 35 %, výhodnejšie 15 až 30 % hmot. uvedenej diesterovej kvartérnej amóniovej zlúčeniny zmäkčujúcej tkaninu (DEQA), výhodne DEQA všeobecného vzorca:

$$(R)_{4-m} - N^+ - [(CH_2)_n - Y - R^2]_m \; X^-$$

kde každé

Y = -O-(O)C- alebo -C(O)-O-;

m = 2 alebo 3;

n = 1 až 4;

R je krátky reťazec alkylovej alebo hydroxyalkylovej skupiny obsahujúci 1 až 6 atómov uhlíka, výhodne 1 až 3, napr. metyl (najvýhodnejší), etyl, propyl, hydroxyetyl a pod., benzyl alebo zmesi týchto látok;

R^2 je dlhý reťazec (obsahujúci 12 až 22 atómov uhlíka) hydrokarbylu alebo substituovaného hydrokarbylu, výhodne alkyl a/alebo alkylén obsahujúci 15 až 19 atómov uhlíka, najvýhodnejšie priamy alkylový a/alebo alkylénový reťazec obsahujúci 15 až 17 atómov uhlíka; a

X^- je ľubovoľný anión kompatibilní ku zmäkčovadlu, napr. chlorid, bromid, metylsulfát, mravenčan, sulfát, nitrát a pod.

Je zrejmé, že substituenty R a R^2 sú voliteľne substituovateľné rôznymi skupinami, napr. alkoxylovou alebo

hydroxylovou, môžu byť nasýtené, nenasýtené, priame a/alebo rozvetvené, pokiaľ si zachovávajú hydrofóbny charakter. Výhodné sú rôzne diestery ditallow dimetyl amónium chloridu (DTDMAC), široko užívané ako tkaninové zmäkčovadlá. Najmenej 80 % hmot. DEQA tvorí diester a 0 až 20 % hmot. je DEQA monoester (napr. obsahuje iba jednu skupinu $-Y-R^2$).

Pojem "diester" zahrňuje aj určitý podiel monoesteru, ktorý ho bežne sprevádza, žiadny ďalší monoester dodávaný nie je. Pre dobré zmäkčovacie vlastnosti je vhodný čo najvyšší podiel diesteru, výhodne nad 90 % hmot.

Vyššie uvedené zlúčeniny používané ako primárne účinné zmäkčujúce zložky je možné pripraviť bežnými chemickými reakčnými postupmi. Podľa jedného postupu syntézy diesteru DTDMAC sa amín všeobecného vzorca $RN(CH_2CH_2OH)_2$ esterifikuje na oboch hydroxylových skupinách kyslým chloridom všeobecného vzorca $R^2C(O)Cl$ a kvarternizuje účinkom alkylhalidu RX za vzniku žiadaného reakčného produktu (kde pre R a R^2 platia vyššie uvedené vymedzenia). Syntetický postup pre prípravu výhodnej diesterovej zmäkčujúcej zlúčeniny je podrobnejšie uvedený ďalej. Skúsení pracovníci v odbore chemickej syntézy iste ocenia, že uvedený sled reakcií umožňuje široký výber zlúčenín, ktoré je možné pripraviť. Nasledujúce zlúčeniny sú príklady možných látok, predkladaný vynález však neobmedzujú (všetky substituenty s dlhým reťazcom sú priame):

$[HO-CH(CH_3)CH_2][CH_3]^+N[CH_2CH_2OC(O)C_{15}H_{31}]_2$ Br^-

$[C_2H_5]_2^+N[CH_2CH_2OC(O)C_{17}H_{35}]_2$ Cl^-

$[CH_3][C_2H_5]^+N[CH_2CH_2OC(O)C_{13}H_{27}]_2$ Aj^-

$[C_3H_7][C_2H_5]^+N[CH_2CH_2OC(O)C_{15}H_{31}]_2$ $SO_4^-CH_3$

$[CH_3]_2^+NCH_2CH_2OC(O)C_{15}H_{31}$ Cl^-

$\quad\quad\quad

2 až 5, výhodne 2 až 4,5 , výhodnejšie 2 až 4. pH je možné adjustovať pomocou Bronstedových kyselín. Vhodné rozmedzia hodnôt pH pre prípravu zmäkčovacích prípravkov obsahujúcich diesterové amóniové zmäkčujúce zlúčeniny sú uvedené v U.S. pat. 4 767 547, supra, ako je tu uvedené odkazom.

Príkladom vhodných Bronstedových kyselín sú anorganické minerálne kyseliny, karboxylové kyseliny zvlášť nízkomolekulárne karboxylové kyseliny (obsahujúce 1 až 5 atómov uhlíka) a alkylsulfónové kyseliny. Vhodné anorganické kyseliny sú HCl, H_2SO_4, HNO_3 a H_3PO_4. Vhodné organické kyseliny sú mravčia, octová, metylsulfónová a etylsulfónová. Výhodné sú kyseliny chlórovodíková a fosforečná.

Inou možnosťou diesterovej kvartérnej amóniovej zmäkčujúcej zlúčeniny (DEQA) je látka všeobecného vzorca:

$$R^2C(O)OCH_2$$
$$\backslash$$
$$CHCH_2{}^+NR_3X^-$$
$$/$$
$$RC(O)O$$

kde pre R, R^2 a X platia vyššie uvedené vymedzenia. Tieto zlúčeniny zahrňujú látky všeobecného vzorca:

$$[CH_3]_3{}^+N[CH_2CH(CH_2OC[O]R^2OC(O)R^2]\ Cl^-$$

kde $-OC(O)R^2$ je odvodené od stuženého oleínu (tallow).

Každé R je výhodne metylová alebo etylová skupina a každé R^2 je výhodne uhľovodík obsahujúci 15 až 19 atómov uhlíka. Alkylové reťazce prípadne obsahujú určitý stupeň rozvetvenia, substitúcie a/alebo nenasýtenia. Anión X^- je výhodne anión silnej kyseliny, napr. chlorid, bromid, jodid, sulfát a metylsulfát; v prípade, že anión nesie dvojnásobný náboj reprezentuje symbol X^- polovicu skupiny. Stabilné koncentrované kvapalné prípravky obsahujúce tieto zlúčeniny je možné všeobecne pripraviť obtiažnejšie.

Uvedené typy zlúčenín a všeobecné postupy ich príprav je možné nájsť v U.S. pat. 4 137 180, Naik a kol., vyd. 30.1.1979, ako je tu uvedené odkazom.

Syntéza diesterovej kvartérnej amóniovej zlúčeniny

Syntéza výhodné biodegradabilnej, diesterovej kvartérnej amóniovej zlúčeniny so zmäkčujúcimi vlastnosťami zahrňuje dva kroky:

Krok A. Syntéza amínu

$$(CH_3)-N-(CH_2CH_2OH)_2 + 2\ ClC(O)C_{15}H_{31} \xrightarrow{(C_2H_5)_3N} \xrightarrow{\quad} CH_3-N-[CH_2CH_2OC(O)C_{15}H_{31}]_2$$

0,6 molu dietanolmetylamínu bolo umiestnených v trojlitrovej trojhrdlej banke vybavenej spätným chladičom, napojeným na argon (alebo dusík) a dvomi prikapávačkami. Do jednej prikapávačky bol naliatý trietylamín (0,4 molu), do druhej roztok palmitoylchloridu v metylénchloride (1:1). Do reakčnej nádoby s amínom bol pridaný metylénchlorid (750 ml) a roztok zahrievaný na 35 °C (vodný kúpeľ). Po kapkách bol pridaný trietylamín, teplota zvýšená na 40 až 45 °C a zmes zahrievaná pol hodiny. Potom bol po kapkách pridaný roztok palmitoylchloridu v metylénchloride a zmes zahrievaná cez noc (12 až 16) hodín na 40 až 45 °C v inertnej atmosfére.

Reakčná zmes bola ochladená na laboratórnu teplotu a zriedená chlóroformom (1500 ml). Roztok produktu v chlóroforme bol naliaty do deličky (4 l) a premytý nasýteným roztokom NaCl, zriedeným roztokom $Ca(OH)_2$, 50 % roztokom K_2CO_3 (3x)*, a nakoniec nasýteným NaCl. Organické frakcie boli spojené a vysušené $MgSO_4$, prefiltrované a rozpúšťadlá odparené na rotačnej vákuovej odparke. Konečné vysušenie bolo prevedené vo vákuu (0,25 mm Hg).

* Pozn.: vrstva 50 % roztoku K_2CO_3 je pod vrstvou chlóroformu.

Krok B. Kvarternizácia

$$CH_3-N-[CH_2CH_2OC(O)C_{15}H_{31}]_2 \xrightarrow{CH_3Cl} (CH_3)_2-N^+-[CH_2CH_2OC(O)C_{15}H_{31}]_2 \quad Cl^-$$

0,5 molu metyl dietanolpalmitát amínu z kroku A a 200 až 300 ml bezvodého acetonitrilu bolo umiestnených do trubice autoklávu. Potom bola do autoklávu umiestnená vzorka, trikrát prepláchnutá dusíkom (16275 mm Hg/21,4 atm) a raz CH_3Cl. Reakcia bola vedená pri 80 °C pod tlakom 3604 mm Hg/4,7 atm CH_3Cl 24 hodín. Potom bola trubica odstránená, produkt rozpustený v chlóroforme, rozpúšťadlo odparené na rotačnej vákuovej odparke a produkt dosušený vo vákuu (0,25 mm Hg).

(B). Modifikátory viskozity/disperzibility

(B)(1) Katiónová povrchovo aktívna látka tvorená jedným dlhým alkylovým reťazcom;

Dlhý alkylový reťazec katiónovej povrchovo aktívnej látky (rozpustnej vo vode):

I. pevné prípravky: 0 až 15 % hmot., výhodne 3 až 15 %, výhodnejšie 5 až 15 %

II. kvapalné prípravky : 0 až 15 %, výhodne 0,5 až 10 %, čo je efektívne množstvo katiónovej povrchovo aktívnej látky tvorenej jedným dlhým alkylovým reťazcom.

Uvedené katiónové povrchovo aktívne látky tvorené jedným dlhým alkylovým reťazcom vhodné pre predkladaný vynález sú výhodne kvartérne amóniové soli všeobecného vzorca:

$$[R^2N^+R_3] \quad X^-$$

kde R^2 je uhľovodíková skupina obsahujúca 10 až 22 atómov uhlíka, výhodne alkylová skupina obsahujúca 12 až 18 atómov uhlíka, alebo zodpovedajúce esterové zoskupenie prerušené krátkou alkylénovou skupinou obsahujúcou 1 až 4 atómy uhlíka a spojujúcou esterovú väzbu s dusíkom, tvorené podobnou uhľovodíkovou skupinou, napr. ester cholínu

a mastnej kyseliny, výhodne ester (coco) cholínu, ktorý obsahuje 12 až 14 atómov uhlíka a/alebo tallow cholínu, ktorý obsahuje 16 až 18 atómov uhlíka. Každé R je alkyl obsahujúci 1 až 4 atómy uhlíka, prípadne substituovaný alkyl (napr. hydroxylom), vodík, výhodne metyl. X^- je ľubovoľný anión kompatibilný ku zmäkčovadlu, napr. chlorid, bromid, metylsulfát a pod.

Vyššie uvedené rozmedzia sa týkajú množstva katiónovej povrchovo aktívnej látky tvorenej jedným dlhým alkylovým reťazcom, pridávaného do prípravkov predkladaného vynálezu. Tieto rozmedzia nezahrňujú množstvo monoesteru prítomného v zložke (A) a diesterovú kvartérne amóniovú zlúčeninu. Uvedené rozmedzie predstavuje efektívne množstvo.

Dlhý reťazec skupiny R^2 katiónovej povrchovo aktívnej látky tvorenej jedným dlhým alkylovým reťazcom typicky obsahuje alkylénovú skupinu obsahujúcu v prípade pevných prípravkov 10 až 22 atómov uhlíka, výhodne 12 až 16, a v prípade kvapalných prípravkov výhodne 12 až 18 atómov uhlíka. Táto R^2 skupina môže byť pripojená k dusíkovému katiónu cez skupinu obsahujúcu jednu alebo viac esterových, amidických, éterových, amínových, atď., výhodne esterových väzobných skupín, výhodných z hľadiska zvýšenej hydrofility, biodegradability apod. Výhodné umiestnenie týchto väzobných skupín je vo vzdialenosti troch uhlíkových atómov od dusíka. Vhodné biodegradabilné katiónové povrchovo aktívne látky tvorené jedným dlhým alkylovým reťazcom s esterovou väzbou sú uvedené v U.S. pat. 4 840 738, Hardy a Walley, vyd. 20.6.1989, ako je tu uvedené odkazom.

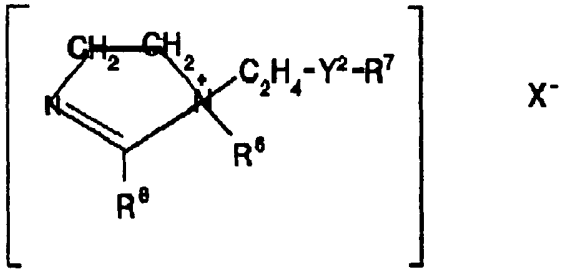
Pokiaľ je v prípravku použitý zodpovedajúci nekvarterizovaný amín, udržuje ho ľubovoľná pridaná kyselina (výhodne minerálna alebo polykarboxylová) v protonizovanej forme, obzvlášť pri plákaní, amín je katiónovou skupinou. Prípravok je vhodné pufrovať (pH 2 až 5, výhodne 2 až 4) kvôli udržaniu vhodnej efektívnej hustoty náboja v kvapalnom koncentrovanom prípravku aj pri jeho riedení, napr. pri príprave zriedeného roztoku a/alebo pri plákaní.

Hlavným zmyslom katiónovej povrchovo aktívnej látky rozpustnej vo vode je znižovať viskozitu a/alebo zvyšovať

disperzibilitu diesterového zmäkčovadla, nie je preto nutné aby tieto látky sami o sebe mali zmäkčovacie vlastnosti; aj taká možnosť však existuje. Povrchovo aktívne látky iba s jedným dlhým alkylovým reťazcom, pravdepodobne vďaka vyššej rozpustnosti vo vode, chránia diesterové zmäkčovadlo pred interakciami s aniónovými povrchovo aktívnymi látkami a/alebo stavebnými zložkami detergentu, ktoré tiež vstupujú do prostredia pri plákaní.

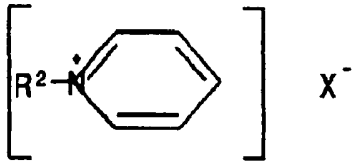
Ďalej je možné použiť aj iné katiónové látky, napr. s kruhovou štruktúrou ako sú alkylimidazolín, imidazolinium, pyridín a pyridíniové soli s jedným alkylovým reťazcom obsahujúcim 12 až 30 atómov uhlíka. Pre stabilizáciu napr. imidazolinových kruhových štruktúr je nutné udržovať v prostredí veľmi nízke pH.

Pre predkladaný vynález sú ďalej vhodné niektoré alkylimidazoliniové soli, tj. látky všeobecného vzorca:



kde Y^2 je -C(O)-O-, -O-(O)-C-, -C(O)-N(R^5), alebo -N(R^5)-C(O)-, (kde R^5 je vodík alebo alkylradikál obsahujúci 1 až 4 atómy uhlíka); R^6 je alkylradikál obsahujúci 1 až 4 atómy uhlíka; R^7 a R^8 sú nezávisle na sebe zvolené zo skupín definovaných vyššie pre R a R^2 katiónové povrchovo aktívne látky tvorené jedným dlhým alkylovým reťazcom R^2.

Pre predkladaný vynález sú ďalej vhodné niektoré pyridíniové soli, tj. látky všeobecného vzorca:



kde pre R^2 a X^- platia vyššie uvedené vymedzenia. Typickou látkou tohoto typu je cetyl pyridínium chlorid.

(B)(2) Neiónová povrchovo aktívna látka (alkoxylované látky)

Vhodné neiónové povrchovo aktívne látky slúžiace ako modifikátory viskozity a/alebo disperzibility zahrňujú adičné produkty etylénoxidu, prípadne propylénoxidu s mastnými alkoholmi, mastnými kyselinami, mastnými amínmi atď.

Akákoľvek alkoxylovaná látka uvedeného typu je použiteľná ako neiónová povrchovo aktívna látka. Všeobecne sa množstvo neiónových látok použitých v pevných prípravkoch pohybuje v rozmedzí 5 až 20 % hmot., výhodne 8 až 15 %, v kvapalných prípravkoch 0 až 5 % hmot., výhodne 0,1 až 5 %, výhodnejšie 0,2 až 3 %. Vhodnými zlúčeninami sú povrchovo aktívne látky rozpustné vo vode, všeobecného vzorca:

$$R^2-Y-(C_2H_4O)_z-C_2H_4OH$$

kde R^2 je možné pre pevné aj kvapalné prípravky zvoliť zo skupiny zahrňujúcej primárne, sekundárne a rozvetvené alkylové a/alebo hydrokarbylové skupiny; primárne, sekundárne a rozvetvené alkenylové a/alebo hydrokarbylové skupiny; a primárne, sekundárne a rozvetvené alkyl- a alkenyl- substituované fenolové hydrokarbylové skupiny; uvedené hydrokarbylové skupiny majú reťazec obsahujúci 8 až 20 atómov uhlíka, výhodne 10 až 18. Výhodnejšia dĺžka hydrokarbylového reťazca je pre kvapalné prípravky 16 až 18 atómov uhlíka, pre pevné prípravky 10 až 14. Vo všeobecnom vzorci tu použitých etoxylovaných neiónových povrchovo aktívnych látok znamená Y -O-, -C(O)O-, -C(O)N(R)-, alebo-C(O)N(R)R-, voliteľne prítomné R^2 a R majú rovnaký význam ako bolo vymedzené vyššie, a/alebo R je vodík, z je najmenej 8, výhodne 10 až 11. Účinnosť a zvyčajne aj stabilita zmäkčovadla sa znižuje s klesajúcim počtom etoxylových skupín.

Uvedené neiónové povrchovo aktívne látky je možné charakterizovať hodnotou HLB (hydrofilne-lipofilná rovnováha) v rozmedzí 7 až 20, výhodne 8 až 15. Zvolením R^2 a počtu etoxylových skupín je ovšem hodnota HLB určená. Je nutné poznamenať, že uvedené neiónové etoxylované po-

vrchovo aktívne látky v kvapalných prípravkoch obsahujú dlhé reťazce skupín R^2 a sú pomerne vysoko etoxylované. Povrchovo aktívne látky s kratšími reťazcami a menším počtom etoxylových skupín majú síce vhodnejšiu charakteristiku HLB, ale sú menej efektívne z hľadiska predkladaného vynálezu.

Neiónové povrchovo aktívne látky sú vhodnejšími modifikátormi viskozity a/alebo disperzibility než ostatné tu popisované modifikátory používané pre silnejšie parfémované prípravky.

Nasledujú príklady neiónových povrchovo aktívnych látok, neiónové povrchovo aktívne látky predkladaného vynálezu však nie sú obmedzené iba na ne. Celočíselná hodnota EO uvádzaná v príkladoch predstavuje počet etoxylových skupín v molekule.

A. Priame reťazce, alkoxyláty primárnych alkoholov

Deka-, undeka-, dodeka-, tetradeka- a pentadeka- -etoxyláty n-hexadekanolu a n-oktadekanolu o hodnote HLB vo vyššie uvedenom rozmedzí sú vhodnými modifikátormi viskozity a/alebo disperzibility predkladaného vynálezu. Konkrétnymi príklady primárnych etoxylovaných alkoholov sú n-C_{16}EO(10) a n-C_{18}EO(11). Tiež vhodné sú etoxyláty zmesných prírodních alebo syntetických alkoholov o dĺžkách reťazcov charakteristických pre "tallow". Konkrétnymi príkladmi sú tallowalkohol-EO(11), tallowalkohol-EO(18) a tallow- alkohol-EO(25).

B. Priame reťazce, alkoxyláty sekundárnych alkoholov

Deka-, undeka-, dodeka-, tetradeka-, pentadeka-, oktadeka- a nonadeka-etoxyláty 3-hexadekanolu, 2-oktadekanolu, 4-eikosanolu a 5-eikosanolu o hodnote HLB vo vyššie uvedenom rozmedzí sú vhodnými modifikátormi viskozity a/alebo disperzibility predkladaného vynálezu. Konkrétnymi príkladmi sekundárnych etoxylovaných alkoholov sú 2-C_{16}EO(11), 2-C_{20}EO(11) a 2-C_{16}EO(14).

C. Akoxyláty alkylfenolov

Podobne ako v predchádzejúcich alkoxylátoch alkoholov, hexa- až oktadeka-etoxyláty alkylfenolov, zvlášť monohydroxylových alkylfenolov, o hodnote HLB v hore uvedenom

rozmedzí sú vhodnými modifikátormi viskozity a/alebo disperzibility predkladaného vynálezu. Vhodné sú zvlášť hexa- až oktadeka-etoxyláty p-tridecylfenolu, m-pentadecylfenolu a pod. Konkrétnymi príkladmi etoxylovaných alkylfenolov sú p-tridecylfenol EO(11) a p-pentadecyl- fenol EO(18).

Všeobecne uznávaným aj tu použitým poznatkom je, že fenylénová skupina v neiónovom všeobecnom vzorci je ekvivalentná alkylénovej skupine obsahujúcej 2 až 4 atómy uhlíka. Pre predkladané účely sú neiónové zlúčeniny obsahujúce fenylénovú skupinu teda uvažované ako látky s celkovým počtom atómov uhlíka vypočítaným ako suma uhlíkových atómov v alkyloch plus 3,3 atómu uhlíka na každú fenylénovú skupinu.

D. Olefinické akoxyláty

Vyššie uvedené alkenylalkoholy, primárne aj sekundárne, a alkenylfenoly je možné etoxylovať na hodnotu HLB uvedeného rozmedzia a sú tiež vhodnými modifikátormi viskozity a/alebo disperzibility v prípravkoch predkladaného vynálezu.

C. Akoxyláty s rozvetvenými reťazcami

Rozvetvené reťazce primárnych a sekundárnych alkoholov dostupných známym "OXO" postupom je možné etoxylovať a použiť ako modifikátory viskozity a/alebo disperzibility v prípravkoch predkladaného vynálezu.

Vyššie uvedené etoxylované neiónové povrchovo aktívne látky je možné použiť v prípravkoch predkladaného vynálezu samostatne alebo v zmesiach, výraz "neiónová povrchovo aktívna látka" zahrňuje tiež zmes neiónových povrchových činidiel.

(B)(3) Zmesi

Výraz "zmes" zahrňuje neiónové povrchovo aktívne látky a katiónové povrchovo aktívne látky s jedným dlhým alkylovým reťazcom, pridávané do prípravku vedľa monoesterov už prítomných v DEQA.

Zmesi vyššie uvedených modifikátorov viskozity a/alebo disperzibility sú veľmi vhodné. Katiónová povrchovo aktívna látka s jedným dlhým alkylovým reťazcom zlepšuje

disperzibilitu a chráni primárny DEQA pred aniónovými povrchovo aktívnymi látkami a/alebo stavebnými zložkami detergentov obsiahnutými v pracích roztokoch.

Obsah zmesi modifikátorov viskozity a/alebo disperzibility v pevných prípravkoch je 3 až 30 % hmot., výhodne 5 až 30 %, v kvapalných prípravkoch 0,1 až 30 % hmot., výhodne 0,2 až 20 %.

III. Dopredu pripravená zmes prípravku s nízkou viskozitou obsahujúca diesterovú kvartérne amóniovú zlúčeninu a dopredu pripravenú zmes fluidizérov

Dopredu pripravená zmes prípravku predkladaného vynálezu obsahuje ako hlavnú zložku DEQA, voliteľne modifikátor viskozity a/alebo disperzibility a dopredu pripravenú zmes fluidizérov. Taveninu dopredu pripravenej zmesi je možné použiť buď k príprave pevného prípravku ochladením a/alebo odstránením rozpúšťadla, alebo k príprave koncentrovaného kvapalného prípravku, napr. vstreknutím do vodného kvapalného nosiča, výhodne za účinného miešania.

Pri príprave prípravkov predkladaného vynálezu, zvlášť koncentrovaných vodných kvapalných prípravkov, je výhodné používať efektívne množstvo fluidizéru v tavenine dopredu pripravenej zmesi DEQA. Výhodná hodnota viskozity dopredu pripravenej zmesi je 100 g $cm^{-1}sec^{-1}$ a menej, výhodne 40 g $cm^{-1}sec^{-1}$ a menej, výhodnejšie 20 g $cm^{-1}sec^{-1}$ a menej. Teplota taveniny dopredu pripravenej zmesi je 100 °C a menej, výhodne 95 °C a menej, výhodnejšie 85 °C a menej.

Výhodné dopredu pripravené zmesi fluidizérov obsahujú:

1. 1 až 15 % hmot., výhodne 2 až 10 % lineárnych mastných monoesterov, napr. esterov mastných kyselín a nízkomolekulárnych alkoholov v hmotnostnom pomere k DEQA 1:5 až 1:100, výhodne 1:10 až 1:50;
2. 2 až 25 % hmot., výhodne 4 až 15 % alkoholov s krátkym reťazcom (obsahujúcich 1 až 3 atómy uhlíka) v hmotnostnom pomere k DEQA 1:3 až 1:50, výhodne 1:5 až 1:25;
3. 1 až 40 % hmot., výhodne 2 až 30 % di-substituovaných esterov imidazolínu ako

zmäkčovacích zlúčenín v hmotnostnom pomere k DEQA 2:3 až 1:100, výhodne 1:2 až 1:50;

4. 1 až 20 % hmot., výhodne 2 až 10 % alkoholov mastného alkyl imidazolínu alebo imidazolínu v hmotnostnom pomere k DEQA 1:4 až 1:100, výhodne 1:8 až 1:50;

5. 1 až 35 % hmot., výhodne 2 až 25 % (B)(1) látok rozpustných vo vode, t.j. vyššie uvedených katiónových povrchovo aktívnych látok s jedným dlhým alkylovým reťazcom, zvlášť mastným mono- alkylom, napr. tallow alkyl, trimetyl- amóniumchlorid, v hmotnostnom pomere k DEQA 1:2 až 1:100, výhodne 1:3 až 1:50;

6. 1 až 40 % hmot., výhodne 2 až 25 % amínov s dvomi dlhými reťazci obsahujúcimi 10 až 22 atómov uhlíka, amínov s dvomi dlhými esterovými reťazcami, amínov s jedným dlhým reťazcom, amínov s jedným esterovým reťazcom, alkylénových polyamóniových solí (napr. lysin a 1,5-diamónium 2-metylpentán dihydrochlorid) a/alebo aminoxidov. Uvedené látky sú v hmotnostnom pomere k DEQA 1:2 až 1:100, výhodne 1:4 až 1:50;

7. 1 až 25 % hmot., výhodne 2 až 10 % alkyl- alebo alkenyl- (obsahujúci 10 až 22 atómov uhlíka) anhydridu alebo kyseliny jantárové a/alebo mastných alkoholov (s reťazcom obsahujúcim 10 až 22 atómov uhlíka) a mastných kyselín. Uvedené látky sú v hmotnostnom pomere k DEQA 1:3 až 1:100, výhodne 1:10 až 1:50; a

8. zmesi uvedených látok.

Výhodné zmesi fluidizérov obsahujú látky volené zo skupín 1, 3, 4, 5 a ich zmesí.

Nízkomolekulárne alkoholy, mastné alkoholy a mastné kyseliny v zmesi s DEQA a modifikátorom viskozity a/alebo disperzibility vedú ku kvapalnej dopredu pripravenej zmesi, ale tieto zložky nie sú vhodné pre stabilné koncentrované kvapalné prípravky. Koncentrované vodné kvapalné prípravky predkladaného vynálezu by z hľadiska zvýšenia stability nemali obsahovať nízkomolekulárne alkoholy,

mastné alkoholy a mastné kyseliny.

V dopredu pripravenej zmesi DEQA je možné ako fluidizéry používať lineárne mastné monoestery, podrobnejšie diskutované vyššie. Príkladom vhodného fluidizéra pre zmes DEQA je metyltallowát.

Ako už bolo uvedené je potenciálnym zdrojom katiónových povrchovo aktívnych látok rozpustných vo vode samotné DEQA. Ako surovina obsahuje DEQA malý podiel monoesteru. Monoester vzniká buď neúplnou esterifikáciou, alebo hydrolýzou malej časti DEQA, kde následne extrahuje vedľajšie produkty z mastných kyselín. Prípravok predkladaného vynálezu by však nemal obsahovať, alebo iba malé množstvo vedľajších produktov z mastných kyselín alebo mastné kyseliny iného pôvodu, pretože narušujú efektívnu výrobu prípravku. Prípustné množstvo voľných mastných kyselín v prípravku predkladaného vynálezu nepresahuje 5 % hmot. prípravku a výhodne nepresahuje 25 % hmot. diesterovej kvartérnej amóniovej zlúčeniny.

Di-substituované estery imidazolinu, ako zmäkčovadla, imidazolinové alkoholy a monotallow trimetyl amónium chlorid sú diskutované v predchádzajúcej aj nasledujúcej časti práce.

(C). Voliteľné zložky

Okrem vyššie uvedených zložiek prípravkov prípadne obsahuje jednu či viac nasledujúcich voliteľných zložiek.

(1) Kvapalný nosič

Najvhodnejším kvapalným nosičom pre predkladané prípravky je voda vďaka ľahkej dostupnosti, nízkej cene, bezpečnosti a ekologickej kompatibilite. Obsah vody v prípravku presahuje 50 %, výhodne 80 %, výhodnejšie 85% hmot. Obsah kvapalného nosiča v prípravku presahuje 50 %, výhodne 65 %, výhodnejšie 70% hmot. Vhodnými nosičmi sú aj zmesi vody a nízkomolekulárnych organických rozpúšťadiel (napr. <100 h.j.), napr. nižšie alkoholy t.j. etanol, propanol, izopropanol alebo butanol. Medzi nízkomolekulárne alkoholy je možné zahrnúť alkoholy monohydroxylové, dihydroxylové (glykol atď.), trihydroxylové (glycerol atď.) a polyhydroxylové (polyoly).

(2) Monoestery lineárnych mastných kyselín a/alebo mastných alkoholov

Prípravok predkladaného vynálezu môže voliteľne obsahovať monoester lineárnej mastnej kyseliny, ktorý je často prítomný ako minoritná prímes surového DEQA.

Monoestery lineárnych mastných kyselín a/alebo mastných alkoholov, posilňujúce účinky vyššie uvedeného modifikátora, obsahujú 12 až 25, výhodne 13 až 22, výhodnejšie 16 až 20 atómov uhlíka, mastnú časť molekuly tvorí 10 až 22, výhodne 12 až 18, výhodnejšie 16 až 18 atómov uhlíka. Kratší zvyšok molekuly, alkohol alebo kyselina obsahuje 1 až 4, výhodne 1 až 2 atómy uhlíka. Výhodné sú estery mastných kyselín a nižších alkoholov, zvlášť metanolu. Tieto lineárne monoestery sú občas súčasťou surového DEQA, alebo je ich možné pridať do dopredu pripravenej zmesi DEQA ako súčasť zmesi fluidizérov, a/alebo je ich možné pridať k modifikátoru viskozity a/alebo disperzibility pri výrobe zmäkčovacieho prípravku.

(3) Voliteľná neiónová zmäkčovacia zložka

Predkladané prípravky môžu voliteľne obsahovať ako prídavnú zmäkčovaciu zložku neiónové tkaninové zmäkčovadlo. Táto látka má typickú hodnotu HLB 2 až 8, častejšie 3 až 7. Ľahko vytvára disperzie buď sama alebo v zmesi s ďalšími látkami, napr. s katiónovou povrchovo aktívnou látkou obsahujúcou jeden dlhý alkylový reťazec, podrobnejšie popísanou vyššie. Disperzibilitu prípravku je možné zlepšiť zvýšením podielu katiónových povrchovo aktívnych látok s jedným dlhým alkylovým reťazcom, zmiešaním s ďalšími už uvedenými látkami, použitím horúcej vody a/alebo účinnejším miešaním. Vybrané látky môžu byť relatívne kryštalické, s vyššou teplotou topenia (napr. >50 °C) a relatívne málo rozpustné vo vode.

Množstvo voliteľnej neiónovej zmäkčovacej zložky v prípravku je typicky 10 až 40 % hmot., výhodne 15 až 30 % a pomer tohoto množstva k množstvu DEQA je 1:6 až 1:2, výhodne 1:4 až 1:2. Množstvo voliteľnej neiónovej zmäkčovacej zložky v kvapalnom prípravku je typicky 0,5 až 10 % hmot., výhodne 1 až 5 %.

Výhodnými neiónovými zmäkčovadlami sú parciálne estery

mastných kyselín a polyhydroxylových alkoholov alebo anhydridy, v ktorých alkoholová alebo anhydridová časť obsahuje 2 až 18, výhodne 2 až 8 atómov uhlíka a časť mastnej kyseliny obsahuje 12 až 30, výhodne 16 až 20 atómov uhlíka. Typicky tieto zmäkčovadlá obsahujú 1 až 3, výhodne 2 časti mastnej kyseliny v molekule.

Polyhydroxylovým alkoholom v estere môže byť etylénglykol, glycerol, poly- (napr. di-, tri-, tetra-, penta- a/alebo hexa-) glycerol, xylit, sacharóza, erythrit, pentaerythrit, sorbit alebo sorbát. Sorbátové estery a monostearáty polyglycerolu sú zvlášť vhodné.

Časť mastnej kyseliny v estere je zvyčajne odvodená od mastných kyselín obsahujúcich 12 až 30, výhodne 16 až 20 atómov uhlíka, typickými príkladmi sú kyselina laurová, myristová, palmitová, stearová a behenová.

Veľmi vhodnými voliteľnými neiónovými zmäkčovadlami predkladaného vynálezu sú sorbátové estery pripravené esterifikáciou produktov dehydratacie sorbitu, a estery glycerolu.

Sorbit, pripravovaný katalytickou hydrogenáciou glukózy, je možné dehydratovať známym postupom za vzniku zmesi 1,4- a 1,5-anhydridov sorbitu s prímesou isosorbitov. (viz U.S. pat. 2 322 821, Brown, vyd. 29.6.1943, uvedené v odkazoch).

Ďalej uvádzané typy komplexných zmesí anhydridov sorbitu sú súhrnne označované ako "sorbát". Tento "sorbát" obsahuje tiež podiel voľného necyklického sorbitu.

Výhodné sorbátové zmäkčovadlo pre predkladaný prípravok je možné pripraviť štandartnou esterifikáciou sorbátovej zmesi s mastnou acylovou skupinou, napr. reakciou s mastným acylhalidom alebo mastnou kyselinou. Cieľom esterifikáce sa môže stať ľubovoľná hydroxylová skupina a môžu vzniknúť rôzne mono-, di- atď. estery. V skutočnosti produktom uvedenej esterifikáce sú zmesi mono-, di-, tri- atď. esterov vždy, a vznik určitého žiadaného reakčného produktu je možné ovplyvniť stechiometeriou východiskových reaktantov.

Pri výrobe sorbátových esterov dochádza v jednom reakčnom stupni k éterifikácií a esterifikácií, pri priamej

reakci sorbitu s mastnými kyselinami. Tento výrobný postup je podrobnejšie popísaný v *MacDonald; "Emulsifiers:"Precessing and Quality Control; Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. 45, October 1968.*

Ďalšie podrobnosti vrátane všeobecného vzorca vhodných sorbátových esterov je možné nájsť v U.S. pat. 4 128 484, ako je uvedené v odkazoch.

Pre prípravky predkladaného vynálezu sú tiež vhodné niektoré deriváty sorbátových esterov, zvlášť "nižšie" etoxyláty (tj. mono-, di- a tri-esterov), ktoré obsahujú jednu alebo viac neesterifikovaných hydroxylových skupín a majú v molekule 1 až 20 oxyetylénových zvyškov [Tween-s®]. Pre účely predkladaného vynálezu zahrňuje výraz "sorbát" aj tieto uvedené deriváty.

Je vhodné, aby esterová zmes predkladaného prípravku obsahovala významný podiel di- a tri-esterov kys. sorbovej. Výhodné esterové zmesi obsahujú 20 až 50 % hmot. mono-esterov, 25 až 50 % hmot. di-esterov a 10 až 35 % hmot. tri-a tetra-esterov.

Materiál komerčne dostupný pod názvom sorbátový monoester (napr. monostearát) obsahuje v skutočnosti značný podiel di- a tri-esterov, z analýzy vyplýva zastúpenie 27 % mono-, 32 % di- a 30 % tri- a tetra-esterov. Komerčne dostupný monostearát kys. sorbové je vhodný. Vyhovujúce zloženie majú tiež zmesi stearátu a palmitátu kys. sorbové o hmotnostných pomeroch stearát/palmitát 10:1 až 1:10 a 1,5-sorbátové estery. Vhodné sú ako 1,4- tak 1,5-sorbátové estery.

Medzi ostatné vhodné sorbátové alkylestery patria monomyristát, monopalmitát, monobehenát, monooleát, dilaurát, dimyristát, dipalmitát, distearát, dibehenát, dioleát a ich zmesi, zmesné tallowalkyl sorbátové mono- a di-estery. Tieto zmesi je možné ľahko pripraviť jednoduchou esterifikáciou uvedených hydroxy-substituovaných sorbátov, zvlášť 1,4- a 1,5-sorbátov, s zodpovedajúcou kyselinou alebo jej chloridom. Je nutné si ovšem uvedomiť, že komerčné produkty pripravené touto cestou zvyčajne obsahujú malé množstvo necyklického sorbitu, mastných

kyselín, polymérov, isosorbitových štruktúr apod. Pre predkladaný vynález je vhodné minimálne množstvo uvedených nečistôt.

Sorbátové estery vhodné pre predkladané prípravky môžu obsahovať do 15 % hmot. esterov obsahujúcich 20 až 26 atómov uhlíka, mastných kyselín, minoritných množstviev esterov obsahujúcich 8 atómov uhlíka a nižších mastných esterov.

Estery glycerolu a polyglycerolu, zvlášť glycerolu, mono- a/alebo di-estery, výhodne mono-estery diglycerolu, triglycerolu a polyglycerolu (napr. polyglycerol monostearát s obchodným názvom Radiasurf 7248). Estery glycerolu je možné získat bežnou extrakciou prirodzene sa vyskytujúcich triglyceridov, purifikáciou a/alebo postupom interesterifikácie alebo esterifikácie, ako bolo uvedené vyššie. Parciálne estery glycerínu je možné tiež etoxylovať za vzniku vhodných derivátov, ktoré je možné zahrnúť pod pojem "estery glycerolu". Použiteľnými estermi glycerolu a polyglycerolu sú monoestery s kyselinami stearovou, olejnovú, palmitovou, laurovou, isostearovou myristovou a/alebo behenovou a diestery s kyselinami stearovou, olejnovou, palmitovou, laurovou, isostearovou, myristovou a/alebo behenovou. Typický monoester obsahuje určitý podiel di- a tri-esterov atď.

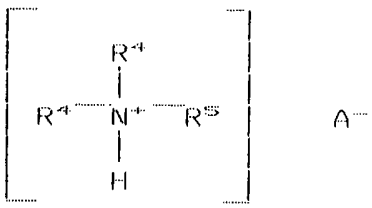
"Estery glycerolu" tiež zahrňujú polyglycerolové, tj. di- až okta-glycerolové estery. Polyglycerolové polyoly sú produktom kondenzácie glycerínu alebo epichlórhydrínu, ktorá vedie k reťazcu glycerolových skupín spojených éterovými väzbami. Vhodnejší sú mono- a/alebo diestery polyglycerolových polyolov, mastné acylové skupiny sú rovnaké ako u vyššie uvedených sorbátových a glycerolových esterov.

Vlastnosti napr. glycerolových a polyglycerolových monoesterov zlepšuje prítomnosť diesterových katiónových látok, uvedených vyššie.

Ďalšími vhodnými voliteľnými neiónovými zmäkčovadlami sú iónové páry aniónových povrchovo aktívnych látok a mastných amínov, alebo príslušných kvartérnych amóniových derivátov, napr. U.S. pat. 4 756 850, Nayar, vyd.

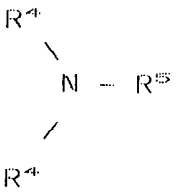
12.7.1988, uvedené v odkazoch. Tieto iónové páry sa chovajú ako neiónový materiál, pretože vo vode nepodliehajú iónizácii. Väčšinou obsahujú najmenej dva dlhé hydrofóbne reťazce.

Komplex iónového páru predstavuje nasledujúci všeobecný vzorec:



kde každé R^4 môže byť nezávisle alkyl alebo alkenyl obsahujúci 12 až 20 atómov uhlíka a R^5 H alebo CH_3. A^- je aniónová zlúčenina a zahrňuje rôzne aniónové povrchovo aktívne látky a príbuzné zlúčeniny s kratším alkylovým reťazcom, ktoré nemusia byť povrchovo aktívne. A^- je možné zvoliť zo skupiny alkylsulfonátov, arylsulfonátov, alkylarylsulfonátov, alkyl- sulfátov, dialkylsulfosukcinátov, alkyloxybenzensulfonátov, acylisetionátov, acylalkyltaurátov, etoxylovaných alkylsulfátov, olefinických sulfonátov, výhodne benzénsulfonátov, lineárnych alkyl(obsahujúcich 1 až 5 atómov uhlíka)benzen- sulfonátov, ev. zmesí uvedených látok.

Výrazy "alkylsulfonát" a "lineárny alkylbenzensulfonát" zahrňujú všetky alkylové zlúčeniny nesúce sulfónovú skupinu umiestnenú v určitej alebo náhodnej polohe uhlíkového reťazca. Východiskové alkylamíny majú všeobecný vzorec:



kde každé R^4 je alkyl alebo alkenyl obsahujúci 12 až 20 atómov uhlíka a R^5 H alebo CH_3. Aniotovú zlúčeninu A^-, tvoriacu prípadne časť komplexu iónového páru, je možné

zvoliť zo skupiny alkylsulfonátov, arylsulfonátov, alkylarylsulfonátov, alkyl- sulfátov, dialkylsulfosukcinátov, etoxylovaných alkylsulfátov, alkyloxybenzensulfonátov, acylisetionátov, acylalkyltaurátov, a parafinických sulfonátov.

Výhodnými aniónmi A^- sú benzénsulfonáty a lineárny alkyl(obsahujúci 1 až 5 atómov uhlíka) benzénsulfonáty LAS, čiastočne LAS obsahujúci 1 až 3 atómy uhlíka. Najvýhodnejší je LAS obsahujúci 3 atómy uhlíka. Benzensulfónová skupina na LAS môže byť umiestnená v ľubovoľnej polohe uhlíkového reťazca, zvyčajne býva na druhom uhlíku alkylového reťazce obsahujúceho tri alebo viac atómov uhlíka.

Výhodnejšie sú komplexy vzniknuté z ditallow amínu (hydrogenovaného alebo nehydrogenovaného) komplexovaného s benzénsulfonátom alebo lineárnym alkyl(obsahujúcim 1 až 5 atómov uhlíka)benzensulfonátom a distearylamínu komplexovaného s benzénsulfonátom alebo lineárnym alkyl(obsahujúcim 1 až 5 atómov uhlíka)benzensulfonátom. Ešte výhodnejšie sú komplexy vzniknuté z hydrogenovaného ditallowamínu alebo distearylamínu komplexované s lineárnym alkyl(obsahujúcim 3 atómy uhlíka)benzensulfonátom.

Amínovú a aniónovú zložku je možné spojiť v molárnom pomere amín/anión 10:1 až 1:2, výhodne 5:1 až 1:2, výhodnejšie 2:1 až 1:2, najvýhodnejšie 1:1. Spojenie je možné previesť niekoľkými spôsobmi, napr. pripraviť taveninu aniónovej zlúčeniny (v kyslej forme) a amínu a vytvoriť častice žiadanej veľkosti.

Popis komplexov iónových párov, postup prípravy a niektoré príklady komplexov iónových párov a východiskových amínov vhodných pre predkladaný vynález sú uvedené v U.S. pat. 4 915 854, Mao a kol., vyd. 10.4.1990 a U.S. pat. 5 019 280, Caswell a kol., vyd. 28.5.1991, obe práce uvedené v odkazoch.

Príprava iónových párov použiteľných v predkladanom vynáleze všeobecne spočíva v reakcí amínu a/alebo kvartérnej amóniovej soli obsahujúcej aspoň jeden, výhodne dva dlhé hydrofóbne reťazce (obsahujúci 12 až 30, výhodne 11 až 20 atómov uhlíka), s aniónovou detergentnou povrchovo aktívnou látkou typu U.S. pat. 4 756 850, špec. v odst.

3, riadky 29-47. Vhodné reakčné postupy sú tiež popísané v U.S. pat. 4 756 850 v odst. 3, riadky 48-65.

Ekvivalentné iónové páry vychádzajúce z mastných kyselín obsahujúcich 12 až 30 atómov uhlíka sú tiež žiadúce. Je známe, že tieto látky sú dobrými tkaninovými zmäkčovadlami, ako je uvedené v U.S. pat. 4 237 155, Kardouche, vyd. 2.12.1980, ako je uvedené v odkazoch.

Ďalšie parciálne estery mastných kyselín vhodné pre predkladaný vynález zahrňujú etylénglykol distearát, propylénglkykol distearát, xylit monopalmitát, pentaerythrit monostearát, monostearát sacharózy, distearát sacharózy a glycerol monostearát. Podobne ako v prípade sorbátových esterov, komerčne dostupné mono-etsrey zvyčajne obsahujú podstatné množstvo di- alebo tri-esterov.

Medzi ďalšie vhodné neiónové tkaninové zmäkčovadlá patria mastné alkoholy a/alebo kyseliny a ich estery obsahujúce 16 až 30, výhodne 18 až 22 atómov uhlíka, estery týchto zlúčenín s nižšími alkoholmi alebo kyselinami (obsahujúcimi 1 až 4 atómy uhlíka) a nižšie (obsahujúce 1 až 4 atómy uhlíka) produkty alkoxylácie týchto zlúčenín.

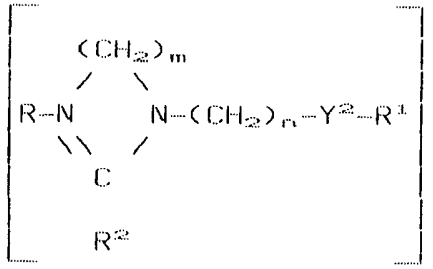
Pokiaľ tieto látky, tj. parciálne estery mastných kyselín, mastné alkokoly a/alebo kyseliny a/alebo ich estery, alkoxylované alkoholy a sorbátové estery, nevytvárajú vyhovujúce emulzie a/alebo disperzie, je možné ich vlastnosti zlepšit pridaním katiónových látok obsahujúcich dva dlhé reťazce, ako už bolo uvedené, alebo iné neiónové zmäkčovadlá.

Vyššie zmieňované neiónové zlúčeniny sa správne nazývajú "zmäkčovacie činidlá" pretože pri správnej aplikácií dodávajú tkanine mäkký, kĺzavý dojem na dotyk. Pokiaľ je ovšem požadovaná dostatočná aplikácia týchto látok na tkaninu zo zriedených plákacích roztokov, je nutné, aby zahrňovali katiónové zlúčeniny. Dobré aplikácie je možné dosiahnuť spojením vyššie uvedených látok s katiónovými zmäkčovadlami diskutovanými skôr. Parciálne estery mastných kyselín sú výhodné z hľadiska biodegradability a schopnosti rôznymi spôsobmi adjustovať HLB neiónových látok, napr. menením rozloženia dĺžok reťazcov mastných kyselín, stupňom nasýtenia, atď., okrem možnosti tvorby

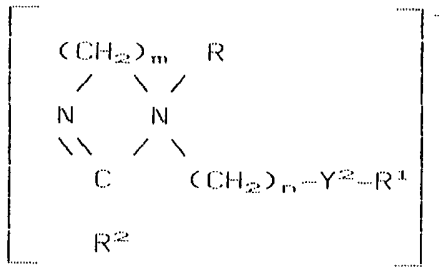
rôznych zmesí.

(4) Voliteľná imidazolinová zmäkčovacia zlúčenina

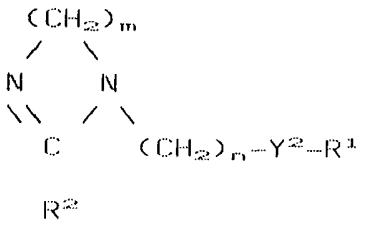
Pevný prípravok predkladaného vynálezu obsahuje voliteľne 1 až 30 % hmot., výhodne 5 až 20 % a kvapalný prípravok 1 až 20 % hmot., výhodne 1 až 15 % di-substituovanej imidazolinovej zmäkčovacej zlúčeniny všeobecného vzorca:



X⁻ (I)



X⁻ (II)



(III)

alebo zmesi týchto látok, kde Y^2 má rovnaký význam ako bolo definované vyššie; R^1 a R^2 sú nezávislé hydrokarbylové skupiny obsahujúce 11 až 21 atómov uhlíka, výhodne alkylová skupina obsahujúca 13 až 17 atómov uhlíka, najvýhodnejšie priamy reťazec tallow alkylové skupiny; R je hydrokarbylová skupina obsahujúca 1 až 4 atómy uhlíka, výhodne alkylová, alkenylová alebo hydroxyalkylová skupina obsahujúca 1 až 3 atómy uhlíka, napr. metyl (najvýhodnejšie), etyl, propyl, prepenyl, hydroxyetyl, 2-,

3-dihydroxypropyl a pod.; *m* a *n* sú nezávisle 2 až 4, výhodne 2. Pretiión X^- je ľubovoľný kompatibilný ión zmäkčovadla, napr. chlorid, bromid, metylsulfát, etylsulfát, mravčanan, sulfát, nitrát a pod.

Uvedené zlúčeniny je možné voliteľne pridať do prípravku predkladaného vynálezu ako súčasť dopredu pripravenej zmesi fluidizérov DEQA, alebo neskoršie pri výrobe prípravku, kvôli ich výhodným zmäkčovacím, preplachovacím a/alebo antistatickým vlastnostiam. Ako súčasť dopredu pripravenej zmesi fluidizérov DEQA sú tieto zlúčeniny zastúpené v pomere 2:3 až 1:100, výhodne 1:2 až 1:50 vzhľadom k DEQA.

Zlúčeniny I a II je možné pripraviť kvarternizáciou substituovaných imidazolinových esterov; kvarternizáciu previesť niektorým známym postupom. Výhodné postupy kvarternizácie sú uvedené v U.S. pat. 4 954635, Rosario-Jansen a kol., vyd. 4.9.1990, uvedené v odkazoch.

Disubstituované zlúčeniny imidazolinu obsiahnuté v predkladanom prípravku sú vďaka esterovej skupine na alkylovom substituente biodegradabilné a hydrolyzovateľné. Za určitých podmienok tieto zlúčeniny dokonca podliehajú degradácii kruhu. Je preto nutné s nimi zachádzať opatrne, v podmienkach ktoré by predchádzaly uvedeným následkom. Stabilné kvapalné prípravky sú pripravované pri pH v rozmedzí 1,5 až 5,0, výhodne 1,8 až 3,5. pH je vhodné adjustovať pridaním Bronstedovej kyseliny. Medzi vhodné Bronstedové kyseliny patria anorganické minerálne kyseliny, karboxylové kyseliny, obzvlášť nízkomolekulárne karboxylové kyseliny obsahujúce 1 až 5 atómov uhlíka a alkylsulfónové kyseliny. Vhodnými organickými kyselinami sú mravčia, octová, benzoová, metylsulfónová a etylsulfónová. Výhodnými kyselinami sú chlórovodíková a fosforečná. Prípravky obsahujúce uvedené zlúčeniny je možné uchovávať tak, aby neobsahovaly nepretonizované acyklické amíny.

V mnohých prípadech je výhodné použiť trojzložkový prípravok obsahujúci: (B) modifikátor viskozity a/alebo disperzibility, t.j. katiónovú povrchovo aktívnu látku s jedným dlhým alkylovým reťazcom, napr. cholinester mas-

tnej kyseliny, cetyl alebo tallowalkyl trimetylamónium bromid alebo chlorid, atď., neiónovú povrchovo aktívnu látku, alebo ich zmes; (A) diesterové kvartérne amóniové katiónové zmäkčovadlo napr. di- (tallow etyl)dimetylamónium chlorid; a (C)(4) imidazolinový ester s dvomi dlhými alkylovými reťazcami na mieste niektorej z látok DEQA. Prídavný imidazolinový ester s dvomi dlhými reťazcami nielen zvyšuje zmäkčovacie vlastnosti prípravku, ale má aj antistatické účinky a slúži aj ako zásobáreň kladných nábojov. Je teda schopný účinne neutralizovať každú aniónovú povrchovo aktívnu látku, ktorá prichádza pri bežnom plákaní do preplachovacích vôd.

(5) Voliteľné, ale veľmi výhodné, činidlo na uvoľňovanie nečistôt

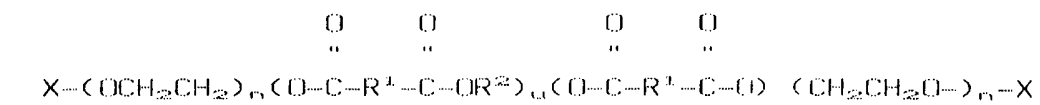
Prípravok predkladaného vynálezu obsahuje voliteľne 0 až 5 % hmot., výhodne 0,1 až 5 %, výhodnejšie 0,1 až 2 % činidla na uvoľňovanie nečistôt. Toto činidlo má polymérnu štruktúru. Medzi polymérne činidlá na uvoľňovanie nečistôt, vhodné pre predkladaný vynález, patria kopolymérne bloky tereftalátu a polyetylénoxidu alebo polypropylénoxidu a pod., činidlo zvyšuje stabilitu koncentrovaných vodných prípravkov. Z toho dôvodu je ich prítomnosť v kvapalných prípravkoch žiadúca, dokonca aj v koncentráciach, ktoré nezaručujú uvoľňovanie nečistôt.

Výhodné polymérne činidlo na uvoľňovanie nečistôt má štruktúru kopolymérnych blokov tereftalátu a polyetylénoxidu. Konkrétnejšie tieto polyméry obsahujú opakujúce sa jednotky etylén- a/alebo propylén-tereftalátu a polyetylénoxid tereftalátu v molárnom pomere 25:75 až 35:65; polyetylénoxid tereftalát je tvorený blokmi polyetylénoxidu o molekulovej hmotnosti 300 až 2000 h.j. Molekulová hmotnosť celého činidla je v rozmedzí 5 000 až 55 000 h.j.

Iné vhodné polymérne činidlo na uvoľňovanie nečistôt má štruktúru kryštalizovateľného polyesteru s opakujúcimi sa jednotkami etylén tereftalátu. Tento polymér obsahuje 10 až 15 % hmot. jednotiek etylén tereftalátu a 10 až 50 % hmot. jednotiek polyoxyetylén tereftalátu, odvodených od polyoxyetylén glykolu o priemernej molekulovej hmotnosti 300 až 6 000, v molárnom pomere etylén tereftalátu k po-

lyoxyetylén tereftalátu 2:1 až 6:1. Medzi príklady uvedeného polyméru patria komerčne dostupné materiály Zelcon® 4780 (firmy DuPont) a Milease® (firmy ICI).

Veľmi vhodnými polymérnymi činidlami na uvoľňovanie nečistôt sú látky všeobecného vzorca:



kde X je ľubovoľná vhodná chrániaca skupina, napr. H, alkyl alebo acyl obsahujúci 1 až 4 atómy uhlíka, výhodne metyl, podmienkou pre hodnotu *n* je rozpustnosť vo vode, zvyčajne je volené v rozmedzí 6 až 113, výhodne 20 až 50; hodnota *u* je kritická z hľadiska zloženia kvapalného prípravku o relatívne vysokej iónovej sile. Prípravok by mal obsahovať iba malé množstvo látok ktorých *u* presahuje 10, ale aspoň 20 % hmot., výhodne 40 % hmot. látok, ktorých *u* je v rozmedzí 3 až 5.

Skupiny R^1 sú hlavne 1,4-fenylénové skupiny. Výraz "skupiny R^1 sú hlavne 1,4-fenylénové skupiny" sa vzťahuje ku zlúčeninám ktorých skupiny R^1 sú výhradne 1,4-fenylénové skupiny alebo čiastočne substituované iné arylénové alebo alkarylénové skupiny, alkylénové skupiny, alkenylénové skupiny alebo ich zmesi. Arylénové alebo alkarylénové skupiny, ktoré môžu čiastočne nahradzovať 1,4-fenylén, sú 1,3-fenylén, 1,2-fenylén, 1,8-naftylén, 1,4-naftylén, 2,2-bifenylén, 4,4-bifenylén a ich zmesi. Alkylénové skupiny a alkenylénové skupiny, ktoré môžu čiastočne nahrazovať 1,4-fenylén, sú etylén, 1,2-propylén, 1,4-butylén, 1,5-pentylén, 1,6-hexametylén, 1,7-heptametylén, 1,8-oktametylén, 1,4-cyklohexylén a ich zmesi.

Pre skupiny R^1 platí, že stupeň čiastoečného nahradenia 1,4-fenylénovej skupiny inými skupinami má byť taký, aby neboli negatívne ovplyvnené schopnosti prípravku uvoľňovať nečistoty. Všeobecne stupeň prípustného čiastočného nahradzenia závisí na dĺžke reťazca zlúčeniny, napr. dlhšie reťazce majú vyšší prípustný stupeň pre nahradenie 1,4-fenylénových skupín. Zvyčajne zlúčeniny, kde R^1 je

z 50 až 100 % 1,4-fenylén (a z 0 až 50 % iné skupiny) majú vyhovujúcu schopnosť uvoľňovať nečistoty. Napríklad polyestery pripravené podľa predkladaného vynálezu s molárnym pomerom 40:60 kyseliny isoftalovej (1,3-fenylén) k tereftalovej (1,4-fenylén) majú vyhovujúcu schopnosť uvoľňovať nečistoty. Pretože vetšina polyesterov určených k výrobe vlákien obsahuje etylén tereftalátové jednotky, je zvyčajne žiadúce, z hľadiska schopnosti uvoľňovať nečistoty, minimalizovať stupeň čiastočného nahradzovania 1,4-fenylénu inými skupinami. Je výhodné, aby skupiny R^1 pozostávali výhradne z 1,4-fenylénových skupín, t.j. každá skupina R^1 je 1,4-fenylén.

Skupiny R^2 vhodné pre predkladaný prípravok sú etylén alebo substituovaný etylén, napr. etylén, 1,2-propylén, 1,2-butylén, 1,2-hexylén, 3-metoxy-1,2-propylén a ich zmesi. Je výhodné, pokiaľ sú skupiny R^2 tvorené výhradne etylénovými alebo propylénovými jednotkami, prípadne ich zmesmi. Vyšší obsah etylénových jednotiek zlepšuje schopnosť uvoľňovať nečistoty. Je prekvapujúce, že vyšší podiel 1,2-propylénových skupín zlepšuje rozpustnosť zlúčenín vo vode.

Z tohoto dôvodu je vhodné, aby 1,2-propylénové skupiny, alebo skupiny podobne rozvetvené, boli obsiahnuté v zložke pôsobiacej pri uvoľňovaní nečistôt v kvapalnom zmäkčovacom prípravku na tkaniny. Výhodné zastúpenie 1,2-propylénových skupín medzi skupinami R^2 je 75 až 100 %, výhodnejšie 90 až 100 % hmot.

Hodnota každého n je najmenej 6, výhodne najmenej 10. Zvyčajne sa hodnota n pohybuje v rozmedzí 12 až 113. Typická hodnota n je 12 až 43.

Úplnejší popis týchto výhodných činidiel na uvoľňovanie nečistôt sa nachádza v európskej patentovej žiadosti 185 427, Gosselink, vyd. 25.6. 1986, uvedenej v odkazoch.

(6) Voliteľné baktericídne látky

Baktericídne látky použiteľné v predkladanom vynáleze sú glutaraldehyd, formaldehyd, 2-bróm-2-nitropropan-1,3-diol predávaný pod obchodným názvom Bronopol® firmou Inolex Chemicals, a zmes

5-chlór-2-metyl-4-isothiazolin-3-onu a 2-metyl-4-isothiazolin-3-onu predávaná pod obchodným názvom Kathon® CG/ICP firmou Rohm a Haas. Typické množstvo bakterícídnych zložiek v predkladaných prípravkoch sa pohybuje v rozmedzí 1 až 1 000 ppm vzhľadom k hmotnosti prípravku.

Príklady antioxidantov použiteľných v predkladanom vynáleze zahrňujú propylgalát firmy Eastmen Chemical Products, Inc., s obchodným názvom Tenox® PG a Tenox S-1, a butylovaný hydroxytoluén firmy UOP Process Division s obchodným názvom Sustane® BHT.

(7) Ostatné voliteľné zložky

Prípravky predkladaného vynálezu môžu ďalej obsahovať činidlá anorganickej povahy ovplyvňujúce viskozitu. Týchto ionizovateľných solí rozpustných vo vode existuje veľké množstvo. Vhodné sú napríklad halogenidy kovov skupiny IA a IIA periodickej sústavy prvkov, tj. chlorid vápenatý, chlorid horečnatý, chlorid sodný, bromid draselný a chlorid lithný. Ionizovateľné soli sú obzvlášť významné počas miešania zložiek prípravku aj neskoršie pri dosahovaní žiadanej viskozity. Množstvo ionizovateľných solí sa riadi množstvom účinných zložiek v prípravku a je možné ich adjustovať podľa potrieb výrobcu. Typické množstvo solí používaných k ovplyvňovaniu viskozity prípravku je 20 až 10 000 ppm, výhodne 20 až 4 000 ppm vzhľadom k hmotnosti prípravku.

Podobný účel, ako vyššie uvedené ionizovateľné soli rozpustné vo vode, majú alkylén polyamónne soli, tiež pridávané do prípravku kvôli viskozite. Tieto činidlá majú aj čistiace účinky, vytvárajú iónové páry s aniónovými detergentmi z plákacích roztokov, preplachovacích vôd a na tkanine, a zlepšujú mäkkosť. Tieto činidlá tiež stabilizujú viskozitu v širokom rozmedzí teplôt, zvlášť pri nízkych teplotách, v porovnaní s anorganickými elektrolytmi.

Príkladom alkylén polyamónnych solí sú l-lysin monohydrochlorid a 1,5-diamónium 2-metylpentan dihydrochlorid.

Predkladané prípravky ďalej prípadne obsahujú ďalšie voliteľné zložky zvyčajne používané v prípravkoch na tex-

til ako sú napr. farbivá, parfémy, konzervačné činidlá, zjasňovače, opalescenčné činidlá, kondicionéry, povrchovo aktívne činidlá, stabilizátory napr. guarová živica a polyetylénglykol, činidlá s protizrážacími účinkami na tkaniny, činidlá proti mačkavosti tkanín, činidlá na čistenie škvŕn, germicídne a fungicídne činidlá, antioxidanty napr. butylovaný hydroxytoluén, pretikorózne činidlá a pod.

Spôsob aplikáce zmäkčovacích prípravkov (vrátane DEQA) predkladaného vynálezu spočíva v nanesení efektívneho množstva prípravku na tkaninu a vlákna vo vodnom kúpeli. Použité množstvo samozrejme závisí na požiadavkoch zákazníka, na koncentráci prípravku, type vlákien alebo tkaniny, stupni požadovanej mäkkosti a pod. Plákací kúpeľ výhodne obsahuje 10 až 1 000 ppm, výhodnejšie 50 až 500 ppm DEQA tkaninového zmäkčovadla.

I. Pevné prípravky na zmäkčovanie tkanín

Ako už bolo uvedené, pevné prípravky na zmäkčovanie tkanín predkladaného vynálezu obsahujú 50 až 95 %, výhodne 60 až 90 % (A) diesterovej kvartérnej amóniovej zlúčeniny. Množstvo (B)(1) katiónových povrchovo aktívnych látok s jedným dlhým alkylovým reťazcom ako modifikátorov viskozity a/alebo disperzibility sa pohybuje v rozmedzí 0 až 15 %, výhodne 3 až 15 % hmot. Množstvo (B)(2) neiónových povrchovo aktívnych látok sa pohybuje v rozmedzí 5 až 20 %, výhodne 8 až 15 % hmot. Ako modifikátory viskozity a/alebo disperzibility slúžia aj zmesi (B)(3) týchto činidiel v množstve 3 až 30 %, výhodne 5 až 20 % hmot.

Pevné prípravky ďalej obsahujú nízkomolekulárne alkoholy v množstve nepresahujúcom 4 % hmot., výhodne 3 % hmot. Pevné prípravky používané k príprave kvapalných prípravkov ďalej obsahujú určité množstvo elektrolytu, charakteristické pre kvapalné prípravky.

Granule pevných prípravkov vznikajú z taveniny, ktorá ochladením tuhne a následne je mletá a preosievaná na požadovanú veľkosť granulí. Je výhodné, aby primárne častice granulí dosahovali priemeru 50 až 1 000, výhodne 50 až 400, výhodnejšie 50 až 200 mikrónov. Granule môžu obsaho-

vať menšie aj väčšie častice, ale je výhodné, aby 85 až 95 %, výhodnejšie 95 až 100 % hmot. častíc vyhovovalo danému rozmedziu rozmerov. Menšie alebo väčšie častice nevytvárajú po zriedení vodou optimálnu emulziu/disperziu. Iným spôsobom prípravy primárnych častíc je ochladzovanie vstrekovanej taveniny. Primárne častice aglomerujú za vzniku besprašného nelepivého voľne tekutého prášku. Aglomerácia môže prebiehať v bežných aglomeračných jednotkách (napr. Zig-Zag Blender, Lodige) s použitím pojiva rozpustného vo vode. Pojivom rozpustným vo vode je napr. glycerol, polyetylénglykoly, polyméry napr. PVA, polyakryláty a prírodné polyméry napr. cukry.

Tekutosť granulí je možné zlepšiť opracovaním povrchu granulí príslušnými činidlami na zlepšovanie tekutosti práškov, ako sú napr. častice ílu, kremíka alebo zeolitu, anorganické soli rozpustné vo vode, škrob atď.

Pri tvorbe granulí trojzložkovej zmesi, tj. obsahujúcej neiónovú povrchovo aktívnu látku, katiónovú zložku s jedným dlhým alkylovým reťazcom a DEQA, je vhodné dopredu pripraviť zmes neiónovej povrchovo aktívnej látky a rozpustnejšie katiónové zložky s jedným dlhým alkylovým reťazcom pred zmiešaním s taveninou diesterovej kvartérnej amóniovej zložky.

II. Koncentrované kvapalné prípravky na zmäkčovanie tkanín

Ako už bolo uvedené, koncentrované kvapalné prípravky na zmäkčovanie tkanín predkladaného vynálezu obsahujú 15 až 60 %, výhodne 15 až 35 %, výhodnejšie 15 až 30 % hmot. (A) diesterovej kvartérnej amóniovej zlúčeniny. Množstvo (B)(2) neiónových povrchovo aktívnych látok ako modifikátorov viskozity a/alebo disperzibility sa pohybuje v rozmedzí 0 až 5 %, výhodne 0,1 až 5 % hmot., výhodnejšie 0,2 až 3 % hmot. Množstvo (B)(1) katiónových povrchovo aktívnych látok s jedným dlhým alkylovým reťazcom sa pohybuje v rozmedzí 0 až 15 %, výhodne 0,5 až 10 % hmot. Ako modifikátory viskozity a/alebo disperzibility slúžia tiež zmesi (B)(3) týchto činidiel v množstve 0,1 až 30 %, výhodne 0,2 až 20 % hmot. Optimálny stupeň etoxylácie a dĺžky hydrokarbylového reťazce neiónovej povrchovo

aktívnej látky (B)(2) pre binárny systém (DEQA a neiónovej látky) je $C_{16-17}E_{10-11}$, a pre ternárny systém (DEQA, neiónové látky a voliteľné neiónové zmäkčovadlo, napr. polyglycerol monostearát) je $C_{16-18}E_{25}$.

Kvapalné prípravky na zmäkčovanie tkanín pripravené z pevných prípravkov

Pevný prípravok I predkladaného vynálezu je možné zriediť vodou za vzniku zriedeného alebo koncentrovaného kvapalného zmäkčovacieho prípravku II, o koncentráci 5 až 50 % hmot., výhodne 5 až 35 % hmot., výhodnejšie 5 až 30 % hmot. diesterovej kvartérnej amóniovej zmäkčovacej zložky. Teplota vody počas prípravy prípravku by mala byť 20 až 90 °C, výhodne 25 až 80 °C. Množstvo katiónových povrchovo aktívnych látok s jedným dlhým alkylovým reťazcom ako modifikátorov viskozity a/alebo disperzibility v pevnom prípravku sa pohybuje v rozmedzí 0 až 15 %, výhodne 3 až 15 % hmot., výhodnejšie 5 až 15 % hmot. Ako modifikátory viskozity a/alebo disperzibility slúžia tiež neiónové povrchovo aktívne látky a ich zmesi v množstve 5 až 20 % hmot., výhodne 8 až 15 % hmot.

Z hľadiska efektívneho rozloženia prípravku na tkaninu by mala byť veľkosť emulgovaných/dispergovaných častíc po zmiešaní granulí s vodou a vzniku vodných koncentrátov priemerne nižšia než 10 mikrónov, výhodne nižšia než 2 mikróny, výhodnejšie 0,2 až 2 mikróny. Výraz "priemerná veľkosť častíc" znamená, že prípravok obsahuje viac než 50 % častíc, ktorých priemer spadá do vymedzeného rozmedzia.

Veľkosť emulgovaných/dispergovaných častic je možné stanoviť napr. Malvernovým analyzátorom veľkostí častic.

V závislosti na konkrétnej neiónovej a katiónovej povrchovo aktívnej látke je niekedy vhodné pri riedení pevného prípravku na kvapalný, použiť účinné prostriedky na dispergovanie a emulgovanie častíc (napr. miešačku).

Pevné prípravky určené na prípravu kvapalných prípravkov prípadne ďalej obsahujú elektrolyty, parfémy, protipenivé činidlá, prísady zvyšujúce tekutosť (napr. kremík), farbivá, konzervačné činidlá a/alebo ďalšie voliteľné prísady popísané vyššie.

Možnosť miešať častice pevného prípravku s vodou za vzniku kvapalného prípravku prináša výhody pri úspornejšej preprave menšieho množstva prípravkov a energeticky menej náročný postup prípravy kvapalných prípravkov (napr. nižšie šmykové trenie a/alebo nižšie teploty).

V nasledujúcich príkladoch sú všetky údaje v percentách, pomery a diely sa vzťahujú k hmotnosti, pokiaľ nie je uvedené inak, a všetky numerické limity sú normálne aproximácie.

Príklady realizácie vynálezu

Príklad 1

Vplyv rozpúšťadla a cholinesteru na viskozitu disperzie DEQA

DEQA(1) % hmot.	Cholinester chlorid z kokosu % hmot.	Rozpúšťadlo	Počiatočná viskozita ($\times 10^{-2} g.cm^{-1}.sec^{-1}$)
15	-	izopropanol	gel
20	2	izopropanol	784
20	2	etanol	150
20	2	metanol	35
20	2	žiadné	22
25	2,5	žiadné	55
30	3	žiadné	200
20	-	žiadné	450

(1) Di(tallowoyloxyetyl)dimetyl amónium chlorid

Disperzia obsahuje 0,012 % $CaCl_2$, 5 % rozpúšťadla a zvyšok tvorí voda. Tieto prípravky vykazujú dobré viskózne vlastnosti vďaka obsahu katiónových povrchovo aktívnych látok s jedným dlhým alkylovým reťazcom a nízkym alebo nulovým obsahom rozpúšťadla.

Nasledujúce prípravky vykazujú výnimočne stabilnú viskozitu v širokom rozmedzí teplôt pri uskladnení.

Príklad 2

Vzťah viskozity a teploty

Zložka	1 % hmot.	2 % hmot.
DEQA(1)	24,5	17
Etoxylovaný mastný alkohol(2)	1,5	1,5
HCl	0,07	0,035
PGMS(3)	-	4
Polymér uvoľňujúci nečistoty(4)	0,5	0,5
$CaCl_2$	3 000 ppm	3 000 ppm
Parfém	0,9	0,9
Farbivo (2 % roztok)	80 ppm	80 ppm
Voda	zvyšok	zvyšok

(1) Di(tallowoyl)dimetyl amónium chlorid s 10 % etanolu v 1, 15 % v 4 a 15 % izopropanolu v 2 a 3.

(2) Mastný alkohol obsahujúci 16 až 18 atómov uhlíka s 11 etoxylovými skupinami (HLB 13) v 1 a 3; mastný alkohol obsahujúci 16 až 18 atómov uhlíka s 25 etoxylovými skupinami.

(3) Polyglycerol monostearát s obchodným názvom Radiasurf 7248

(4) Kopolymér etylénoxidu a tereftalátu s látkou uvoľňujúcou nečistoty typu (C)(5), kde každé *X* je metyl, každé *n* je 40, *u* je 4, každé R^1 je 1,4-fenylénová skupina, každé R^2 je etylén, 1,2-propylénová skupina alebo ich zmes.

Zložka	3 % hmot.	4 % hmot.

DEQA(1)	17	24,5
Etoxylovaný mastný alkohol(2)	2,0	1,50
HCl (13 až 15 % rozt.)	0,035	0,04
PGMS(3)	4	2
Polymér uvoľňujúci nečistoty(4)	0,5	0,33
$CaCl_2$	3 000 ppm	-
Parfém	0,9	0,9
Farbivo (2 % roztok)	80 ppm	80 ppm
L-lysin monohydrochlorid	-	0,5
Voda	zvyšok	zvyšok

(1) Di(tallowoyl)dimetyl amónium chlorid s 10 % etanolu v 1, 15 % v 4 a 15 % izopropanolu v 2 a 3.

(2) Mastný alkohol obsahujúci 16 až 18 atómov uhlíka s 11 etoxylovými skupinami (HLB 13) v 1 a 3; mastný alkohol obsahujúci 16 až 18 atómov uhlíka s 25 etoxylovými skupinami v 2 a 4.

(3) Polyglycerol monostearát s obchodným názvom Radiasurf 7248

(4) Kopolymér etylénoxidu a tereftalátu s látkou uvoľňujúcou nečistoty typu (C)(5), kde každé *X* je metyl, každé *n* je 40, *u* je 4, každé R^1 je 1,4-fenylénová skupina, každé R^2 je etylén, 1,2-propylénová skupina alebo ich zmes.

Zložka	5 % hmot.	6 % hmot.	7 % hmot.
DEQA(1)	24,5	24,5	24,5
Etoxylovaný mastný alkohol(2)	1,5	-	1,5
Tallow CE(3)	-	2,5	-
PGMS(4)	2,0	-	2,0
HCl (13 až 15 % rozt.)	0,04	0,04	0,04

Polymér uvoľňujúci nečistoty(5)	0,33	0,50	0,33
$CaCl_2$	0,40	0,30	–
DAS(6)	–	–	0,50
Parfém	0,9	0,9	0,9
Farbivo (2 % roztok)	80 ppm	80 ppm	80 ppm
Voda	zvyšok	zvyšok	zvyšok

(1) Di(tallowoyl)dimetyl amónium chlorid s 15 % etanolu v 5 a 7 a 10 % v 6.

(2) Mastný alkohol obsahujúci 16 až 18 atómov uhlíka s 11 etoxylovými skupinami v 7; mastný alkohol obsahujúci 16 až 18 atómov uhlíka s 25 etoxylovými skupinami v 5.

(3) Tallow cholinester s 15 % izopropanolu v 6.

(4) Polyglycerol monostearát s obchodným názvom Radiasurf 7248

(5) Kopolymér etylénoxidu a tereftalátu s látkou uvoľňujúcou nečistoty typu (C)(5), kde každé *X* je metyl, každé *n* je 40, *u* je 4, každé R^1 je 1,4-fenylénová skupina, každé R^2 je etylén, 1,2-propylénová skupina alebo ich zmes.

(6) Diamónna soľ: 1,5-diamíno 2-metylpentan dihydrochlorid.

Spôsob prípravy prípravkov 1 až 3

Pri príprave 1500 g množstva prípravku bol pridaný etoxylovaný mastný alkohol ohriaty na 50 °C k diesterovej kvartérnej amóniovej zlúčenine ohriatej na 90 až 95 °C a zmes bola miešaná niekoľko minút. Počas nasledujúcich desatich minút bola táto zmes vstreknutá do vody okyslenej HCl pri 70 až 72 °C. Teplota zmesi bola počas vstrekovania udržovaná na konštantnej hodnote. 6 minút od začiatku vstrekovania bola zvýšená rýchlosť miešania z 600 ot/min na maximum, tj. na 1800 ot/min. Po pridaní 1/3 dopredu pripravenej zmesi bolo vstreknuté farbivo. Po 7 minutách produkt prešiel do pevného skupenstva. Po vstreknutí celého množstva zmesi bol ďalej pomaly vstrekovaný $CaCl_2$ počas 10 minút. Rýchlosť miešania bola zmiernená na 1000 ot/min, aby nedochádzalo k tvorbe peny.

Hodnota viskozity po tejto operácií bola 50 x 10^{-2}g.cm^{-1}.sec^{-1}. Ďalej bol pomaly pridaný parfém a polymér uvoľňujúci nečistoty za konštantného miešania. Viskozita vzrástla o 10 x 10^{-2}g.cm^{-1}.sec^{-1} pri 75 °C. Potom bola zmes rýchlo ochladená na 25 °C. Do prípravkov 2 a 3 bol pridaný PGMS spoločne s DEQA. Viskozita konečného výrobku sa pohybovala v rozmedzí 40 až 70 x 10^{-2}g.cm^{-1}.sec^{-1} pri 21 °C, pH v rozmedzí 3,5 až 3,6.

Spôsob prípravy prípravkov 4, 5 a 7

Pri príprave 1000 g množstva prípravku bola najskôr pridaná kyselina do vody ohriatej na 72 °C. Ďalej bola dopredu pripravená zmes DEQA, etoxylovaného mastného alkoholu a PGMS pri teplote 80 až 85 °C. Táto zmes bola počas 6,5 minúty vstreknutá za stáleho miešania do okysle-nej vody, rýchlosť miešania vzrástla od zočiatku vstrekovania z 600 ot/min na 1800 ot/min. 2,5 minúty od začiatku vstrekovania bolo ku zmesi pridané farbivo. Po pridaní celého množstva dopredu pripravenej zmesi bol počas 15 minút do zmesi pumpovaný lysín. Hodnota viskozity sa pohybovala v rozmedzí 70 až 80 x 10^{-2}g.cm^{-1}.sec^{-1}. Odparená voda bola nahradená pridaním 30 až 40 g vody. Počas 1 minúty bol pridaný parfém. Hodnota viskozity sa pohybovala v rozmedzí 80 až 90 x 10^{-2}g.cm^{-1}.sec^{-1}. Ďalej bol počas 1 minúty pridaný polymér uvoľňujúci nečistoty. Hodnota viskozity sa pohybovala v rozmedzí 70 až 80 x 10^{-2}g.cm^{-1}.sec^{-1}. Hotová zmes bola počas 6 minút ochladená na 20 až 25 °C. Hodnota viskozity sa pohybovala v rozmedzí 45 až 55 x 10^{-2}g.cm^{-1}.sec^{-1}.

Spôsob prípravy prípravku 6

Pri príprave 1500 g množstva prípravku bola najskôr pridaná kyselina do vody ohriatej na 72 °C a tallow cholinester chlorid. Do tejto zmesi bola počas 10 minút vstreknutá DEQA, predhriatá na 90 až 95 °C. 6 minút od začiatku vstrekovania bola zvýšená rýchlosť miešania z 600 ot/min na 1800 ot/min. Po pridaní 1/3 dopredu pripravenej zmesi bolo vstreknuté farbivo. Po vstreknutí ce-

lého množstva DEQA bol ďalej pomaly vstrekovaný $CaCl_2$ počas 10 minút. Rýchlosť miešania bola zmiernená z 1800 ot/min na 600 ot/min, aby nedochádzalo k tvorbe peny. Hodnota viskozity po tejto operácií bola 40 až 45 x $10^{-2}g.cm^{-1}.sec^{-1}$. Ďalej bol pomaly pridaný parfém a polymér uvoľňujúci nečistoty za konštantného miešania. Viskozita vzrástla o 15 x $10^{-2}g.cm^{-1}.sec^{-1}$. Potom bola zmes počas 6 minút ochladená na 25 °C. Viskozita konečného výrobku sa pohybovala v rozmedzí 75 až 85 x $10^{-2}g.cm^{-1}.sec^{-1}$.

Hodnoty viskozity (x $10^{-2}g.cm^{-1}.sec^{-1}$) počas skladovania prípravku 1

čerstvý = (38)	4 °C	10 °C	21 °C	35 °C
po 1 dni:	52	41	32	31
po 2 dňoch:	73	50	31	31
po 5 dňoch:	155	48	29	31

Hodnoty viskozity (x $10^{-2}g.cm^{-1}.sec^{-1}$) počas skladovania prípravku 2

čerstvý = (26)	4 °C	10 °C	21 °C	35 °C
po 1 dni:	29	-	22	22
po 6 dňoch:	33	-	21	21
po 9 dňoch:	37	-	22	19

Hodnoty viskozity (x 10^{-2}g.cm^{-1}.sec^{-1}) počas skladovania prípravku 3

čerstvý = (37)	4 °C	10 °C	21 °C	35 °C
po 3 dňoch:	201	-	38	27
po 7 dňoch:	361	-	42	28

Hodnoty viskozity (x 10^{-2}g.cm^{-1}.sec^{-1}) počas skladovania prípravku 4

čerstvý = (51)	4 °C	10 °C	21 °C	35 °C	50 °C
po 1 dni:	69	45	36	40	42
po 7 dňoch:	120	48	35	44	57

Hodnoty viskozity (x 10^{-2}g.cm^{-1}.sec^{-1}) počas skladovania prípravku 5

čerstvý = (56)	4 °C	10 °C	21 °C	35 °C
po 1 dni:	135	116	59	62

po 2 dňoch:	170	116	65	70
po 3 dňoch:	198	123	70	65
po 6 dňoch:	940	132	72	64

Hodnoty viskozity (× 10^{-2}g.cm^{-1}.sec^{-1}) počas skladovania prípravku 6

čerstvý = (81)	4 °C	21 °C	35 °C	50 °C
po 1 dni:	225	80	73	48
po 8 dňoch:	2500	70	60	36

Hodnoty viskozity (× 10^{-2}g.cm^{-1}.sec^{-1}) počas skladovania prípravku 7

čerstvý = (37)	4 °C	10 °C	21 °C	35 °C
po 1 dni:	95	55	38	40
po 2 dňoch:	125	67	42	40
po 4 dňoch:	185	82	40	40
po 7 dňoch:	325	75	40	36

Príklad 3

V zložení prípravku (č. 1) podľa príkladu 2 boli nahradzované rôzne mastné alkoholy s nasledujúcimi výsledkami. Výrazy "C_n E_m" sa vzťahujú k etoxylovaným mastným alkoholom, kde *n* je počet atómov uhlíka v molekule mastného alkoholu a *m* je priemerný počet etoxylových skupín.

Etoxylovaný mastný alkohol	% hmot	HLB	Viskozita ($\times 10^{-2}$g.cm^{-1}.sec^{-1})
a. C_{13} E_3	1,5	8	70
b. C_{13} E_8	1,5	13	6000
c. C_{16-18} E_{50}	1,5	18	72
d. C_{16-18} E_{11}	1,5	13	46
e. C_{13-15} E_{11}	1,5	14	460
f. C_{10} E_7	1,5	13	gel
g. Emulan OU	1,5	17	900

Hodnoty viskozít pri daných teplotách po jednodennom skladovaní prípravkov obsahujúcich horeuvedené alkoholy:

4 °C	21 °C
a. gel	a. gel
b. gel	b. gel
c. 8000*	c. 120*
d. 125*	d. 57*
e. gel	e. gel
f. gel	f. gel
g. gel	g. gel

* ($\times 10^{-2}$g.cm^{-1}.sec^{-1})

C_{16-18} E_{11} účinne stabilizuje v dostatočne širokom rozmedzí teplôt.

Príklad 4

V zložení prípravku (č. 1) podľa príkladu 2 boli nahradzované rôzne množstvá C_{16-18} E_{11} s nasledujúcimi výsledkami:

Etoxylovaný mastný alkohol	% hmot	HLB	Viskozita čerstvého pr. ($\times 10^{-2}$g.cm^{-1}.sec^{-1})
a. C_{16-18} E_{11}	2,5	13	90
b. C_{16-18} E_{11}	1,0	13	45
c. C_{16-18} E_{11}	1,5	13	46

Hodnoty viskozít ($\times 10^{-2}$g.cm^{-1}.sec^{-1}) pri daných teplotách po jednodennom skladovaní prípravku:

4 °C	21 °C
a. 500	a. 140
b. 190	b. 49
c. 125	c. 57

Vyššie uvedené údaje ilustrujú závislosť množstva etoxylovaného mastného alkoholu na nízkej počiatočnej viskozite prípravku a na jej zvýšenej stabilite.

Príklad 5

Vplyv lineárneho monoesteru

Zložka	1 % hmot.	2 % hmot.	3 % hmot.
DEQA(1)	25	23,1	21,2
Metyl tallowát	0,38	2,2	4,1
Cholinester chlorid z kokosu	2,5	2,5	2,5
$CaCl_2$	0,375	0,375	0,375
Voda	zvyšok	zvyšok	zvyšok

(1) Di(tallowoyl)dimetyl amónium chlorid

Počiatočné hodnoty viskozity (x 10^{-2}g.cm^{-1}.sec^{-1}, pri lab. teplote)	54	110	154

Hodnoty viskozít (x 10^{-2}g.cm^{-1}.sec^{-1}) po uskladnení pri 4,4 °C

Pr. 1 - počas 2 dní vzniká gel.

Pr. 2 - po 1 týždni 520; po 3,5 týždni 528.

Pr. 3 - po 1 týždni 1900; po 3,5 týždni 1410.

Vyššie uvedné údaje naznačujú, že existuje veľké množstvo lineárnych mastných esterov, ktoré znižujú viskozitu prípravku za nízkych teplôt, ale pri množstve 4 % hmot. a vyššom, viskozita pri porovnaní s optimálnym množstvom opäť rastie.

Postup prípravy prípravkov

1. DEQA a prípadne metyl tallowát boli umiestnené v nádobe typu Waring® s borokremičitým horným uzáverom. Nádoba bo-

la uzavrená a umiestnená do kúpeľa o teplote 90 °C.

2. Voda ohriatá k varu bola odvážená do hornej nádoby spojenej s uzáverom. V tejto vode bol rozpustený cholinester chlorid za vzniku čírneho roztoku. Teplota roztoku bola udržovaná na 90 °C dokiaľ bola zmes DEQA/metyl tallowátu horúca. (Pozn. určité množstvo vody bolo ponechané pre neskoršie pridanie $CaCl_2$.)

3. Teplý cholinesterový roztok bol vliaty do horúcej zmesi DEQA za účinného miešania (mixér typu Waring). Po pridaní všetkej vody bolo miešanie zvýšené na maximum. Príležitostne bol vznikajúci gel zamiešaný stierkou, aby bolo zaistené skutočne dôkladné premiešanie. Pre zlepšenie miešania bolo do horúce zmesi pridané asi 0,5 g 25 % zásobného roztoku $CaCl_2$. Po skončenom miešaní bola nádoba Waring uzavrená a jej obsah ochladený na laboratórnu teplotu vodou z vodovodu (20 °C).

4. Výsledný kvapalný produkt bol účinne premiešaný (Tekmar® T-25) aby všetky prípadné zhluky boli dispergované. Výsledná kvapalina bola znovu ochladená na laboratórnu teplotu a naliata do vrchnej sklenenej nádoby spojenej s uzáverom. Ďalej bol do zmesi pridaný 25 % roztok $CaCl_2$, aby celkové množstvo $CaCl_2$ bolo 0,375 % hmot. Úbytok hmotnosti prípravku vzniknutý odparením vody bol nahradený pridaním vody do 100 % hmot. Hodnoty viskozít boli merané na viskozimeteri typu Brookfield® Model DVII pri použití vretena č. 2 a 60 ot/min.

Príklad 6

Vplyv obsahu monoesteru DEQA

Zložka	1 % hmot.	2 % hmot.	3 % hmot.	4 % hmot.
DEQA(1)	25	25	25	25
Diester	24,6	24,2	22,3	20,8
Monoester	0,4	0,75	1,9	3,0
Metyl tallowát vo fin. výrobku	2,1	2,2	2,0	2,0
Cholinester chlorid z kokosu	2,5	2,5	2,5	2,5
Etanol	3,0	2,8	2,5	3,0
$CaCl_2$	0,2	0,3	0,3	0,5
Voda	zvyšok	zvyšok	zvyšok	zvyšok

(1) Di(tallowoyl)dimetyl amónium chlorid

Vzrast viskozity po jednom týždni pri laboratornej teplote ($\times 10^{-2} g.cm^{-1}.sec^{-1}$):	2	12	80	275

Vyššie uvedené dáta naznačujú, že je vhodné obmedziť obsah monoesteru DEQA v prípravkoch obsahujúcich cholinester.

Postup prípravy prípravkov

1. DEQA a metyl tallowát boli navážené s 8 % hmot. nadbytkom. Pevné látky boli dobre zmiešané v miešacej nádobe. Nádoba bola prikrytá a obsah roztavený v peci pri 80 až

85 °C. Tavenie trvalo 2 až 4 hodiny v závislosti na množstve. Nadbytočné množstvo má kompenzovať prípadné straty vzniknuté pri premiestňovaní zmesi.

2. V inej nádobe s magnetickým miešadlom bol rozpustený cholinester chlorid v destilovanej vode. pH roztoku bolo adjustované na 2,3 1N HCl. Nádoba bola prikrytá foliou a zahrievaná vo vodnom kúpeli pri 73 °C. Na každých 100 g produktu bolo pridané 5 g vody, aby sa tak nahradily straty odparením.

3. Celé zariadenie bolo umiestnnené v digestoriu vrátane mixera s príslušnou veľkostou čepelí, misiek slúžiacich ako kúpeľ aj ľadový kúpeľ. Pod kúpeľ pre hlavnú zmes bola umiestnená teplá platňa a teplota bola udržiavaná na 71 °C. Teplota ostatných kúpeľov bola udržiavaná na 82 °C.

4. Ďalej bol zvážený chlorid vápenatý.

5. Dopredu pripravená zmes bola v peci zkontrolovaná a prípadne ručne alebo magneticky premiešaná v horúcom vodnom kúpeli v digestóriu. Medzitím bola nádoba s roztokom cholinesteru umiestnená do kúpeľa pre hlavnú zmes pod mixér.

6. Folia bola odstránená a mixér zapnutý na 250 ot/min. Okamžite začalo pomalé vlievanie dopredu pripravenej zmesi za stáleho miešania, rýchlosť otáčok sa prípadne zvyšovala. Je nutné opatrne zvyšovať a znižovať rýchlosť otáčiek mixéra a homogenizovať obsah pri 1200 ot/min. Maximum zmesi bolo pokusne prenesené z miešacej nádoby, aby boli zistené ev. straty pri premiestení.

7. Mixovanie pokračovalo a bola pridaná polovica celkového množstva roztoku elektrolytu. Zmes bola mixovaná ďalšie 4 minúty k dosiahnutiu homogenity.

8. Miešadlo bolo vypnuté, nádoba s hlavnou zmesou zdvihnutá, teplé platne boli odstránené a nádoba s hlavnou zmesou bola umiestnená do ľadového kúpeľa. Mixovanie produktu pokračovalo v ľadovom kúpeli, bola meraná teplota zmesi a rýchlosť miešania podľa potreby zmierňovaná. Počas 1 až 2 minút teplota zmesi klesla na 43 až 46 °C a v tomto okamžiku bola pridaná zostávajúca časť roztoku elektrolytu, čím došlo k výraznému zriedeniu produktu. Mixova-

nie pokračovalo ďalšie 3 až 4 minuty, až sa teplota zmesi vyrovnala s teplotou okolia.

9. Mixér bol vypnutý, produkt odstránený a zvážený. Bolo zmerané pH nezriedeného produktu a pridané 4 % hmot. vody. Bola stanovená koncentrácia DEQA na základe celkovej hmotnosti produktu a hmotnosti preneseného množstva dopredu pripravenej zmesi.

10. Po jednej hodine (doba počas ktorej vyprchá väčšina vzduchu) bola zmeraná viskozita produktu na viskozimeteri typu Brookfield DVII pri použití vretena č. 2 a 60 ot/min.

Príklad 7

Stabilita viskozity

Zložka	1 % hmot.	2 % hmot.	3 % hmot.
DEQA(1)	25,0	25,0	25,0
Diester	23,5	23,5	23,5
Monoester	0,83	0,83	0,83
Metyl tallowát	0,3	0,3	0,3
Cholinester chlorid z kokosu	-	-	2,5
Etanol	-	2,8	-
$CaCl_2$	0,375	0,375	0,375
Voda	zvyšok	zvyšok	zvyšok

(1) Di(tallowoyl)dimetyl amónium chlorid

Zložka	4 % hmot.	5 % hmot.	6 % hmot.
DEQA(1)	25,0	23,0	23,0
Diester	23,5	21,7	21,7
Monoester	0,83	0,76	0,76
Metyl tallowát	0,3	2,3	2,3
Cholinester chlorid z kokosu	2,5	2,5	2,5
Etanol	2,8	–	2,8
$CaCl_2$	0,375	0,375	0,375
Voda	zvyšok	zvyšok	zvyšok

(1) Di(tallowoyl)dimetyl amónium chlorid

Postup prípravy prípravkov

1. DEQA a prípadne metyl tallowátu boli umiestnené v nádobe typu Waring® s borokremičitým horným uzáverom. Nádoba bola uzavrená a umiestnená do kúpeľa o teplote 90 °C.
2. Voda ohriatá k varu bola odvážena do hornej nádoby spojenej s uzáverom. V tejto vode bol rozpustený cholinester chlorid z kokosu za vzniku čírehо roztoku. Teplota roztoku bola udržovaná na 90 °C dokiaľ bola zmes DEQA/metyl tallowát horúca. (Pozn. určité množstvo vody bolo ponechané pre neskoršie pridanie $CaCl_2$.)
3. Horúci cholinesterový roztok bol vliaty do horúcej zmesi DEQA za účinného miešania (mixer typu Waring). Po pridaní všetkej vody bolo miešanie zvýšené na maximum. Príležitostne bol vznikajúci gel zamiešaný stierkou, aby bolo zaistené skutočne dôkladné premiešanie. Pre zlepšenie miešania bolo do horúcej zmesi pridané asi 0,5 g 25 % zásobného roztoku $CaCl_2$. Po skončenom miešaní bola nádoba Waring uzavretá a jej obsah ochladený na laboratórnu teplotu vodou tečúcou z vodovodu (20 °C).

4. Výsledný kvapalný produkt bol účinne premiešaný (Tekmar® T-25) aby všetky prípadné zhluky boli dispergované. Výsledná kvapalina bola znovu ochladená na laboratórnu teplotu a naliatá do vrchnej sklenenej nádoby spojenej s uzáverom. Ďalej bol do zmesi pridaný 25 % roztok $CaCl_2$, aby celkové množstvo $CaCl_2$ bolo 0,375 % hmot. Úbytok hmotnosti prípravku vzniknutý stratou vody bol nahradený pridaním vody do 100 % hmot. Hodnoty viskozít boli merané na viskozimeteri typu Brookfield® model DVII pri použití vretena č. 2 a 60 ot/min.

Počet dní skladovania pre každý cyklus

Prípravok	1	2	3	4	5	6
Cyklus						
1	*	*	6	6	6	6
2	2	2	8	8	8	8
3	4	4	10	10	10	10
4	7	7	13	13	13	13
5	9	9	15	15	15	15
6	11	11	17	17	17	17
7	15	15	21	21	21	21
8	17	17	23	23	23	23

* Produkty vyrobené 3 dni pred cyklom 2

Vplyv zložiek na viskozitu

Prípravok		1	2	3	4	5	6
Cyklus							
Začiatočný		112	434	32,1	265	160	172
1	21 °C	118	696	36,1	237	90,2	130
2	21 °C	124	837	40,1	260	90,2	130
3	21 °C	130	925	36,1	249	90,2	130
4	21 °C	132	885	40,1	237	94,2	132
5	21 °C	146	1030	44,1	252	98,2	134
6	21 °C	144	1100	48,1	252	100	136
7	21 °C	146	1240	45,9	244	102	144
8	21 °C	146	1060	50,1	260	102	144
1	38 °C			38,1	588	174	409
2	38 °C	146	cream	36,1	496	195	450
3	38 °C	185	cream	36,1	673	214	480
4	38 °C	195	cream	34,1	591	244	466
5	38 °C	207	cream	34,1	451	262	451
6	38 °C	244	cream	34,1	508	279	438
7	38 °C	306	cream	34,1	252	306	400
8	38 °C	314	cream	35	480	306	364

Cyklus sa skladá z dní skladovania prípravkov pri danej teplote, vyrovnaní teploty prípravkov s teplotou okolia a merania viskozity. Doba skladovania prípravkov v každeom cykle je uvedená v hornej časti tabuľky.

Vyššie uvedené výsledky ilustrujú negatívny efekt vzrastu viskozity u prípravkov obsahujúcich nízkomolekulárne rozpúšťadlá, napr. etanol. Nízke množstvo katiónovej povrchovo aktívnej látky s jedným alkylovým reťazcom a hlavne lineárneho esteru mastnej kyseliny poskytujú určitý pozitívny efekt znížením a stabilizáciou viskozity.

Príklad 8

Pevný prípravok vedúci po zriedení vodou ku kvapalnému prípravku

Zložka	1 % hmot.	2 % hmot.	3 % hmot.
DEQA(1)	8,1	7,74	6,00
Etoxylovaný mastný alkohol(2)	0,5	0,86	–
PGMS(3)	–	–	1,74
Cholinester chlorid z kokosu	–	–	0,86
Minoritná zlož. (parfém; proti-penivé zlož.)	0,35	0,35	0,35
Viskozita ($\times 10^{-2} g.cm^{-1}.sec^{-1}$)	800	320	7

(1) Di(tallowoyl)dimetyl amónium chlorid

(2) 1 a 2 sú C_{16-18} E_{18}
4 je C_{16-18} E_{11}
5 je C_{16-18} E_{18}
6 je C_{16-18} E_{50}
7 je C_{10} E_{11}

(3) Polyglycerol monostearát s obchodným názvom Radiasurf 7248

Zložka	4 % hmot.	5 % hmot.	6 % hmot.
DEQA(1)	7,6	7,6	7,6
Etoxylovaný mastný alkohol(2)	1	1	1
Viskozita ($\times 10^{-2}$g.cm^{-1}.sec^{-1})	350	322	125

(1) Di(tallowoyl)dimetyl amónium chlorid

(2) 1 a 2 sú C_{16-18} E_{18}

4 je C_{16-18} E_{11}

5 je C_{16-18} E_{18}

6 je C_{16-18} E_{50}

7 je C_{10} E_{11}

Zložka	7 % hmot.	8 % hmot.	9 % hmot.
DEQA(1)	7,6	8,1	23,5
Etoxylovaný mastný alkohol(2)	1	-	-
PGMS(3)			
Cholinester chlorid z kokosu	-	0,5	2,5
Minoritná zlož. (parfém; proti-penivé zlož.)	-	0,35	1,5
Elektrolyt	-	-	0,4
Viskozita ($\times 10^{-2}$g.cm^{-1}.sec^{-1})	37	35	150

(1) Di(tallowoyl)dimetyl amónium chlorid

(2) 1 a 2 sú C_{16-18} E_{18}

4 je C_{16-18} E_{11}

5 je C_{16-18} E_{18}

6 je C_{16-18} E_{50}

7 je C_{10} E_{11}

(3) Polyglycerol monostearát s obchodným názvom Radiasurf 7248

Vyššie uvedené kvapalné prípravky boli pripravené z odpovedajúcich pevných prípravkov obsahujúcich rovnaké účinné zložky (vztiahnuté ku 100 % hmotnosti) nižšie uvedeným postupom. Tento postup potvrzuje prekvapujúcu schopnosť častíc pevného prípravku dostatočne dispergovať po jednoduchom zmiešaní s vlažnou vodou za mierneho (napr. ručného) miešania. Ešte lepších výsledkov je možné dosiahnuť pri vyššej teplote a/alebo účinnejšom miešaní, napr. rychlé mixovanie, mletie, atď. Aj za miernych podmienok však vznikajú prijateľné vodné prípravky.

Postup prípravy

Tavenina DEQA bola zmiešaná s taveninou etoxylovaného mastného alkoholu alebo taveninou kokosového cholinester chloridu. Do prípravku č. 3 bol tiež pridaný PGMS. Zmes bola ochladená, vliatá na kovovú tácku, ponechaná stuhnúť a rožomletá. Rozpúšťadlo bolo odstránené na odparke Rotovapor® (2 hod. pri 40 až 50 °C, max. vakuum). Výsledný prášok bol rozomletý a presiaty. Štandardný postup rekonštitúcie prášku:

Celé množstvo účinnej pevnej zložky bolo 8,6 % (DEQA a etoxylovaný mastný alkohol). Vodovodná voda bola ohriata na 35 °C. Potom bola pridaná protipenivá zložka. Účinné zložky prášku boli zmiešané s práškovým perfémom. Táto zmes bola za stáleho miešania nasypaná do vody (do 2 000 ot/min, 10 min). Vzniknutý produkt bol pred uskladnením ochladený pomocou chladiacej špirály. Čerstvý produkt bol uzavretý do fľaše.

Príklad 9

Koncentrované kvapalné zmäkčovacie prípravky s antistatickými vlastnosťami

Zložka	1 % hmot.	2 % hmot.	3 % hmot.
DEQA(1)	21,4	21	18
Etoxylovaný mastný alkohol(2)	1,0	0,5	0,5
HCl	0,336	0,08	0,14
Polymér uvoľňujúci nečistoty(3)	0,75	0,5	0,5
$CaCl_2$	3,0 %	4000 ppm	4000 ppm
Parfém	1,2	1,2	1,2
Farbivo	0,006	-	-
Konzervačná zlož.(4)	0,02	-	-
Protipenivé zlož.(5)	0,004	-	-
Silikón(6)	0,19	-	-
Imidazolinový ester(7)	5,2	1,0	2,0
MTTMAC(8)	-	1,2	1,2
Kys. citrónová	0,12	-	-
Voda	zvyšok	zvyšok	zvyšok
Viskozity ($\times 10^{-2} g.cm^{-1}.sec^{-1}$)			
Počiatočná 21 °C	113	88	49
Po uskladnení 21 °C	140	85	88
deň/dni	1	7	30

(1) Di(tallowoyl)dimetyl amónium chlorid.

(2) 1 je C_{16-18} E_{50}
2 a 3 sú C_{16-18} E_{10}.

(3) Kopolymér etylénoxidu a tereftalátu s polymérom uvoľňujúcim nečistoty typu (C)(5), kde každé *X* je metyl, každé *n* je 40, *u* je 4, každé R^1 je 1,4-fenylénová skupina, každé R^2 je etylén, 1,2-propylénová skupina

alebo ich zmes.

(4) Kathon (1,5 %).

(5) Protipenivá zložka Dow Corning 2210.

(6) Silikón DC-200 (Dow Corning) o viskozitě $1 \times 10^{-2} g.cm^{-1}.sec^{-1}$

(7) Ditallowalkyl ester imidazolinu

(8) Monotallow trimetylamónium chlorid

Prípravok 1 má výborné antistatické vlastnosti pri pH 2,78. Kvapalné prípravky 2 a 3 je možné pridávať v plákacom cykle do bežných pračiek počas konečného plákania. Používané množstvo je zvyčajne 10 až 150 ml na 3,5 kg tkanín), teplota vody pri plákaní je 20 °C alebo nižšia. Prípravky 2 a 3 majú výborné zmäkčovacie vlastnosti a stabilnú viskozitu.

Spôsob prípravy prípravku 1

DEQA, etoxylovaný mastný alkohol, polymér uvoľňujúci nečistoty a imidazolinový ester boli miešané pri 114 °C. Ďalej bola do vody pridaná HCl a kyselina citrónová a roztok ohriaty na 91 °C. Dopredu pripravená zmes bola vstreknutá počas 6 minút do horúceho vodného roztoku za účinného miešania. Potom bola pridaná dopredu pripravená zmes parfému a silikónu. Ďalej bol pridaný $CaCl_2$ (1,55 %) počas 6 minút. Produkt bol ochladený na doskovom výmeníku tepla na 22 °C. K ochladenej zmesi bol pridaný 0,45 % $CaCl_2$, Kathon, farbivo a protipenivá zložka. Nasledujúci deň bolo do prípravku pridané ešte 1,0 % $CaCl_2$.

Spôsob prípravy prípravkov 2 a 3

DEQA, imidazolinový ester, etoxylovaný mastný alkohol a MTTMAC boli zmiešané v uzavretej nádobe a zahrievané na 82 až 85 °C po dobu 2 až 5 hodín, podľa množstva. Polymér uvoľňujúci nečistoty bol rozpustený v destilovanej vode okyslenej HCl na pH 1,7. Nádoba bola uzavretá a zahrievaná na 72 °C vo vodnom kúpeli. Kyslý roztok bol prenesený do miešacej nádoby vybavenej miešadlom, krycou doskou

a premennou kotúčovou lopatkou a nádoba umiestnená v kúpeli o 70 °C. Počas 2 až 3 minut bola za stáleho miešania do kyslého roztoku vyliata alebo pumpovaná dopredu pripravená zmes. V polovici pridávania bolo do zmesi pridané 20 % $CaCl_2$. Rýchlosť miešania bola zvýšena na 1 000 až 1 200 ot/min. Ďalej bol pridaný zvyšok dopredu pripravenej zmesi, 30 % $CaCl_2$ a parfém. Prípravok bol mixovaný na mixéri Tekmar SD-45® jednu minútu pri 450 až 500 ot/min. Potom bol ochladený za stáleho miešania v ľadovom kúpeli alebo v dvojplášťovej Hobartovej miešacej nádobe, takže jeho teplota klesla na teplotu okolia počas 5 až 8 minút. Počas ochladzovania bol pridaný zostávajúci $CaCl_2$ pri 45 °C.

Príklad 10

Etoxylovaný mastný alkohol, mastný amín, amín mastnej kyseliny	HLB	Viskozita čerstvého prípravku ($\times 10^{-2} g.cm^{-1}.sec^{-1}$)
1. C_{13-15} E_8	12,5	1 300
2. C_{13-15} E_{11}	14	1 300
3. C_{13-15} E_{30}	17	1 300
4. C_{12-14} E_8	13	75
5. C_{16-18} E_{11}	13	36-45
6. C_{16-18} E_{18}	13	40-44
7. C_{16-18} E_{25}	16	44
8. C_{16-18} E_{50}	18	57
9. C_{10} E_3 (oxo alkohol)	9	10 000
10. C_{10} E_7 (oxo alkohol)	13	10 000
11. C_{10} E_8 (oxo alkohol)	14	10 000
12. C_{10} E_{11} (oxo alkohol)	15	10 000
13. C_{13} E_3 (oxo alkohol)	8	70
14. C_{13} E_5 (oxo alkohol)	10	11
15. C_{13} E_8 (oxo alkohol)	13	6 000
16. C_{13} E_{12} (oxo alkohol)	14,5	6 000
17. Mastný amín E_{12}	-	Gel

18. Mastný amín E_{10}	–	Gel
20. Emulan OU (etoxylát mastného alkoholu)	17	900
21. Emulan OG (etoxylát mastného alkoholu)	17	900

Obsah všetkých alkoholov je 1,5 % v kombinácií s 24,5 % DEQA

Etoxylovaný mastný alkohol, mastný amín, amín mastnej kyseliny	den 1 RT 20–25 °C	den 3 RT 20–25 °C	den 1 4 °C
1. C_{13-15} E_8	gel	gel	gel
2. C_{13-15} E_{11}	gel	gel	gel
3. C_{13-15} E_{30}	gel	gel	gel
4. C_{12-14} E_8	6700	gel	gel
5. C_{16-18} E_{11}	32–45	32–50	50–200
6. C_{16-18} E_{18}	37–43	40–45	39–60
7. C_{16-18} E_{25}	45	46	gel
8. C_{16-18} E_{50}	–	75	–
9. C_{10} E_3 (oxo alkohol)	gel	gel	gel
10. C_{10} E_7 (oxo alkohol)	gel	gel	gel
11. C_{10} E_8 (oxo alkohol)	gel	gel	gel
12. C_{10} E_{11} (oxo alkohol)	gel	gel	gel
13. C_{13} E_3 (oxo alkohol)	gel	gel	gel
14. C_{13} E_5 (oxo alkohol)	gel	gel	gel
15. C_{13} E_8 (oxo alkohol)	gel	gel	gel
16. C_{13} E_{12} (oxo alkohol)	gel	gel	gel
17. Mastný amín E_{12}	gel	gel	gel
18. Mastný amín E_{10}	gel	gel	gel
20. Emulan OU (etoxylát mastného alkoholu)	gel	gel	gel
21. Emulan OG (etoxylát mastného alkoholu)	gel	gel	gel

Obsah všetkých alkoholov je 1,5 % v kombinácií s 24,5 % DEQA

Etoxylovaný mastný alkohol, mastný amín, amín mastnej kyseliny	den 3 RT 4 °C	den 1 RT 10 °C	den 3 10 °C
1. C_{13-15} E_8	gel	gel	gel
2. C_{13-15} E_{11}	gel	gel	gel
3. C_{13-15} E_{30}	gel	gel	gel
4. C_{12-14} E_8	-	gel	-
5. C_{16-18} E_{11}	200-gel	40-110	60-140
6. C_{16-18} E_{18}	gel	39-60	160-gel
7. C_{16-18} E_{25}	gel	-	170-gel
8. C_{16-18} E_{50}	gel	-	8 000
9. C_{10} E_3 (oxo alkohol)	gel	gel	gel
10. C_{10} E_7 (oxo alkohol)	gel	gel	gel
11. C_{10} E_8 (oxo alkohol)	gel	gel	gel
12. C_{10} E_{11} (oxo alkohol)	gel	gel	gel
13. C_{13} E_3 (oxo alkohol)	gel	gel	gel
14. C_{13} E_5 (oxo alkohol)	gel	gel	gel
15. C_{13} E_8 (oxo alkohol)	gel	gel	gel
16. C_{13} E_{12} (oxo alkohol)	gel	gel	gel
17. Mastný amín E_{12}	gel	gel	gel
18. Mastný amín E_{10}	gel	gel	gel
20. Emulan OU (etoxylát mastného alkoholu)	gel	gel	gel
21. Emulan OG (etoxylát mastného alkoholu)	gel	gel	gel

Obsah všetkých alkoholov je 1,5 % v kombinácií s 24,5 % DEQA

Vyššie uvedené dáta predstavujú prehľad neiónových povrchovo aktívnych látok v kombinácií s DEQA. Počiatočné hodnoty viskozít sú priaznivé pre široké rozmedzie prípravkov, najpriaznivejšiu viskozitu aj z hľadiska stability majú prípravky obsahujúce etoxyláty tallow alkoholov.

Príklad 11

Tekutosť a viskozita dopredu pripravenej zmesi DEQA ($\times 10^{-2}$g.cm^{-1}.sec^{-1}) pri 95 °C

Zložky	Pomer	Viskozita ($\times 10^{-2}$g.cm^{-1}.sec^{-1})
DEQA(1)/C_{16} Alkohol E_{10}	10:1	7 200
DEQA(1)/C_{16} Alkohol E_{10}/MTTMAC(2)	10:1:1	800
DEQA(1)/C_{16} Alkohol E_{10}/IA(3)	10:1:1	1 070
DEQA(1)/C_{16} Alkohol E_{10}/IAS(4)	10:1:1	500
DEQA(1)/C_{16} Alkohol E_{10}/IE(5)	9:1:1	40
DEQA(1)/C_{16} Alkohol E_{10}/IE(5)	5:5:1	60
DEQA(1)/C_{12-13} Alkohol E_{12}	10:1	2 660
DEQA(1)/C_{12-13} Alkohol E_{12}/MTTMAC(2)	10:1:1	3 450
DEQA(1)/C_{12-13} Alkohol E_{12}/IA(3)	10:1:1	1 000
DEQA(1)/C_{12-13} Alkohol E_{12}/IAS(4)	10:1:1	440
DEQA(1)/C_{14-15} Alkohol E_{100}	10:1	280 000
DEQA(1)/C_{14-15} Alkohol E_{100}/MTTMAC(2)	10:1:1	4 250
DEQA(1)/C_{16} Alkohol E_{20}	10:1	7 300
DEQA(1)/C_{16} Alkohol E_{20}/MTTMAC(2)	10:1:1	5 600
DEQA(1)/C_{16} Alkohol E_{20}/IA(3)	10:1:1	840

(1) Di(tallowoyl)dimetyl amónium chlorid.
(2) Monotallow trimetylamóniumchlorid
(3) Tallow hydroxyetyl imidazolín - Varine HT^{R}
(4) Stearyl hydroxyetyl imidazolín - Schercozoline S^{R}
(5) Ditallowalkyl ester imidazolínu.

Vyššie uvedené dáta ilustrujú zníženie viskozity dopredu pripravenej zmesi DEQA po pridaní fluidizačného činidla. Všetky zložky (DEQA, zmes fluidizérov a modifikátor viskozity a/alebo disperzibility) boli zmiešané v miešacej nádobe v peci a roztavené pri 95 °C. Viskozita bola meraná na Brookfieldovom viskozimeteri (vreteno č. 5, 95 °C). Z týchto zmesí v tuhom stave je možné pripraviť

práškové prípravky o veľkosti častic 50 až 1 000 mikrónov, alebo je ich možné vstreknúť do vody 70 až 72 °C teplé za účinného miešania a pripraviť koncentrovaný 24,5 % kvapalný prípravok DEQA.

Príklad 12

Viskozita koncentrovaných disperzí s cholinesterom

Zložka	1 % hmot.	2 % hmot.	3 % hmot.	4 % hmot.
DEQA(1)	20	20	20	20
$CaCl_2$	0,375	0,375	0,375	0,375
C_{12} cholinester chlorid	-	2	-	2
Voda	zvyšok	zvyšok	zvyšok	zvyšok

(1) 2,3-di(tallowoyloxyetyl)propyl trimetyl amónium chlorid pre 1 a 2, di(tallowoyloxyetyl)(hydroxyetyl) metyl amónium sulfát pre 3 a 4.

Prídavok katiónovej povrchovo aktívnej látky s jedným dlhým alkylovým reťazcom zlepšuje tekutosť a stabilitu disperzie.

Priebeh skladovania pre 1 ($\times 10^{-2} g.cm^{-1}.sec^{-1}$)

Čerstvý = (867) Laboratórna teplota

Po 1 dni: krém
Po 3 dňoch: krém
Po 31 dňoch: krém

Priebeh skladovania pre 2 (x 10^{-2}g.cm^{-1}.sec^{-1})

Čerstvý = (115)	Laboratórna teplota
Po 1 dni:	2940
Po 3 dňoch:	1700
Po 31 dňoch:	280

Priebeh skladovania pre 3 (x 10^{-2}g.cm^{-1}.sec^{-1})

Čerstvý = (krém)	Laboratórna teplota
Po 1 dni:	krém
Po 3 dňoch:	krém
Po 31 dňoch:	krém

Priebeh skladovania pre 4 (x 10^{-2}g.cm^{-1}.sec^{-1})

Čerstvý = (57)	Laboratórna teplota
Po 1 dni:	35
Po 3 dňoch:	39
Po 31 dňoch:	124

Spôsob prípravy prípravku 1 a 3

DEQA bol sušený do konštantnej hmotnosti na rotačnej vakuovej odparke. Vysušené pevné látky boli nasypané do Waringovej nádoby z nerezovej ocele a zahriate na 110 °C u 1 a 90 °C u 3. Za účinného miešania bola na taveninu DEQA vyliata vriaca voda. Ďalej bola zmes zriedená vliatím jednej tretiny horúceho roztoku $CaCl_2$. Po dosiahnutí homogenity bola zmes ochladená na laboratórnu teplotu v kúpeli o teplote 20 °C. Počas chladnutia bol priliaty zostávajúci $CaCl_2$, zmes mixovaná Waringovým miešadlom. Počas miešania disperzia priebežne hustla a chladla na teplotu okolia.

Spôsob prípravy prípravku 2 a 4

Suchý DEQA a C_{12} cholinester chlorid boli zmiešané a zahrievané vo Waringovej nádobe z nerezovej ocele na 110 °C u 2 a 90 °C u 4. Za účinného miešanie bola na taveninu DEQA vliata vriaca voda. Disperzia bola zriedená vliatím jednej tretiny horúceho roztoku $CaCl_2$ a ochladená na laboratórnu teplotu v kúpeli o teplote 20 °C. Počas chladnutia bol priliaty zostávajúci $CaCl_2$. Počas miešania disperzia zredla. Ďalej bola homogenizovaná na mlyne Tekmar® T25 a ochladená na teplotu okolia. Počiatočná viskozita (Brookfield LVTD VII) bola 115 x 10^{-2}g.cm^{-1}.sec^{-1} v prípravku 2 a 57 x 10^{-2}g.cm^{-1}.sec^{-1}u prípravku 4.

Všetky prípravky uvedené v príkladoch majú pri použití v plákacom cykle bežné automatické práčky dobré zmäkčovacie vlastnosti. Pokiaľ je DEQA z vyššie uvedených príkladov nahrazené v prípravkoch iným typom DEQA, kde je napr. jedna metylová skupina nahradená hydroxyetylovou, alebo kde DEQA je trimetylditallowoylglyceryl amónium chlorid, majú tieto prípravky vo forme pevných časticových koncentrátov obdobné vlastnosti a je možné z nich pripraviť stabilné kvapalné prípravky; dopredu pripravené zmesi majú dostatočne nízku viskozitu; tkaniny sú dostatočne zmäkčené.

Priemyslová využiteľnosť

Predkladaný vynález nachádza využitie pri opracovaní textilných tkanín. Prípravky predkladaného vynálezu sú určené na cyklus plákania pri praní textilu. Zlepšujú mäkkosť a elektrostatické vlastnosti tkanín. Prípravky je možné dobre skladovať, majú vhodnú viskozitu a sú biodegradabilné.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Koncentrovaný katiónový prípravok určený na zmäkčovanie vlákien, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že pochádza zo skupiny látok:

I. pevný častícový prípravok obsahujúcici:

(A) 50 až 95 % hmot., výhodne 60 až 90 % hmot. diesterové kvartérne amóniové zlúčeniny na zmäkčovanie tkanín, ktorú je možné zvoliť zo skupiny látok:

(1) zlúčenina všeobecného vzorca:

$(R)_{4-m}-N^+-[(CH_2)_n-Y-R^2]_m\ X^-$

kde

každé Y je -O-(O)C-, alebo -C(O)-O-;

m je 2 alebo 3, výhodne 2;

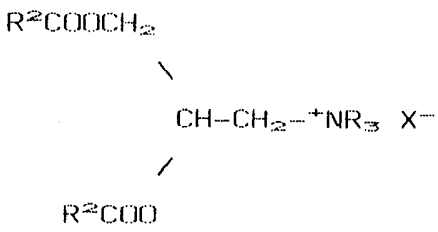
n je 1 až 4;

každé R je alkyl obsahujúci 1 až 6 atómov uhlíka, hydroxyalkyl, benzyl alebo ich zmes, výhodne je každé R alkyl obsahujúci 1 až 6 atómov uhlíka, alebo tiež výhodne je jedno R alkyl obsahujúci 1 až 6 atómov uhlíka a jedno R hydroxyalkyl obsahujúci 1 až 6 atómov uhlíka;

každé R^2 je hydrokarbyl obsahujúci 12 až 22 atómov uhlíka alebo substituovaný hydrokarbyl; a

X^- je ľubovoľný anión kompatibilní ku zmäkčovadlu;

(2) zlúčenina všeobecného vzorca:



kde

každé R je alkyl obsahujúci 1 až 4 atómy uhlíka, hydroxyalkyl, benzyl alebo zmes uvedených skupín, výhodne

je R metyl;

každé R^2 je alkyl obsahujúci 12 až 22 atómov uhlíka, výhodne je R^2 alkyl obsahujúci 16 až 18 atómov uhlíka; a

X^- je ľubovoľný anión rozpustný vo vode; a

(3) zmes uvedených látok; a

(B) 3 až 30 % hmot., výhodne 5 až 20 % hmot. modifikátora viskozity a/alebo disperzibility zvoleného zo skupiny:

(1) katiónová povrchovo aktívna látka s jedným dlhým alkylovým reťazcom prítomná v množstvo do 15 % hmot. prípravku, výhodne cholinester obsahujúci 12 až 14 atómov uhlíka;

(2) neiónová povrchovo aktívna látka obsahujúca najmenej 8 etoxylových skupín prítomná v množstvo do 20 % hmot. prípravku, výhodne alkohol obsahujúci 10 až 14 atómov uhlíka s poly(10-18)etoxylátom; a

(3) zmes uvedených látok;

kde pomer (A) ku (B) je 15:1 až 2:1; a veľkost častíc je v rozmedzí 50 až 1 000 mikrónov; a

II. koncentrovaný kvapalný prípravok obsahujúci:

(A) 15 až 50 % hmot., výhodne 15 až 35 % hmot. biodegradabilnej diesterovej kvartérnej amóniovej zlúčeniny na zmäkčovanie tkanín, ktorú je možné zvoliť zo skupiny látok:

(1) zlúčenina všeobecného vzorca:

$$(R)_{4-m} - N^+ - [(CH_2)_n - Y - R^2]_m \; X^-$$

kde

každé Y je -O-(O)C-, alebo -C(O)-O-;

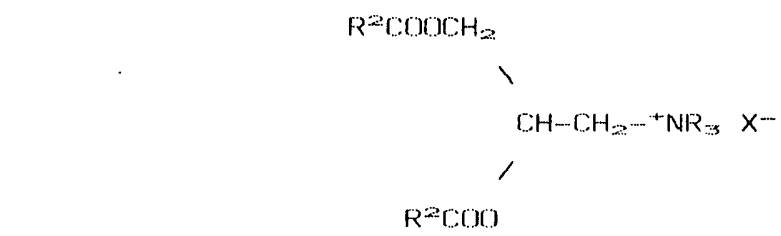
m je 2 alebo 3, výhodne 2;

n je 1 až 4;

každé R je alkyl obsahujúci 1 až 6 atómov uhlíka, hydroxyalkyl, benzyl alebo ich zmes, výhodne je každé R alkyl obsahujúci 1 až 6 atómov uh-

líka, alebo tiež výhodne je jedno R alkyl obsahujúci 1 až 6 atómov uhlíka a jedno R hydroxyalkyl obsahujúci 1 až 6 atómov uhlíka;
každé R^2 je hydrokarbyl obsahujúci 12 až 22 atómov uhlíka alebo substituovaný hydrokarbyl; a
X^- je ľubovoľný anión kompatibilný ku zmäkčovadlu;

(2) zlúčenina všeobecného vzorca:



kde
každé R je alkyl obsahujúci 1 až 4 atómy uhlíka, hydroxyalkyl, benzyl alebo zmes uvedených skupín, výhodne je R metyl;
každé R^2 je alkyl obsahujúci 12 až 22 atómov uhlíka, výhodne je R^2 alkyl obsahujúci 16 až 18 atómov uhlíka; a
X^- je ľubovoľný anión rozpustný vo vode; a

(3) zmes uvedených látok; a

(B) 0,1 až 30 % hmot., výhodne 0,2 až 20 % hmot. modifikátora viskozity a/alebo disperzibility zvoleného zo skupiny:

(1) katiónová povrchovo aktívna látka s jedným dlhým alkylovým reťazcom prítomná v množstve do 15 % hmot. prípravku, výhodne cholinester obsahujúci 12 až 18 atómov uhlíka;

(2) neiónová povrchovo aktívna látka prítomná v množstve do 20 % hmot. prípravku, výhodne alkohol obsahujúci 10 až 14 atómov uhlíka s 10 až 15 etoxyláty alebo 20 až 30 etoxyláty a

(3) zmes uvedených látok;

(C) kvapalný nosič;

kde pomer II.(A) ku II.(B) je 8:1 až 30:1; a množstvo vody v kvapalnom nosiči II. presahuje 50 % hmotních nosiča; a

kde uvedenú diesterovú kvartérnu amóniovú zlúčeninu typu I. aj II. so zmäkčujúcimi účinkami tvorí z 80 % diester.

2. Katiónová povrchovo aktívna látka na zmäkčovanie tkanín podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m , že ďalej obsahuje účinné množstvo, do 10 % hmot., polyméra na uvoľňovanie nečistôt všeobecného vzorca:



$$X-(OCH_2CH_2)_n(O-C-R^1-C-OR^2)_u(O-C-R^1-C-O)(CH_2CH_2O-)_n-X$$

kde

každé X je alkyl obsahujúci 1 až 4 atómy uhlíka, acyl, alebo vodík, výhodne metyl;

každé *n* je 6 až 113, výhodne 40;

u je vetšinou menšie ako 10, výhodne 4;

každé R^1 je fenylén, arylén, alkarylén, alkylén alebo alkenylén, prípadne zmesi týchto látok, výhodne 1,4-fenylén;

každé R^2 je etylén alebo substituovaný etylén, 1,2-propylén, prípadne zmes uvedených látok, výhodne etylén, 1,2-propylén alebo ich zmesi;

pričom uvedený polymér zvyšuje stabilitu koncentrovaných kvapalných prípravkov II a kvapalných prípravkov vzniknutých zriedením pevných častícových prípravkov I vodou.

3. Katiónová povrchovo aktívna látka na zmäkčovanie tkanín podľa nároku 1 alebo 2, v y z n a č u j ú c a s a t ý m , že ďalej obsahuje účinné množstvo neiónového tkaninového zmäkčovadla, polyglycerol monostearátu, ktoré disperguje účinnú zložku a/alebo účinné množstvo, do 20 % hmot. v prípade kvapalných prípravkov a do 40 % hmot. v prípade pevných prípravkov, di-substituovaných imidazolinových látok, ktoré ovplyv-

ňujú elektrostatické vlastnosti.

4. Prípravok podľa ktoréhokoľvek z vyššie uvedených nárokov, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že postup prípravy vychádza z taveniny dopredu pripravenej zmesi, ktorej zložkami sú: (A) diesterová kvartérne amóniová zlúčenina, voliteľne, (B) modifikátor viskozity a/alebo disperzibility, a (C) dopredu pripravená zmes fluidizérov pochádzajúcich zo skupiny látok:
   1. lineárne mastné monoestery;
   2. nižšie alkoholy obsahujúce 1 až 3 atómy uhlíka;
   3. zmäkčovadlá na základě disubstituovaných imidazolinových esterov;
   4. imidazoliny alebo imidazolinové alkoholy;
   5. katiónová povrchovo aktívna látka s jedným dlhým alkylovým reťazcom;
   6. amíny a ester amíny s dvomi dlhými alkylovými reťazci, amíny a ester amíny s jedným dlhým alkylovým reťazcom, a/alebo aminoxidy;
   7. alkyl alebo alkenyl deriváty kys. jantárovej alebo jej anhydridu, mastné alkoholy a/alebo kyseliny s dlhým reťazcom; a
   8. zmesi uvedených látok; a

   výhodne (C) obsahuje látky typu 1, 3, 4, 5 a ich zmesi.

5. Kvapalný prípravok podľa nároku 1 (II), v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že látka typu (B) je modifikátor viskozity a/alebo disperzibility, alkyltrimetylamónna katiónová zlúčenina, ktorej alkyly obsahujú 10 až 18 atómov uhlíka.

6. Prípravok podľa nároku 1 (II), v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že látka typu (B) je neiónová povrchovo aktívna látka v efektívnom množstve do 5 % hmot., ktorá obsahuje výhodne 8 až 30 etoxylových skupín, výhodnejšie alkohol obsahujúci 16 až 18 atómov uhlíka obsahujúci 10 až 15 alebo 20 až 30 etoxylových skupín.

7. Pevný častícový prípravok podľa ktoréhokoľvek z nárokov

1 až 4, vhodný pre prípravu kvapalného prípravku, obsahujúci 5 až 50 % hmot. diesterovej kvartérnej amóniovej zlúčeniny, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že ďalej obsahuje najmenej jednu z nasledujúcich zložiek: 0,05 až 5 % hmot. anorganického elektrolytu, 0,3 až 3 % polyméra uvoľňujúceho nečistoty, účinné množstvo parfému, farbiva, pretipenivého činidla, činidla zvyšujúceho tekutosť, zmesi uvedených látok.

8. Spôsob prípravy pevných časticových prípravkov I. podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 4, vhodných pre prípravu kvapalných prípravkov a obsahujúcich 5 až 50 % diesterovej kvartérnej amóniovej zlúčeniny, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že zahrňuje kroky:

1. zmiešanie DEQA, modifikátora viskozity a/alebo disperzibility s voliteľnou zmesou fluidizérov, polymérom uvoľňujúcim nečistoty a neiónovým zmäkčovadlom, za vzniku dopredu pripravenej zmesi;
2. stuhnutie uvedenej zmesi ochladením;
3. rozomletie výslednej stuhnutej dopredu pripravenej zmesi na jemný prášok;
4. odstránenie rozpúšťadiel zahriatím a/alebo vákuom a preosiatím uvedeného jemného prášku;
5. pridanie parfému, pretipenivého činidla a elektrolytu;
6. aglomeracia vedúca k neprašnému vhodne tekutému prášku;
7. pridanie farbiva alebo činidla ovplyvňujúceho tekutosť k zlepšeniu estetických alebo fyzikálnych vlastností prípravku.

9. Spôsob prípravy kvapalných prípravkov, v y z n a č u j í c i s a t ý m , že zahrňuje kroky:

(a) zriedenie pevného časticového prípravku podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 4 o veľkosti častic výhodne 50 až 1 000 mikrónov, vodou o teplote 20 až 90 °C; a

(b) miešanie zmesi;

pričom vzniknutý kvapalný prípravok obsahuje 5 až 50 % hmot. diesterovej kvartérnej amóniovej zlúčeniny na zmäkčovanie tkanín a 0,1 až 30 % modifikátora viskozity a/alebo disperzibility.

10. Spôsob zmäkčovaní tkanín, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že zahrňuje pridanie účinného množstva pevného častícového prípravku podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 4 priamo do vody plákacieho cyklu.