

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

295 978

(13) Druh dokumentu:

B6

(51) Int. Cl.⁷:

C 11 D 1/65

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

- (21) Číslo přihlášky: **2000-1265**
(22) Přihlášeno: **09.10.1998**
(30) Právo přednosti: **10.10.1997 US 1997/61883**
(40) Zveřejněno: **15.08.2001**
(**Věstník č. 8/2001**)
(47) Uděleno: **20.10.2005**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **14.12.2005**
(**Věstník č. 12/2005**)
(86) PCT číslo: **PCT/US1998/021419**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 1999/019436**

(73) Majitel patentu:

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

(72) Původce:

Willman Kenneth William, Fairfield, OH, US

(74) Zástupce:

**PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1, Praha 4,
14000**

(54) Název vynálezu:

**Čistící přípravky obsahující směsi povrchově
aktivních látek**

(57) Anotace:

Čistící přípravky obsahující směsi 80 až 99 % hmotn. aniontových a 1 až 20 % hmotn. kationtových povrchově aktivních látek, vhodné jako prášky na praní textilií a jako kapalné přípravky vhodné pro praní textilií včetně praní při pokojové teplotě a při mírně zvýšených teplotách. Tyto přípravky obsahují převážně aniontové povrchově aktivní látky, kterými jsou primární alkylsulfáty s větvením uvnitř hlavního řetězce, a lineární alkylbenzensulfonáty, přičemž obsah prvně jmenovaného typu aniontových povrchově aktivních látek je podstatně vyšší.

CZ 295978 B6

Čistící přípravky obsahující směsi povrchově aktivních látek

Oblast techniky

5

Tento vynález se vztahuje ke směsím povrchově aktivních látek, které jsou vhodné jako součásti přípravků pro praní a čištění, zvláště granulovaných a kapalných detergentů, jejichž složkami jsou povrchově aktivní látky na bázi primárních alkylsulfátů s větvením uvnitř hlavního řetězce, alkylbenzensulfonátové povrchově aktivní látky a kationtové povrchově aktivní látky v určitých vzájemných poměrech.

10

Dosavadní stav techniky

15 Běžné povrchově aktivní látky, které jsou součástí detergentů, obsahují molekuly se substituentem zvyšujícím rozpustnost ve vodě (hydrofilní skupina) a s oleofilním substituentem (hydrofobní skupina). Takové povrchově aktivní látky obsahují obvykle jako hydrofilní skupiny takové skupiny jako jsou karboxylová skupina, sulfátová skupina, sulfonátová skupina, aminoxidová skupina, polyoxyethylenová skupina a podobně, které jsou připojeny k alkylové, alkenylové nebo
20 akrylové hydrofobní skupině obsahující 10 až 20 atomů uhlíku. Vzhledem k tomu musí mít výrobce takových povrchově aktivních látek přístup ke zdroji hydrofobních skupin, na které mohou být požadované hydrofilní skupiny chemicky vázány. Nejstaršími zdroji hydrofobních skupin jsou přirozené tuky a oleje, které byly přeměněny na mýdla (tj. na karboxylátové hydrofilní látky) zmýdlením zásadou. Kokosový olej a palmový olej jsou stále používány k výrobě
25 mýdla, jakož i k výrobě alkylsulfátových („AS“) povrchově aktivních látek. Jiné hydrofobní látky jsou přístupné z petrochemických látek, včetně alkylovaného benzenu, který je používán k výrobě alkylbenzensulfonátových povrchově aktivních látek („LAS“).

Před nedávnem bylo zjištěno, že některé alkylsulfátové přípravky s relativně dlouhým řetězcem a s větvením uvnitř hlavního řetězce jsou výhodné pro použití v práscích na praní, zvláště pro praní ve studené nebo vlažné vodě (například při 20 až 25 °C). Tyto povrchově aktivní látky s větvením uvnitř hlavního řetězce na bázi primárních alkylsulfátů, které poskytují směs povrchově aktivních látek, s lepšími povrchově aktivními vlastnostmi a s lepší rozpustností ve vodě při nízké teplotě než lineární alkylsulfát, mohou být vhodně kombinovány s jednou nebo více jiných
35 běžných povrchově aktivních látek, používaných jako detergenty (například s jinými primárními alkylsulfáty, lineárními alkylbenzensulfonáty, alkylethoxylovanými sulfáty, neiontovými povrchově aktivními látkami a podobně) a poskytují zlepšené systémy povrchově aktivních látek. Bylo však zjištěno, že takové systémy povrchově aktivních látek, obsahující vyšší koncentrace lineárních alkylbenzensulfonátů (více než 20 % hmotn. směsi alkylbenzensulfonátu a alkylsulfátu s větvením uvnitř hlavního řetězce), nemají optimální čisticí schopnosti.

Dosavadní stav techniky je popsán v těchto dokumentech: Patent US 3 480 556, autoři deWitt a kol., zveřejněný 25. listopadu 1969, evropský patent EP 439 316, zveřejněný 31. července 1991, evropský patent EP 684 300, zveřejněný 29. listopadu 1995, evropský patent EP 439 316,
45 patenty US 5 245 072, US 5 284 989, US 5 026 933, US 3 480 556 a US 4 870 038 a dále R.G. Laughlin: „Water Phase Behavior of Surfactants“, Academic Press, N.Y. (1994) str. 347. Viz rovněž Finger a kol., „Detergent alcohols Effect of Alcohol Structure and Molecular Weight on Surfactant Properties“, J. Amer. Oil Chemist's Society, sv. 44, str. 525 (1967), Technical Bulletin, Shell Chemical Co., str. 364 až 380, evropský patent EP 342 917 A, Unilever, zveřejněný 23. listopadu 1989, patent US 4 102 823, britský patent GB 1 399 966, britský patent GB 1 299 966, Matheson a kol., zveřejněný 2. července 1975, evropský patent EP 401 462 A, udělený firmě Henkel a zveřejněný 12. prosince 1990. Viz rovněž K.R. Womrath a S. Zushma, Langmuir, sv. 7, (1991), str. 2048 až 2053, R. Varadaraj a kol., J. Phys. Chem., sv. 95, (1991), str. 1671, Varadaraj a kol., J. Colloid and Interface Sci., sv. 140, (1990), str. 31 až 34, a Varadaraj
55 a kol., Langmuir, sv. 6 (1990), str. 1376 až 1378.

„Lineární Guerbetovy alkoholy“ je možno získat od firmy Henkel, jedním z nich je například EUTANOL G-16.

- 5 Viz rovněž příručku Surfactants Science Series, Marcel Dekker, N.Y. (tato mnohosvazková pří-
ručka obsahuje svazky nazvané „Anionic Surfactants“ a „Surfactant Biodegradation“, přičemž
posledně jmenovaný svazek, jehož autorem je R.D.Swisher, je v druhém vydání, které vyšlo
v roce 1987 svazkem č 18. Z tohoto svazku viz zvláště str. 2024, „Hydrophobic Groups and their
Sources“, str. 28 až 29, „Alcohols“, str. 34 až 35 „Primary Alkyl Sulphates“ a str. 35 až 36
10 „Secondary Alkyl Sulphates“); a marketingová výzkumná zpráva „Detergent Alcohols“, jejímiž
autory jsou R.F.Modler a kol., Chemical Economics Handbook, 1993, 609.5000 – 609.5002;
Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology, čtvrté vydání, Wiley, N.Y., 1991, „Alco-
hls, Higher Aliphatic“, sv. 1, str. 865 až 913, a odkazy v těchto publikacích.

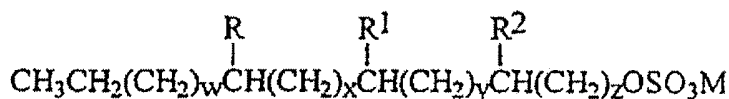
15

Podstata vynálezu

16 Překvapivě bylo zjištěno, že čisticí schopnost systémů povrchově aktivních látek obsahujících
tyto povrchově aktivní látky s větvením uvnitř hlavního řetězce na bázi primárních alkylsulfátů
20 s více než 14,5 atomy uhlíku v kombinaci s vyššími koncentracemi lineárních alkylbenzensulfo-
nátových povrchově aktivních látek může být dále zlepšena přidáním nízkých koncentrací kati-
ontové povrchově aktivní látky do těchto systémů povrchově aktivních látek.

25 Tento vynález se vztahuje k čisticím přípravkům, které obsahují systémy povrchově aktivních
látek, sestávající z:

- (a) 80 až 99 % hmotn.(s výhodou 85 až 99 % hmotn., výhodněji 90 až 99 % hmotn., a nej-
výhodněji 92 až 98 % hmotn.) směsi aniontových povrchově aktivních látek na bázi primárních
alkylsulfátů s větvením uvnitř hlavního řetězce a lineárních alkylbenzensulfonátů, která obsahuje:
30 (i) 35 až 80 % hmotn. této směsi aniontových povrchově aktivních látek na bázi primárních
alkylsulfátů s větvením uvnitř hlavního řetězce obecného vzorce:

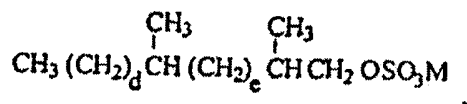
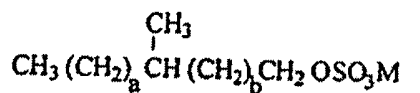


kde celkový počet atomů uhlíku v rozvětvené primární alkylové skupině v tomto vzorci (včetně
počtu atomů uhlíku ve větvích R, R¹, a R²) je 14 až 20, a kde dále je v této směsi povrchově
35 aktivních látek průměrný celkový počet atomů uhlíku v rozvětvených primárních alkylových
skupinách shora uvedeného vzorce v rozmezí od 14,5 až 18 (s výhodou od 14,5 do 17,5, výhod-
něji od 15 do 17); R, R¹, a R² jsou nezávisle na sobě zvoleny z vodíku a z alkylů C₁–C₃
(s výhodou z methylu), za předpokladu, že R, R¹, a R² nejsou všechny vodík a je-li z rovno 1,
alespoň R nebo R¹ není vodík; M je jeden kation nebo více kationů; w je celé číslo 0 až 13; x je
40 celé číslo 0 až 13; y je celé číslo 0 až 13; z je celé číslo vyšší nebo rovné 1; a w + x + y + z je 8 až
14 (s výhodou méně než 80 % alkylsulfátů má celkově 18 atomů uhlíku v alkylovém řetězci); a

- (ii) 0 až 65 % hmotn. této směsi aniontových povrchově aktivních látek lineárních alkylbenzen-
sulfonátů C₁₀–C₁₆, a
45 (b) 1 až 20 % hmotn.(s výhodou 1 až 15 % hmotn., výhodněji 1 až 10 % hmotn., a nejvýhodněji
z 2 až 8 % hmotn.) jedné nebo více kationtových povrchově aktivních látek, s výhodou kationto-
vých povrchově aktivních látek C₈–C₁₄.

Tyto čisticí přípravky s výhodou obsahují 0,1 až 99,9 % hmotn. (s výhodou 1 až 50 % hmotn.) systému povrchově aktivních látek a 0,1 až 99,9 % (s výhodou 1 až 50 % hmotn.) jedné nebo více pomocných složek čisticích přípravků.

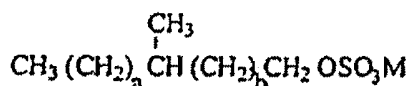
- 5 Tyto čisticí přípravky s výhodou obsahují směs povrchově aktivních látek na bázi primárních alkylsulfátů s větvením uvnitř hlavního řetězce, přičemž tato směs obsahuje alespoň 5 % hmotn. dvou nebo více alkylsulfátů s větvením uvnitř hlavního řetězce obecného vzorce:



- 10 nebo jejich směsí; kde M je jeden nebo více kationtů; a, b, d, a e jsou celé čísla, a + b je 10 až 16, d + e je 8 až 14 a kde dále

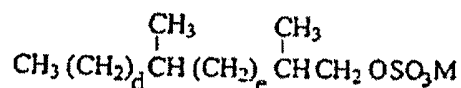
- je-li a + b = 10, je a celé číslo 2 až 9 a b je celé číslo 1 až 8;
 je-li a + b = 11, je a celé číslo 2 až 10 a b je celé číslo 1 až 9;
 15 je-li a + b = 12, je a celé číslo 2 až 11 a b je celé číslo 1 až 10;
 je-li a + b = 13, je a celé číslo 2 až 12 a b je celé číslo 1 až 11;
 je-li a + b = 14, je a celé číslo 2 až 13 a b je celé číslo 1 až 12;
 je-li a + b = 15, je a celé číslo 2 až 14 a b je celé číslo 1 až 13;
 je-li a + b = 16, je a celé číslo 2 až 15 a b je celé číslo 1 až 14;
 20 je-li d + e = 8, d je celé číslo 2 až 7 a e je celé číslo 1 až 6;
 je-li d + e = 9, je d celé číslo 2 až 8 a e je celé číslo 1 až 7;
 je-li d + e = 10, je d celé číslo 2 až 9 a e je celé číslo 1 až 8;
 je-li d + e = 11, je d celé číslo 2 až 10 a e je celé číslo 1 až 9;
 je-li d + e = 12, je d celé číslo 2 až 11 a e je celé číslo 1 až 10;
 25 je-li d + e = 13, je d celé číslo 2 až 12 a e je celé číslo 1 až 11;
 je-li d + e = 14, je d celé číslo 2 až 13 a e je celé číslo 1 až 12; přičemž v takové směsi povrchově aktivních látek je průměrný celkový počet atomů uhlíku v rozvětvených primárních alkylových skupinách shora uvedených vzorců v rozmezí od 14,5 do 18.

- 30 Součástí těchto přípravků mohou být alkylsulfáty s větvením uvnitř hlavního řetězce obecného vzorce:



- 35 kde a, b jsou celá čísla a a+b je 12 nebo 13, a je celé číslo 2 až 11, b je celé číslo 1 až 10 a M je zvoleno ze skupiny sestávající u sodíku, draslíku, amonia a alkylamoniového kationtu. Více preferovaná provedení takových sloučenin jsou alkylsulfátové sloučeniny zmíněného vzorce, kde M je zvoleno ze skupiny tvořené sodíkem, draslíkem a amoniem.

Jinými alkylsulfáty s větvením uvnitř hlavního řetězce, které mohou být použity, jsou sloučeniny obecného vzorce:



kde d a e jsou celá čísla a d + e je 10 nebo 11 a kde dále:

je-li d + e = 10, je d celé číslo 2 až 9 a e je celé číslo 1 až 8;

5 je-li d + e = 11, je d celé číslo 2 až 10 a e je celé číslo 1 až 9;

a kde M je zvoleno ze skupiny tvořené sodíkem, draslíkem, amoniem a alkylamoniovým kationtem, výhodněji sodíkem, draslíkem a amoniem, nejvýhodněji sodíkem.

10 Tento vynález se také vztahuje ke způsobu čištění textilií, spočívajícího v čištění textilie pomocí vodného roztoku čisticího přípravku jak bylo popsáno shora.

Pokud není uvedeno jinak, jsou všechny koncentrace a poměry hmotnostní koncentrace a všechny teploty jsou udány ve stupních Celsia (°C).

15

Podrobný popis vynálezu

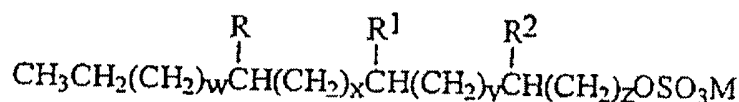
Tento vynález se vztahuje k směsím povrchově aktivních látek sestávajícím z povrchově aktivních látek na bázi alkylsulfátů s větvením uvnitř hlavního řetězce, lineárních alkylbenzensulfonátových povrchově aktivních látek a kationtových povrchově aktivních látek, a k čisticím přípravkům obsahujícím tyto systémy povrchově aktivních látek. Pro účely tohoto vynálezu mohou být v systému povrchově aktivních látek podle tohoto vynálezu použity i jiné povrchově aktivní látky, jako jsou neiontové povrchově aktivní látky (například, alkylethoxyláty) a jiné aniontové povrchově aktivní látky (například lineární alkylsulfáty). Tyto volitelně použitelné povrchově aktivní látky jsou popsány podrobněji v dalším textu. Pro účely výpočtu relativních množství základních složek těchto systémů směsí povrchově aktivních látek jsou však brány v úvahu pouze hmotnosti základních složek.

30 Směs aniontových povrchově aktivních látek, tvořených primárními alkylsulfáty s větvením uvnitř hlavního řetězce a lineárními alkylbenzensulfonáty sestává z 80 až 99 % hmotn. (nejvýhodněji z 92 až 98 % hmotn.) těchto základních povrchově aktivních látek a základní kationtové povrchově aktivní látka. (V této celkové hmotnosti nejsou zahrnuty žádné volitelné povrchově aktivní látky.) Základní kationtová povrchově aktivní látka tedy tvoří 1 až 20 % hmotn. (nejvýhodněji 2 až 8 % hmotn.) celkové hmotnosti základní povrchově aktivní látky.

35 Základní aniontové povrchově aktivní látky jsou dále v jistých poměrech kombinovány s jakýmkoliv dalšími složkami. Ve vztahu ke hmotnosti samotného základního alkylsulfátu s větvením uvnitř hlavního řetězce a lineárního alkylbenzensulfonátu je alkylsulfát s větvením uvnitř hlavního řetězce obsažen v přípravcích podle tohoto vynálezu v koncentraci 35 až 40 80 % hmotn. Lineární alkylbenzensulfonát je přítomen v koncentraci 20 až 65 % hmotn., vztaheno k celkové hmotnosti základní aniontové povrchově aktivní látky.

Alkylsulfát s větvením uvnitř hlavního řetězce

45 Přípravky na bázi rozvětvených povrchově aktivních látek obsahují jednu nebo více, s výhodou dvě nebo více povrchově aktivních látek s větvením uvnitř hlavního řetězce na bázi primárních alkylsulfátů obecného vzorce



Směsi povrchově aktivních látek podle tohoto vynálezu jsou tvořeny látkami, jejichž molekuly mají lineární primární alkylsulfátový hlavní řetězec (tj. nejdelší lineární uhlíkatý řetězec který obsahuje atom uhlíku, na který je vázána síranová skupina). Tyto hlavní řetězce obsahují 12 až 19 atomů uhlíku a dále molekuly rozvětvených primárních alkylových skupin s celkově alespoň 14, ne však více než 20 atomy uhlíku. Směs povrchově aktivních látek má průměrný celkový počet atomů uhlíku rozvětvených primárních alkylových skupin v rozmezí 14,5 až 18. Směsi podle tohoto vynálezu tedy obsahují alespoň jednu povrchově aktivní látku na bázi rozvětveného primárního alkylsulfátu s nejdelším lineárním uhlíkovým řetězcem alespoň 12 atomy uhlíku a s maximálně 19 atomy uhlíku, ve které celkový počet atomů uhlíku včetně větvení musí být alespoň 14, a dále průměrný celkový počet atomů uhlíku včetně rozvětvených primárních alkylů se pohybuje v rozmezí od 14,5 do 18.

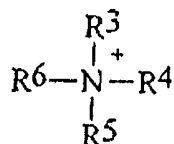
Tak například musí mít povrchově aktivní látka na bázi primárního alkylsulfátu C_{16} se 13 atomy uhlíku v hlavním řetězci 1, 2, nebo 3 větve (tj. R , R^1 a/nebo R^2), přičemž celkový počet atomů uhlíku v molekule je alespoň 16. V tomto případě může být požadavek, aby celkový počet atomů uhlíku byl C_{16} , splněn buď tak, že molekula obsahuje jednu propylovou větvicí jednotku, nebo tři methylové větvicí jednotky.

R , R^1 , a R^2 jsou nezávisle na sobě zvoleny ze skupiny sestávající z vodíku a C_1 – C_3 alkylů (s výhodou z vodíku nebo C_1 – C_2 alkylů, výhodněji z vodíku nebo methyly a nejvýhodněji z methyly), za předpokladu že R , R^1 , a R^2 nejsou všechny vodík. Pokud je dále z rovno 1, alespoň R nebo R^1 není vodík.

Přestože pro účely tohoto vynálezu přípravky s povrchově aktivními látkami shora uvedeného vzorce neobsahují molekuly, ve kterých všechny jednotky R , R^1 , a R^2 jsou vodík (tj. lineární nerozvětvené primární alkylsulfáty), je třeba vzít v úvahu, že přípravky podle tohoto vynálezu mohou obsahovat jisté množství lineárního nerozvětveného primárního alkylsulfátu. Tyto lineární povrchově aktivní látky na bázi nerozvětvených primárních alkylsulfátů mohou být dále přítomny jako výsledek procesu používaného k výrobě směsi povrchově aktivních látek obsahujících jeden nebo více rozvětvenýchází primárních alkylsulfátů s větvením uvnitř hlavního řetězce podle tohoto vynálezu, nebo může být při přípravě těchto detergentových přípravků do konečného produktu přimíšeno jisté množství lineárního nerozvětveného primárního alkylsulfátu.

Dále je třeba rovněž vzít v úvahu, že přípravky podle tohoto vynálezu mohou obsahovat jisté množství nesulfatovaných rozvětvených alkoholů s větvemi uvnitř hlavního řetězce. Tyto látky mohou být přítomny jako výsledek neúplné sulfatace alkoholu používaného pro přípravu alkylsulfátových povrchově aktivních látek. Tyto alkoholy mohou být případně odděleně přidány k detergentovým přípravkům podle tohoto vynálezu zároveň s povrchově aktivní látkou podle tohoto vynálezu na bázi alkylsulfátu s větvením uvnitř hlavního řetězce.

V závislosti na způsobu syntézy je M vodík nebo kation tvořící sůl. Příklady kationtů tvořících soli jsou lithium, sodík, draslík, vápník, hořčík a kvartérní amonné kationty obecného vzorce



kde R^3 , R^4 , R^5 a R^6 jsou nezávisle na sobě vodík, C_1 – C_{22} alkylen, C_4 – C_{22} rozvětvený alkylen, C_1 – C_6 alkanol, C_1 – C_{22} alkenylen, C_4 – C_{22} rozvětvený alkenylen, a směsi těchto látek. Preferovanými kationty jsou amonium (R^3 , R^4 , R^5 a R^6 jsou vodík), sodík, draslík, mono-, di-, a trialkanol amonium, a směsi těchto látek. V monoalkanolových amonických sloučeninách podle tohoto vynálezu je R^3 C_1 – C_6 alkanol, R^4 , R^5 a R^6 je vodík; v dialkanolových amonických sloučeninách podle tohoto vynálezu jsou R^3 a R^4 C_1 – C_6 alkanoly, R^5 a R^6 je vodík, v trialkanolových amonických sloučeninách podle tohoto vynálezu jsou R^3 , R^4 a R^5 C_1 – C_6 alkanoly, R^6 je vodík. Prefero-

vanými alkanolamoniovými solemi podle tohoto vynálezu jsou mono-, di- a trialkanolamoniové kvartérní amonné sloučeniny těchto vzorců:



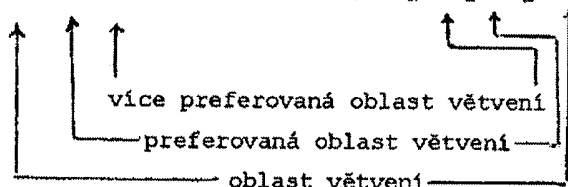
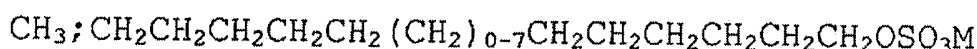
5

Preferovanými kationty jsou již dříve uvedené kationty, konkrétně sodík, draslík a C_2 alkanolamoniový kation, nejvíce preferovaným kationtem je sodík.

10 V souvislosti se shora uvedeným vzorcem je dále W celé číslo 0 až 13, x celé číslo 0 až 13, y celé číslo 0 až 13, z celé číslo vyšší nebo rovné 1, a $w + x + y + z$ celé číslo 8 až 14. Některá místa rozvětvení (tj. polohy substituentů R , R^1 , a/nebo R^2 na řetězci ve shora uvedeném vzorci) jsou preferovány proti jiným místům rozvětvení. Dále uvedený vzorec ilustruje oblast větvení hlavního řetězce (tj. místa, na kterých dochází k větvení řetězce), preferovanou oblast větvení hlavního řetězce, a více preferovanou oblast větvení hlavního řetězce pro monomethylsubstituované

15

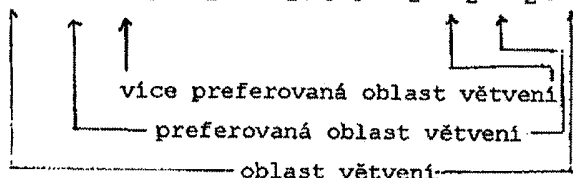
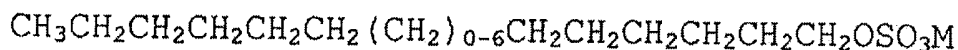
lineární alkylsulfáty podle tohoto vynálezu.



Je třeba poznamenat, že pro monomethylsubstituované povrchově aktivní látky tyto oblasti nezahrnují dva koncové uhlíky řetězce a dva atomy uhlíku, bezprostředně sousedící se sulfátovou skupinou. Povrchově aktivní látky, obsahující dva nebo více alkyly R , R^1 , nebo R^2 , vázané na atom uhlíku v poloze 2 spadají do oblasti, která je předmětem tohoto vynálezu. Povrchově aktivní látky s řetězcem delší než ethyl (tj. C_3 alkylsubstituenty) na uhlíku v poloze 2, jsou však méně preferovány. Dále uvedený vzorec ilustruje oblast větvení hlavního řetězce, preferovanou oblast větvení hlavního řetězce oblast a více preferovanou oblast větvení hlavního řetězce pro dimethyl-

20

substituované lineární alkylsulfáty podle tohoto vynálezu.

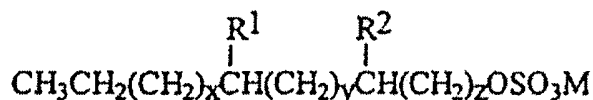


25

Jsou-li dialkylsubstituované primární alkylsulfáty kombinovány s monosubstituovanými rozvětvenými primárními alkylsulfáty s větvemi uvnitř hlavního řetězce, jsou dialkylsubstituované primární alkylsulfáty s jedním methylsubstituentem na uhlíku v poloze 2 a s jiným methylsubstituentem ve shora uvedené preferované oblasti, předmětem tohoto vynálezu.

30

Preferovaná směs povrchově aktivních látek podle tohoto vynálezu obsahuje alespoň 0,001 % hmotn., výhodněji alespoň 5 % hmotn., nejvýhodněji alespoň 20 % hmotn., jednoho nebo více rozvětvených primárních alkylsulfátů obecného vzorce



35

kde celkový počet atomů uhlíku včetně větvení je 15 až 18, a kde dále je v této směsi povrchově aktivních látek průměrný celkový počet atomů uhlíku v rozvětvených primárních alkylových skupinách shora uvedeného vzorce 14,5 až 18, R^1 a R^2 jsou nezávisle na sobě vodík nebo C_1 - C_3

alkyl, M je vodorozpustný kation, x je 0 až 11, y je 0 až 11, z je alespoň 2 a $x + y + z$ je 9 až 13 za předpokladu, že R^1 a R^2 nejsou oba vodík. Více preferovány jsou přípravky obsahující alespoň 5 % hmotn. jednoho nebo více primárních alkylsulfátů s větvením uvnitř hlavního řetězce kde $x + y$ je rovno až 9 a z je alespoň 2.

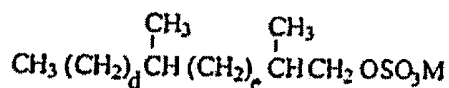
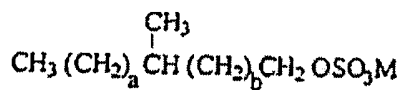
5

S výhodou obsahují směsi povrchově aktivních látek alespoň 5 % hmotn. primárního alkylsulfátu s větvením uvnitř hlavního řetězce, ve kterých R^1 a R^2 jsou nezávisle na sobě vodík a methyl za předpokladu, že R^1 a R^2 nejsou oba vodíky; $x + y$ je rovno 8, 9, nebo 10 a z je alespoň 2. Výhodněji obsahují směsi povrchově aktivních látek alespoň 20 % hmotn. rozvětvených primárních alkylsulfátů s větvením uvnitř řetězce, ve kterých R^1 a R^2 jsou nezávisle na sobě vodík, methyl, za předpokladu, že R^1 a R^2 nejsou oba vodík, $x + y$ je rovno 8, 9, nebo 10 a z je alespoň 2.

10

Preferované detergentní přípravky podle tohoto vynálezu, například jeden takový přípravek, vhodný jako prášek na praní, obsahují 0,001 až 9 % směsi povrchově aktivních látek na bázi primárních alkylsulfátů s větvením uvnitř hlavního řetězce, přičemž tato směs obsahuje alespoň 5 % hmotn. dvou nebo více alkylsulfátů s větvením uvnitř hlavního řetězce obecného vzorce:

15



nebo jejich směsí; kde M je jeden nebo více kationtů; a, b, d, a e

jsou celé čísla, $a + b$ je 10 až 16, $d + e$ je 8 až 14 a kde dále je-li $a + b = 10$, je a celé číslo 2 až 9 a b je celé číslo 1 až 8;

je-li $a + b = 11$, je a celé číslo 2 až 10 a b je celé číslo 1 až 9;

je-li $a + b = 12$, je a celé číslo 2 až 11 a b je celé číslo 1 až 10;

je-li $a + b = 13$, je a celé číslo 2 až 12 a b je celé číslo 1 až 11;

je-li $a + b = 14$, je a celé číslo 2 až 13 a b je celé číslo 1 až 12;

je-li $a + b = 15$, je a celé číslo 2 až 14 a b je celé číslo 1 až 13;

je-li $a + b = 16$, je a celé číslo 2 až 15 a b je celé číslo 1 až 14;

je-li $d + e = 8$, d je celé číslo 2 až 7 a e je celé číslo 1 až 6;

je-li $d + e = 9$, je d celé číslo 2 až 8 a e je celé číslo 1 až 7;

je-li $d + e = 10$, je d celé číslo 2 až 9 a e je celé číslo 1 až 8;

je-li $d + e = 11$, je d celé číslo 2 až 10 a e je celé číslo 1 až 9;

je-li $d + e = 12$, je d celé číslo 2 až 11 a e je celé číslo 1 až 10

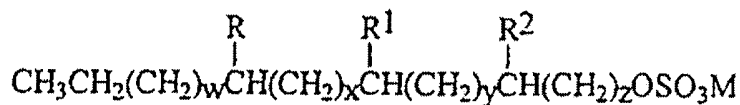
je-li $d + e = 13$, je d celé číslo 2 až 12 a e je celé číslo 1 až 11;

je-li $d + e = 14$, je d celé číslo 2 až 13 a e je celé číslo 1 až 12;

přičemž v této směsi povrchově aktivních látek je průměrný celkový počet atomů uhlíku v rozvětvených primárních alkylových skupinách shora uvedených vzorců v rozmezí od 14,5 do 18.

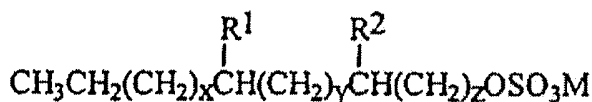
40

Dále mohou být přípravky s povrchově aktivními látkami podle tohoto vynálezu směsí rozvětvených primárních alkylsulfátů obecného vzorce



- 5 kde celkový počet atomů uhlíku v molekule včetně větvení je 14 až 20, a kde dále celkový počet atomů uhlíku v rozvětvených primárních alkylových skupinách shora uvedeného vzorce je v rozmezí od 14,5 do 18; R, R¹, a R² jsou nezávisle na sobě zvoleny z vodíku a C₁–C₃ alkylů za předpokladu že R, R¹, a R² nejsou všechny vodík, M je vodorozpustný kation; w je celé číslo 0 až 13; x je celé číslo 0 až 13; y je celé číslo 0 až 13; z je celé číslo vyšší nebo rovné 1, a w + x + y + z je 8 až 14; za předpokladu že R² je C₁–C₃ alkyl, je poměr povrchově aktivních látek jejichž z je rovno 1 k povrchově aktivním látkám, jejichž z je 2 nebo vyšší alespoň 1:1, s výhodou alespoň 1:5, výhodněji alespoň 1:10, a nejvýhodněji alespoň 1:100. Preferovány jsou rovněž přípravky s povrchově aktivními látkami, přípravky, ve kterých R² je C₁–C₃ alkyl, obsahující méně než 20 % hmotn., s výhodou méně než 10 % hmotn., výhodněji méně než 5 % hmotn., nejvýhodněji méně než 1 % hmotn., rozvětvených primárních alkylsulfátů shora uvedeného vzorce, kde z je rovno 1.

Předmětem tohoto vynálezu jsou dále nové rozvětvené povrchově aktivní látky na bázi primárních alkylsulfátů obecného vzorce

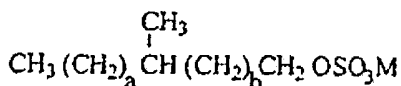


- 20 kde R¹ a R² jsou nezávisle na sobě vodík nebo C₁–C₃ alkyl; M je vodorozpustný kation; x je celé číslo 0 až 12; y je celé číslo 0 až 12; z je celé číslo vyšší nebo rovné 2; a x + y + z je 11 až 14; přičemž platí, že:
- a) R¹ a R² nejsou oba vodík;
 - b) je-li jeden ze substituentů R¹ nebo R² vodík a druhý substituent R¹ nebo R² je methyl, nemá součet x + y + z hodnotu 12 nebo 13; a
 - c) je-li R¹ vodík a R² methyl, nemá součet x + y hodnotu 11 je-li z = 3, a součet x + y nemá hodnotu 9 je-li z = 5.

- 30 Substituenty R¹ a R² jsou nezávisle na sobě zvoleny ze skupiny sestávající z vodíku nebo alkylu C₁–C₃ (s výhodou jsou těmito skupinami vodík nebo C₁–C₂ alkyl, výhodněji vodík a methyl), přičemž oba substituenty R a R¹ nejsou současně vodík. Význam M je stejný jak bylo uvedeno shora.

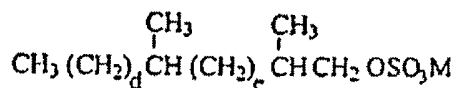
- 35 Mají-li primární alkylsulfáty s větvením uvnitř hlavního řetězce podle tohoto vynálezu více než jednu alkylovou větev, je alkylový hlavní řetězce tvořen 12 až 18 atomy uhlíku. Maximální počet atomů uhlíku, který obsahují rozvětvené primární alkylsulfáty s větvením uvnitř hlavního řetězce podle tohoto vynálezu, včetně všech větví, je 20 atomů uhlíku.

Preferované nové primární alkylsulfáty s větvením uvnitř hlavního řetězce sloučeniny mají vzorec:



- 40 kde: a, b jsou celé čísla a a+b je 12 nebo 13, a je celé číslo 2 až 11, b je celé číslo 1 až 10 a M je zvoleno ze skupiny sestávající ze sodíku, draslíku, amonia a alkylamoniového kationtu. Více preferovanými provedeními takových sloučenin jsou alkylsulfátové sloučeniny zmíněného vzorce kde M je zvoleno ze skupiny tvořené sodíkem, draslíkem a amoniem.

Preferovány jsou rovněž nové primární alkylsulfát s větvením uvnitř hlavního řetězce, které mají obecný vzorec:



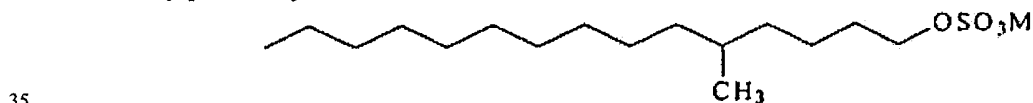
- 5 kde d a e jsou celá čísla a d+e je 10 nebo 11; a kde dále
je-li d+e = 10, je d celé číslo 2 až 9 a e je celé číslo 1 až 8;
je-li d+e = 11, je d celé číslo 2 až 10 a e je celé číslo 1 až 9;

- 10 a M je zvoleno ze skupiny tvořené sodíkem, draslíkem, amoniem a alkylamoniovým kationtem, výhodněji sodíkem, draslíkem a amonným kationtem, nejvýhodněji sodíkem. Preferované rozvětvené primární alkylsulfáty obsahující jednu methylovou skupinu jsou zvoleny ze skupiny sestávající z 3-methylpentadecyl-sulfátu, 4-methylpentadecylsulfátu, 5-methylpentadecylsulfátu, 6-methylpentadecylsulfátu, 7-methylpentadecylsulfátu, 8-methylpentadecylsulfátu, 9-methylpentadecylsulfátu, 10-methylpentadecylsulfátu, 11-methylpentadecylsulfátu, 12-methylpentadecylsulfátu, 13-methylpentadecylsulfátu, 3-methylpentadecylsulfátu, 4-methylpentadecylsulfátu, 5-methylpentadecylsulfátu, 6-methylhexadecanolsulfátu, 7-methylpentadecylsulfátu, 8-methylpentadecylsulfátu, 9-methylpentadecylsulfátu, 10-methylpentadecylsulfátu, 11-methylpentadecylsulfátu, 12-methylpentadecylsulfátu, 13-methylpentadecylsulfátu, 14-methylpentadecylsulfátu a ze směsí těchto látek.

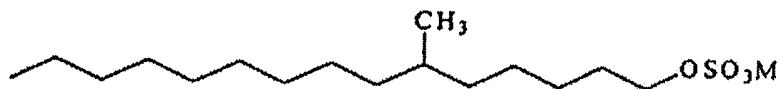
- 20 Preferované rozvětvené primární alkylsulfáty se dvěma methylovými skupinami jsou zvoleny ze skupiny sestávající z: 2,3-dimethyltetradecylsulfátu, 2,4-dimethyltetradecylsulfátu, 2,5-dimethyltetradecylsulfátu, 2,6-dimethyltetradecylsulfátu, 2,7-dimethyltetradecylsulfátu, 2,8-dimethyltetradecylsulfátu, 2,9-dimethyltetradecylsulfátu, 2,10-dimethyltetradecylsulfátu, 2,11-dimethyltetradecylsulfátu, 2,12-dimethyltetradecylsulfátu, 2,3-dimethylpentadecylsulfátu, 2,4-dimethylpentadecylsulfátu, 2,5-dimethylpentadecylsulfátu, 2,6-dimethylpentadecylsulfátu, 2,7-dimethylpentadecylsulfátu, 2,8-dimethylpentadecylsulfátu, 2,9-dimethylpentadecylsulfátu, 2,10-dimethylpentadecylsulfátu, 2,11-dimethylpentadecylsulfátu, 2,12-dimethylpentadecylsulfátu, 2,13-dimethylpentadecylsulfátu, a směsí těchto látek.

- 30 Dále jsou uvedeny rozvětvené primární alkylsulfáty obsahující 16 atomů uhlíku a obsahující v molekule jedno větvení, které jsou příklady preferovaných rozvětvených povrchově aktivních látek, vhodných jako součásti přípravků podle tohoto vynálezu. Těmito látkami jsou:

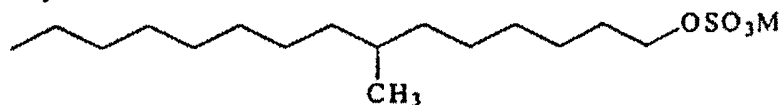
5-methylpentadecylsulfát



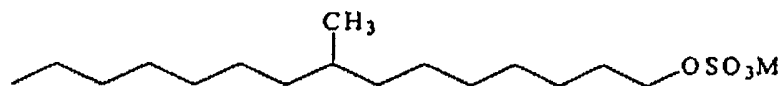
6-methylpentadecylsulfát



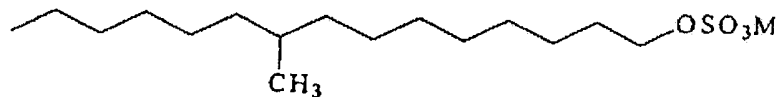
7-methylpentadecylsulfát



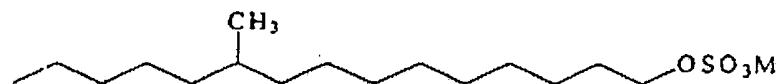
8-methylpentadecylsulfát



9-methylpentadecylsulfát obecného vzorce



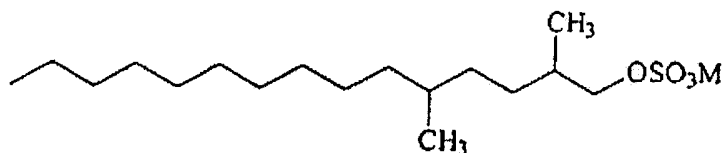
5 10-methylpentadecylsulfát



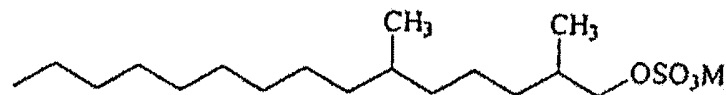
kde M je s výhodou sodík.

10 Dále jsou uvedeny rozvětvené primární alkylsulfáty obsahující 17 atomů uhlíku a obsahující v molekule dvě větvení, které jsou příklady preferovaných rozvětvených povrchově aktivních látek, vhodných jako součásti přípravků podle tohoto vynálezu. Těmito látkami jsou:

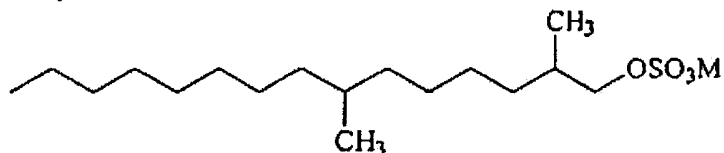
2,5-dimethylpentadecylsulfát



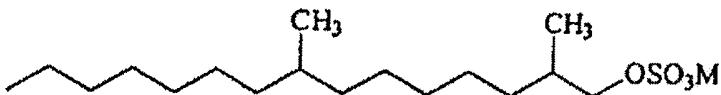
15 2,6-dimethylpentadecylsulfát



2,7-dimethylpentadecylsulfát obecného vzorce

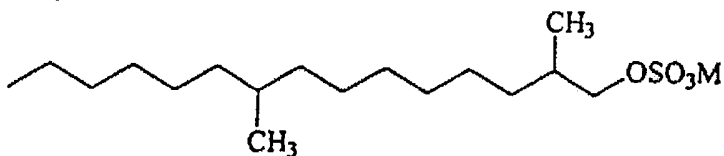


2,8-dimethylpentadecylsulfát obecného vzorce

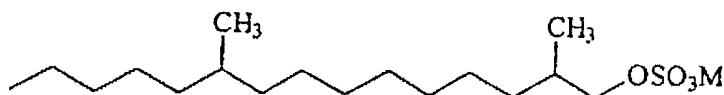


20

2,9-dimethylpentadecylsulfát obecného vzorce



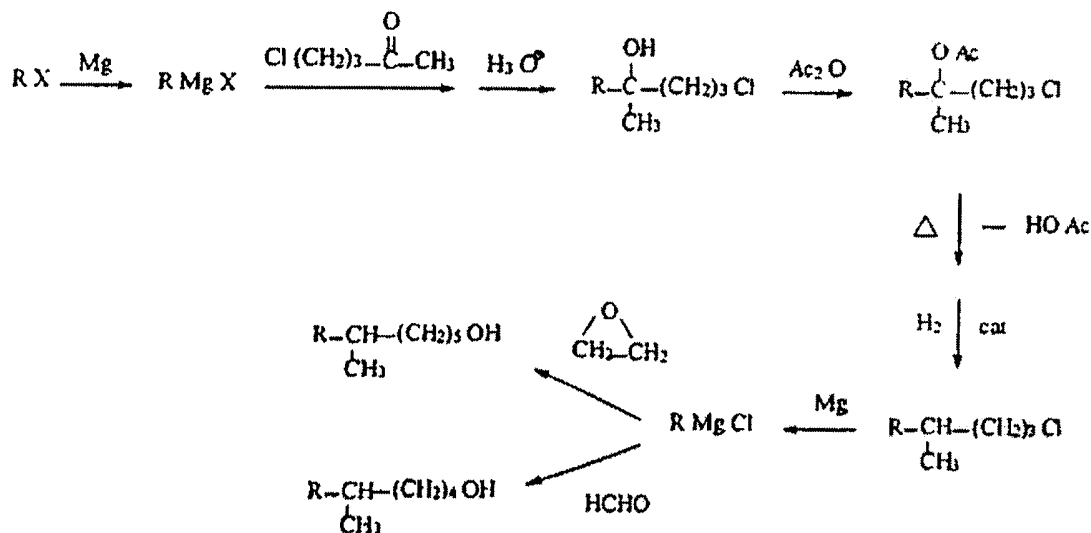
2,10-dimethylpentadecylsulfát obecného vzorce



kde M je s výhodou sodík.

5 Příprava alkylsulfátů s větvením uvnitř hlavního řetězce

Následující reakční schéma znázorňuje obecný způsob přípravy primárních alkylsulfátů s větvením uvnitř hlavního řetězce podle tohoto vynálezu.



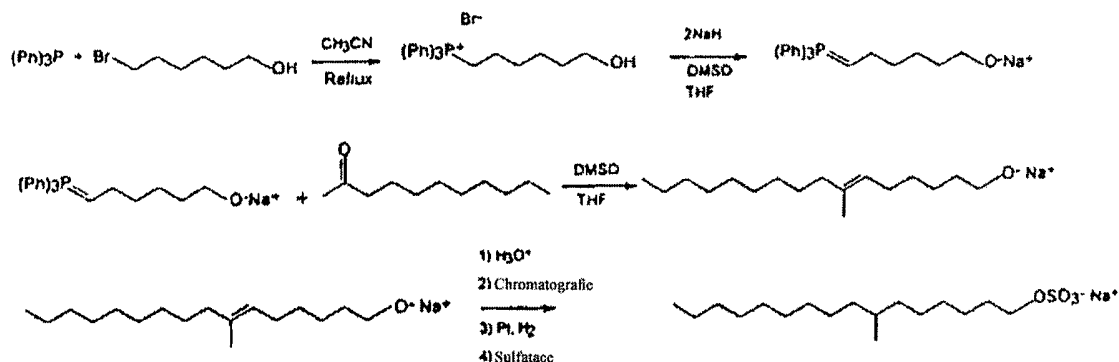
10 Alkylhalogenid je přeměňován na Grignardovo činidlo a Grignardovo činidlo je podrobeno reakci s haloketonem. Po běžné kyselé hydrolyze, acetylaci a tepelné eliminaci kyseliny octové vzniká jako meziprodukt olefin (není uvedeno ve schématu), který je okamžitě hydrolyzován za užití jakéhokoliv vhodného hydrogenačního katalyzátoru jako například Pd/C.

15 Tento způsob má oproti jiným způsobům tu výhodu, že příslušná větev, v tomto případě methyl v poloze 5, je uváděna v jednom z časných stupňů posloupnosti reakčních kroků.

Jak je uvedeno ve schématu, získá se formylací alkylhalogenidu, vzniklého v prvním hydrogenačním kroku, alkohol. Tento alkohol může být sulfatován za použití jakéhokoliv vhodného sulfatačního činidla, například kyseliny chlorsulfonové, směsi SO_3 /vzduch, nebo olea, čímž se získá výsledná rozvětvená primární alkylsulfátová povrchově aktivní látka. Existuje možnost rozšířit větvení o další uhlík. Toho může být například dosaženo reakcí s ethylenoxidem. Viz publikace „Grignard Reaktionen of Nonmetalliclic Compounds“, M.S. Kharasch a O. Reinmuth, Prentice-Hall, N.Y., 1954; J. Cason a W. R. Winans, J Org. Chem., Vol 15 (1950), str. 139–147; J. Cason a kol., J. Org Chem., sv. 13 (1948), pp 239–248; J. Cason a kol., J. Org Chem. sv. 14 (1949), str. 147–154; a J. Cason a kol., J Org Chem., sv. 15 (1950), str. 135–138, které jsou zde všechny uvedeny jako odkaz.

30 V alternativních provedeních shora uvedeného postupu mohou být použity jiné haloketony nebo Grignardova činidla. K provedení iterativního prodloužení řetězce může být použita halogenace alkoholu připraveného formylací nebo ethohylací pomocí PBr_3 .

Preferované primární alkylsulfáty s větvením uvnitř hlavního řetězce podle tohoto vynálezu mohou také být snadno připraveny následujícím způsobem:



Běžný bromalkohol je podroben reakci s trifenyfosfinem a s hydridem sodným, s výhodou ve směsi rozpouštědel dimethylsulfoxid/tetrahydrofuran, kterou vzniká Wittigův adukt. Wittigův adukt je podroben reakci s α -methylketonem, čímž vznikne vnitřně nenasycený alkoholát obsahující methylovou větev. Hydrogenací a následující sulfatací vznikne požadovaný primární alkylsulfát s větvením uvnitř hlavního řetězce. Přestože reakce s Wittigovým meziproduktem neumožňuje prodloužit uhlíkatý řetězec, jak je tomu v případě postupu s Grignardovým činidlem, dosahují se obvykle při postupu s Wittigovou reakcí vyšší výtěžky. Viz publikaci M. Horiike a kol., Agricultural and Biological Chemistry, sv. 42 (1978), str. 1963 až 1965, zde uvedenou jako odkaz.

Může být použit jakýkoliv alternativní syntetický postup podle tohoto vynálezu, vhodný k přípravě rozvětvených primárních alkylsulfátů. Primární alkylsulfáty s větvením uvnitř hlavního řetězce mohou být mimo to společně syntetizovány nebo vzájemně míšeny s jinými běžnými homology, například s kterýmkoliv z těchto homologů, který je vyráběn tak, že v důsledku hydroformylace dochází ke vzniku alkylové větve v poloze 2. Směs povrchově aktivních látek s větvením uvnitř hlavního řetězce podle tohoto vynálezu se běžně přidává k jiným známým průmyslově vyráběným alkylsulfátům, které jsou běžnými součástmi prášků na praní.

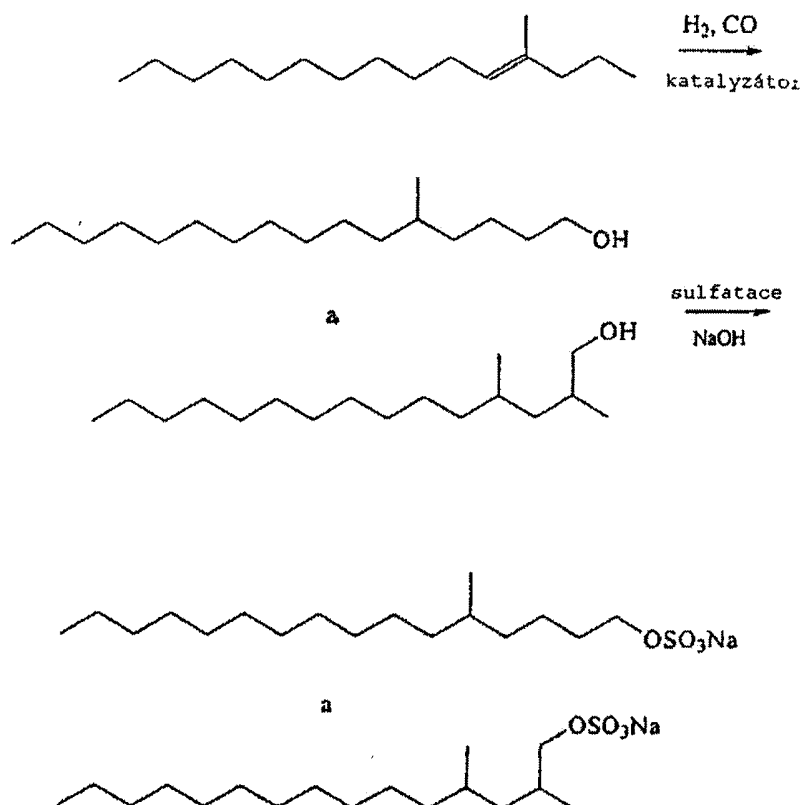
V některých preferovaných provedeních směsí povrchově aktivních látek podle tohoto vynálezu, zvláště v těch provedeních, která jsou vyráběna procesy založenými na fosilních palivech jako surovinách, je obsažen alespoň 1 primární alkylsulfát s větvením uvnitř hlavního řetězce, s výhodou alespoň 2, výhodněji alespoň 5, nejvýhodněji alespoň 8 takových alkylsulfátů.

Zvláště vhodné pro přípravu některých směsí povrchově aktivních látek podle tohoto vynálezu jsou tzv. oxo-reakce, při kterých je olefin s rozvětveným řetězcem podroben katalytické izomerizaci a hydroformylaci, po které následuje sulfatace. Preferovanými procesy, které umožňují přípravu takových směsí, používají jako výchozí surovinu fosilní paliva. Preferované procesy používají oxo-reakce na lineárních olefinách (α - nebo s dvojnou vazbou uvnitř řetězce) s omezeným stupněm větvení. Vhodné olefiny mohou být připravovány dimerizací lineárních α -olefinů nebo olefinů s dvojnou vazbou uvnitř řetězce, řízenou oligomerizací olefinů s nízkou molekulovou hmotností, skeletálním přesmykem olefinů s molekulovou hmotností vhodnou pro přípravu detergentů, dehydrogenačně-skeletálním přesmykem parafinů s molekulovou hmotností vhodnou k výrobě detergentů, nebo Fischer-Tropschovými reakcemi. Tyto reakce jsou obecně vedeny tak, že:

- vzniká velké množství olefinů s požadovanou molekulovou hmotností, vhodnou pro výrobu detergentů (při současně možnosti přidání dalšího atomu uhlíku následující oxo-reakcí),
- vzniká omezený počet větvení, s výhodou uvnitř hlavního řetězce,
- vznikají C_1 – C_3 větve, výhodněji ethyly, nejvýhodněji methyly,

je při nich omezeno nebo vyloučeno geminální dialkylové větvení, tj. je omezen nebo vyloučen vznik kvartérních atomů uhlíku.

- Vhodné olefiny mohou být podrobeny oxo-reakci za vzniku primárních alkoholů buď přímo nebo nepřímo přes odpovídající aldehydy. Je-li výchozí látkou olefin s dvojnou vazbou uvnitř řetězce, je obvykle používán oxo-katalyzátor, který je schopen katalyzovat předchozí izomerizaci, při které jsou izomery s dvojnou vazbou uvnitř řetězce přeměňovány převážně na α -olefiny. Případně může být použita i odděleně katalyzovaná izomerizace olefinů s dvojnou vazbou uvnitř řetězce na α -izomery. Na druhé straně, vznikají-li v kroku, kterým jsou syntetizovány olefiny α -olefiny (například při vysokotlaké Fischer-Tropschově syntéze poskytující olefiny s molekulovou hmotností vhodnou pro přípravu detergentů), je použití neizomerizujících oxo-katalyzátorů nejen možné, ale je dokonce preferováno. Tyto procesy jsou souhrnně znázorněny na následujícím schématu:



- Shora popsané postupy poskytují více preferovaný 5-methylhexadecylsulfát ve vyšším výtěžku, než méně preferovaný 2,4-dimethylpentadecylsulfát. Taková směs je pro postupy podle tohoto vynálezu žádoucí, protože každý z uvedených produktů je tvořen celkově 17 atomy uhlíku, přičemž lineární alkylové řetězce mají alespoň 13 atomů uhlíku. Dále jsou uvedeny příklady způsobů syntézy různých sloučenin vhodných jako složky přípravků podle tohoto vynálezu.

Příklad 1 – příprava sodné soli 7-methylhexadecylsulfátu

- 20 Příprava (6-hydroxyhexyl)trifenylfosfoniumbromidu

- Do pětilitrové trojhrdlé varné baňky opatřené přívodem dusíku, chladičem, teploměrem, mechanickým míchadlem a vývodem dusíku se v dusíkové atmosféře přidá 6-bromo-1-hexanol (500 g, 2,76 mol), trifenylfosfin (768 g, 2,9 mol) a acetonitril (1 800 ml). Reakční směs se zahřívá k varu pod zpětným chladičem po dobu 72 hodin. Reakční směs se potom ochladí na teplotu místnosti a přenesení do pětilitrové kádinky. Produkt se překrystalizuje z bezvodého ethyléteru (1,5 l) při 10° C. Po filtraci za sníženého tlaku a následujícím promytí ethyléterem a sušení ve vakuové sušárně při 50 °C po dobu 2 hodin se získá 1 140 g požadovaného produktu ve formě bílých krystalů.

Příprava 7-methylhexadecén-1-olu

Do vysušené pětilitrové trojhrdlé varné baňky opatřené mechanickým míchadlem, přívodem dusíku, dávkovací nálevkou, teploměrem a vývodem dusíku se přidá 70,2 g 60% suspenze hydridu sodného (1,76 mol) v minerálním oleji. Minerální olej se odstraní promytím hexany. Do baňky se přidá bezvodý dimethylsulfoxid (500 ml) a směs se zahřívá na 70 °C tak dlouho, až ustane uvolňování vodíku. Reakční směs se ochladí na teplotu místnosti a přidá se jeden litr bezvodého tetrahydrofuranu. (6-hydroxyhexyl)trifenylfosfoniumbromid (443,4 g, 1 mol) se smíchá za tvorby suspenze s horkým bezvodým dimethylsulfoxidem (50 °C, 500 ml) a tato suspenze se pomalu přidá k reakční směsi pomocí dávkovací nálevky při udržování teploty na hodnotě 25 až 30 °C. Vzniklá směs se míchá po dobu 30 minut při teplotě místnosti za současného přidávání 2-undekanonu (187 g, 1,1 mol) pomocí dávkovací nálevky. Reakce je mírně exothermická a je potřebné chlazení, aby se teplota udržela v rozmezí 25 až 30 °C. Směs se míchá po dobu 18 hodin a potom se za míchání vlije do pětilitrové kádinky obsahující jednolitrové přečištěné vody. Olejová fáze (horní) se ponechá oddělit v dělicí nálevce a vodní fáze se odstraní. Vodní fáze se promyje hexany (500 ml) a organická fáze se oddělí a zkombinuje s olejovou fází z promývání vodou. Organická směs se potom třikrát extrahuje vodou (vždy 500 ml) a následující destilací za sníženého tlaku při 140 °C a 130 Pa se získá čirý olejovitý produkt (132 g).

20 Hydrogenace 7-methylhexadecén-1-olu

Do třílitrového kývavého autoklávu se přidá 7-methylhexadecén-1-ol (130 g, 0,508 mol), methanol (300 ml) a platina na uhlíku (10 % hmotn., 35 g). Směs se hydrogenuje při 180 °C a za tlaku vodíku 8,36 MPa po dobu 13 hodin, ochladí se a filtruje se za sníženého tlaku přes Celite 545 přičemž se Celite 545 předem s výhodou promyje methylenchloridem. Je-li třeba, filtrace může být opakována, aby se odstranily zbytky platinového katalyzátoru, a produkt může být vysušen síranem hořečnatým. Roztok produktu se zkoncentruje v rotační odparce, čímž se získá čirý olej (124 g).

Sulfatace 7-methylhexadekanolu

30 Do vysušené jednolitrové trojhrdlé varné baňky opatřené přívodem dusíku, dávkovací nálevkou, teploměrem, mechanickým míchadlem a vývodem dusíku se přidá chloroform (300 ml) a 7-methylhexadekanol (124 g, 0,484 mol). Do míchané směsi se pomalu přidá kyselina chlor-sulfonová (60 g, 0,509 mol) za udržování teploty v rozmezí 25 až 30 °C chlazením ledem. Jakmile se zastaví uvolňování HCl (1 hod.), pomalu se přidává methoxid sodný (25 % hmotn., v methanolu) za udržování teploty v rozmezí 25 až 30 °C, až se dosáhne hodnota pH 10,5. Ke směsi se přidá horký ethanol (55 °C, 2 l), směs se zfiltruje za sníženého tlaku a filtrát se ihned zkoncentruje v rotační odparce za vzniku heterogenní směsi, tato směs se ochladí a vlije se do 2 l ethyléteru. Takto získaná směs se dále ochladí na 5 °C, při této teplotě nastane krystalizace, a krystaly se odfiltrují za sníženého tlaku. Sušením krystalů ve vakuové sušárně při 50 °C po dobu 3 hodin se získá bílá pevná látka (136 g, 92 % hmotn. aktivní látky titrací SO₃.)

Příklad 2 – Příprava sodné soli 7-methypentadecylsulfátu

Příprava (6-hydroxyhexyl)trifenylfosfoniumbromidu

45 Do pětilitrové trojhrdlé varné baňky opatřené přívodem dusíku, chladičem, teploměrem, mechanickým míchadlem a vývodem dusíku se přidají 6-bromo-1-hexanol (500 g, 2,76 mol), trifenylfosfin (768 g, 2,9 mol) a acetonitril (1 800 ml) v dusíkové atmosféře. Reakční směs se zahřívá k varu pod zpětným chladičem po dobu 72 hodin. Reakční směs se potom ochladí na teplotu místnosti a převede se do pětilitrové kádinky. Produkt se překrystalizuje z bezvodého ethyléteru (1,5 l) při 10 °C. Filtrací směsi za sníženého tlaku a následujícím promytím se získají bílé krystaly, které se promyjí ethyléterem suší ve vakuové sušárně při 50 °C po dobu 2 hodin. Takto se získá 1140 g požadovaného produktu.

Příprava 7-methylpentadecén-1-olu

Do vysušené pětilitrové trojhrdlé varné baňky opatřené mechanickým míchadlem, přívodem dusíku, dávkovací nálevkou, teploměrem a vývodem dusíku se přidá 80 g 60% hydridu sodného (2,0 mol) v minerálním oleji. Minerální olej se odstraní promytím hexany. Bezvodý dimethylsulfoxid (500 ml) se přidává do baňky při teplotě 70 °C dokud se nezastaví uvolňování vodíku. Reakční směs se ochladí na teplotu místnosti a následně se přidá 1 l bezvodého tetrahydrofuranu. (6-hydroxyhexyl)trifenylfosfoniumbromid (443,4 g, 1 mol) se smíchá za tvorby suspenze s horkým bezvodým dimethylsulfoxidem (50 °C, 500 ml) a tato suspenze se pomalu přidává do reakční směsi pomocí dávkovací nálevky při udržování teploty v rozmezí 25 až 30 °C. Reakční směs se míchá po dobu 30 minut při teplotě místnosti za současného pomalého přidávání 2-dekanonu (171,9 g, 1,1 mol) pomocí dávkovací nálevky. Reakce je mírně exotermická a je třeba chlazení, aby se teplota udržela v rozmezí 25 až 30 °C. Směs se míchá po dobu 18 hodin a potom se vlije do dělicí nálevky obsahující 600 ml přečištěné vody a 300 ml směsi hexanů. Po vytřepání se olejová fáze (horní) ponechá oddělit a vodní fáze se odstraní. V extrakci olejové fáze se pokračuje za užití vody tak dlouho, až jsou obě fáze čiré. Organická fáze se oddělí, podrobí se destilaci za sníženého tlaku a přečistí se pomocí kapalinové chromatografie (90:10 hexany:ethylacetát, stacionární fáze silikagel) čímž se získá čirý, olejovitý produkt (119,1 g).

20 Hydrogenace 7-methylpentadecén-1-olu

Do třílitrového kývavého skleněného autoklávu (výrobce Autoclave Engineers) se přidá 7-methylpentadecén-1-ol (122 g, 0,508 mol), methanol (300 ml) a platina na uhlíku (10 % hmotn., 40 g). Směs se hydrogenuje při 180 °C za tlaku vodíku 8,36 MPa po dobu 13 hodin, ochladí se a filtruje se za sníženého tlaku přes Celite 545 s předchozím promytím Celite 545 methylenchloridem. Získaná směs organických látek je tmavě zbarvena platinovým katalyzátorem. K jejímu vyčištění se opakovaně provede filtrace a následovně se roztok zkoncentruje v rotační odparce. Roztok se zředí methylenchloridem (500 ml) a přidá se síran hořečnatý, kterým se produkt vysuší. Zfiltruje se za sníženého tlaku přes Celite 545 a filtrát se zkoncentruje na rotační odparce, čímž se získá čirý olej (119 g).

30

Sulfatace 7-methylpentadekanolu

Do vysušené jednolitrové trojhrdlé varné baňky opatřené přívodem dusíku, dávkovací nálevkou, teploměrem, mechanickým míchadlem a vývodem dusíku se přidá chloroform (300 ml) a 7-methylpentadecyl (119 g, 0,496 mol). Do míchané reakční směsi se pomalu přidává kyselina chlorsulfonová (61,3 g, 0,52 mol), přičemž se chlazením ledem teplota udržuje na 25 až 30 °C. Jakmile se zastaví uvolňování HCl (po 1 hod.), pomalu se přidává methoxid sodný (25 % hmotn. v methanolu) za udržování teploty v rozmezí 25 až 30 °C v takovém množství, že se dosáhne pH 10,5. Ke směsi se přidá methanol (jeden litr) a 300 ml 1-butanolu. Za sníženého tlaku se odfiltruje sraženina anorganické soli a z filtrátu se odstraní methanol odpařením na rotační odparce. Po ochlazení na teplotu místnosti se přidá jeden litr ethyléteru a ponechá se stát po dobu 1 hodiny. Sraženina se oddělí filtrací za sníženého tlaku a produkt se suší ve vakuové sušárně při 50 °C po dobu 3 hodin. Tím se získá bílá pevná látka (82 g, 90 % hmotn. aktivní látky, stanoveno titrací SO₃).

45

Příklad 3 – Příprava 7-methylheptadecyl sulfátu

Příprava (6-hydroxyhexyl)trifenylfosfoniumbromidu

Do pětilitrové, trojhrdlé varné baňky opatřené přívodem dusíku, chladičem, teploměrem, mechanickým míchadlem a vývodem dusíku se přidají 6-bromo-1-hexanol (500 g, 2,76 mol), trifenylfosfin (768 g, 2,9 mol) a acetonitril (1 800 ml) v dusíkové atmosféře. Reakční směs se zahřívá k varu pod zpětným chladičem po dobu 72 hodin. Reakční směs se potom ochladí na teplotu místnosti a převede se do pětilitrové kádinky. Produkt se překrystalizuje z bezvodého ethyléteru

50

(1,5 l) při 10 °C. Filtrací směsi za sníženého tlaku a následujícím promytím se získají bílé krystaly, které se promyjí ethyléterem a suší ve vakuové sušárně při 50 °C po dobu 2 hodin. Takto se získá 1140 g požadovaného produktu.

5 Příprava 7-methylpentadecén-1-olu

Do vysušené pětilitrové trojhrdlé varné baňky opatřené mechanickým míchadlem, přívodem dusíku, dávkovací nálevkou, teploměrem a vývodem dusíku se přidá 80 g 60% hydridu sodného (2,0 mol) v minerálním oleji. Minerální olej se odstraní promytím hexany. Bezvodý dimethylsulfoxid (500 ml) se přidává do baňky při teplotě 70 °C dokud se nezastaví uvolňování vodíku. Reakční směs se ochladí na teplotu místnosti a následně se přidá 1 l bezvodého tetrahydrofuranu. (6-hydroxyhexyl)trifenyl-fosfoniumbromid (443,4 g, 1 mol) se smíchá za tvorby suspenze s horkým bezvodým dimethylsulfoxidem (50 °C, 500 ml) a tato suspenze se pomalu přidává do reakční směsi pomocí dávkovací nálevky při udržování teploty v rozmezí 25 až 30 °C. Reakční směs se míchá po dobu 30 minut při teplotě místnosti za současného pomalého přidávání 2-dekanonu (171,9 g, 1,1 mol) pomocí dávkovací nálevky. Reakce je mírně exotermická a je třeba chlazení, aby se teplota udržela v rozmezí 25 až 30 °C. Směs se míchá po dobu 18 hodin a potom se vlije do dělicí nálevky obsahující 600 ml přečištěné vody a 300 ml směsi hexanů. Po vytřepání se olejová (horní) fáze ponechá oddělit a zkalená vodní fáze se odstraní. Organická fáze se oddělí a přečistí se pomocí kapalinové chromatografie (mobilní fáze – hexany, stacionární fáze – silikagel), čímž se získá čirý, olejovitý produkt (1,16 g). HNMR konečného produktu (v deuteriumoxidu) vykazuje $\text{CH}_2\text{--OSO}_3\text{--}$ triplet při 3,8, $\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--OSO}_3\text{--}$ multiplet při 1,5, píky odpovídající $\text{CH}_2\text{--}$ skupinám alkylových řetězců při 0,9 až 1,3 a píky odpovídající větvicímu bodu CH--CH_3 , které se kryjí s píky koncové methylové skupiny $\text{R CH}_2\text{CH}_3$ při 0,8.

25 Hydrogenace 7-methylpentadecén-1-olu

Do třilitrového kývavého skleněného autoklávu (výrobce Autoclave Engineers) se přidá 7-methylpentadecén-1-ol (122 g, 0,508 mol), methanol (300 ml) a platina na uhlíku (10 % hmotn., 40 g). Směs se hydrogenuje při 180 °C za tlaku vodíku 8,36 MPa po dobu 13 hodin, ochladí se a filtruje se za sníženého tlaku přes Celite 545 s předchozím promytím Celite 545 methylenchloridem. Zfiltruje se za sníženého tlaku přes Celite 545 a filtrát se zkoncentruje v rotační odparce, čímž se získá čirý olej (108 g).

Sulfatace 7-methylheptadekanolu

Do vysušené jednolitrové trojhrdlé varné baňky opatřené přívodem dusíku, dávkovací nálevkou, teploměrem, mechanickým míchadlem a vývodem dusíku se přidá chloroform (300 ml) a 7-methylheptadekanol (102 g, 0,378 mol). Do míchané směsi se pomalu přidává kyselina chlorsulfonová (46,7 g, 0,40 mol) za udržování teploty v rozmezí 25 až 30 °C chlazením ledem. Jakmile se zastaví uvolňování HCl (1 hod.), pomalu se přidává methoxid sodný (25 % hmotn. v methanolu) za udržování teploty v rozmezí 25 až 30 °C, až se dosáhne hodnoty pH rovné 10,5. Ke směsi se přidá horký methanol (45 °C, jeden litr), čímž se rozpustí rozvětvený sulfát a bezprostředně potom se filtrací za sníženého tlaku odstraní sraženina anorganické soli a tento postup se ještě jednou opakuje. Filtrát se potom ochladí na 5 °C za současného přidání jednoho litru ethyléteru a ponechá se stát po dobu 1 hodiny. Sraženina se oddělí filtrací za sníženého tlaku. Produkt se vysuší sušením ve vakuové sušárně při 50 °C po dobu 3 hodin, čímž se získá bílá pevná látka (89 g, 88 % hmotn. aktivní látky stanovené titrací SO_3). HNMR konečného produktu (v deuteriumoxidu) vykazuje triplet $\text{CH}_2\text{--OSO}_3\text{--}$ triplet při 3,8, $\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--OSO}_3\text{--}$ multiplet při 1,5, píky odpovídající $\text{CH}_2\text{--}$ skupinám alkylových řetězců při 0,9 až 1,3 a píky odpovídající větvicímu bodu CH--CH_3 , které se kryjí s píky koncové methylové skupiny $\text{R CH}_2\text{CH}_3$ při 0,8. Hmotová spektrometrie vykazuje pík molekulárního iontu s hmotností 349,1 odpovídající 7-methylheptadecylsulfátovému iontu. Methylová větev v poloze 7 se projevuje ztrátou skupiny o hmotnosti 29 v této poloze.

Pro charakterizaci větvení v povrchově aktivních látkách podle tohoto vynálezu jsou vhodné následující dvě analytické metody:

- 1) Separace a identifikace složek mastných alkoholů (před sulfatací nebo po hydrolyze alkohol-sulfátu pro analytické účely). Poloha a délka větvení prekurzorů mastných alkoholů se stanoví pomocí technik GC/MS (viz: D.J.Harvey, Biomed, Envželezo. Mass Spectrom. (1989), 18(9), 719 až 723, D.J.Harvey, J.M. Tiffany, J.Chromatogr. (1984), 301 (1), 173 až 87; K.A.Karlsson, B.E.Samuelsson, G.O.Steen, Chem.Phys.Lipids (1973), 11(1), 17 až 38).
- 2) Identifikace separovaných sulfátů mastných alkoholů pomocí MS/MS. Polohu a délku větvení je možno rovněž stanovit technikami Ion Spray-MS/MS nebo FAB-MS/MS technikami na izolovaných sulfátech mastných alkoholů.

Průměrný celkový počet atomů uhlíku v rozvětvených primárních alkylsulfátech podle tohoto vynálezu může být vypočten z hydroxylového čísla prekurzorů směsi mastných alkoholů nebo z hydroxylového alkoholu získaných extrakcí po hydrolyze směsi alkoholsulfátů provedené některým z běžných způsobů, které jsou popsány například v příručce „Bailey's Industrial Oil and Fat Products“, sv. 2, čtvrté vydání, editor Daniel Swem, str. 440 až 441.

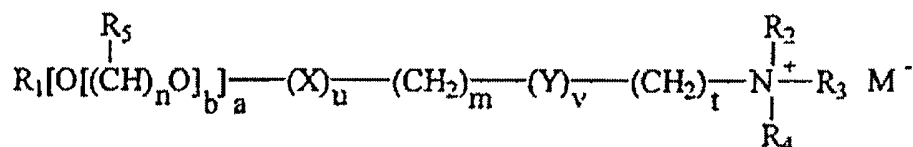
Lineární alkylbenzensulfonát

Lineární alkylbenzensulfonátové povrchově aktivní látky jsou dobře známy. Jsou to aniontové povrchově aktivní látky tvořené solemi alkalických kovů alkylbenzensulfonových kyselin, jejichž alkylové skupiny obsahují 10 až 16 atomů uhlíku a jsou buď nerozvětvené nebo rozvětvené (viz patenty US 2 220 099 a US 2 477 383). Zvláště preferovány jsou sodné a draselné soli alkylbenzensulfonátů s nerozvětvenými alkyly (linear alkylbenzene sulfonáty – LAS) s průměrným počtem atomů uhlíku v alkylové skupině 10 až 14. Zvláště preferovány jsou sodné soli LAS C₁₁–C₁₄.

Kationtové povrchově aktivní látky

- Příklady kationtových povrchově aktivních látek, vhodných pro použití při postupech podle tohoto vynálezu obvykle v koncentracích 0,1 až 50 % hmotn., jsou kvartérní amoniové sloučeniny cholinesterového typu a alkoxylované kvartérní amoniové (alkoxylated quaternary ammonium – AQA) povrchově aktivní látky a podobné sloučeniny.
- Kationtové povrchově aktivní látky, které jsou vhodné pro použití jako složky systémů povrchově aktivních látek podle tohoto vynálezu jsou kationtové kvartérní amonné látky cholinesterového typu, kterými jsou s výhodou ve vodě dispergovatelné sloučeniny, výhodněji vodorozpusitelné sloučeniny, které mají vlastnosti povrchově aktivních látek, obsahují alespoň jednu esterovou (tj. –COO–) skupinu a alespoň jednu skupinu s kladným nábojem. Vhodné esterové povrchově aktivní látky včetně cholinesterových povrchově aktivních látek, jsou například popsány v patentech US 4 228 043, US 4 239 660 a US 4 260 529.

Preferované esterové kationtové povrchově aktivní látky jsou látky obecného vzorce:



- kde R₁ je lineární nebo rozvětvený alkylový, alkenylový nebo alkylarylový řetězec C₅–C₃₁ nebo M⁺.N⁺(R₆R₇R₈)(CH₂)_s, X a Y, jsou nezávisle na sobě zvoleny ze skupiny sestávající z COO, OCO, O, CO, OCOO, CONH, NHCO, OCONH a NHCOO, kde alespoň jeden ze substituentů X nebo Y je COO, OCO, OCOO, OCONH nebo NHCOO R₂, R₃, R₄, R₆, R₇ a R₈ jsou nezávisle na sobě zvoleny ze skupiny sestávající z alkylu, alkenylu, hydroxyalkylu, hydroxyalkenylu a

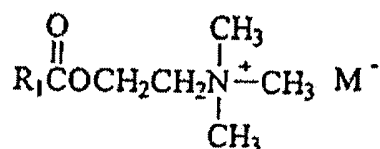
alkylarylu s 1 až 4 atomy uhlíku a R_5 je nezávisle na sobě H nebo alkylová skupina C_1-C_3 , hodnoty m, n, s a t se nezávisle na sobě pohybují v rozmezí od 0 do 8, hodnota b se pohybuje v rozmezí od 0 do 20, a hodnoty a, u a v jsou nezávisle na sobě buď 0 nebo 1 s tím, že alespoň jedna z hodnot u nebo v musí být 1, a M je protionion.

5

R_2, R_3 a R_4 jsou s výhodou nezávisle na sobě zvoleny z CH_3 a CH_2CH_2OH .

M je s výhodou zvoleno ze skupiny sestávající z halidů, methyl sulfátů, sulfátů, a nitrátů, výhodněji methylsulfátů, chloridů, bromidů nebo jodidů. Preferované ve vodě dispergovatelné esterové kationtové povrchově aktivní látky jsou cholinestery obecného vzorce:

10



kde R_1 je lineární nebo rozvětvený alkylový řetězec $C_{11}-C_{19}$.

Zvláště preferovanými cholinestery tohoto typu jsou stearylderiváty methylamoniumhalogenidů cholinesterů ($R^1 = \text{alkyl } C_{17}$), palmitoylderiváty methylamoniumhalogenidů cholinesterů ($R^1 = \text{alkyl } C_{15}$), myristoylderiváty methylamoniumhalogenidů cholinesterů ($R^1 = \text{alkyl } C_{13}$), lauroylderiváty methylamoniumhalogenidů cholinesterů ($R^1 = \text{alkyl } C_{11}$), acylderiváty methylamoniumhalogenidů cholinesterů s acyly odvozenými od mastných kyselin kokosového oleje ($R^1 = \text{alkyl } C_{11}-C_{13}$), acylderiváty methylamoniumhalogenidů cholinesterů s acyly odvozenými od mastných kyselin hovězího loje ($R^1 = \text{alkyl } C_{15}-C_{17}$), a směsi těchto látek.

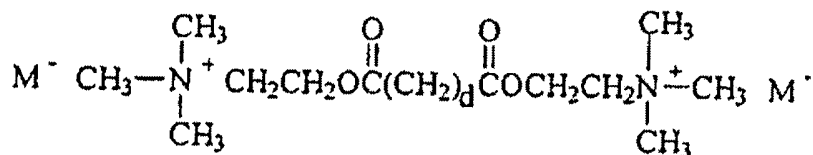
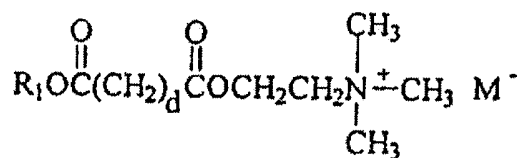
20

Zvláště preferované shora uvedené cholinestery mohou být připraveny přímou esterifikací mastných kyselin s požadovanou délkou řetězce pomocí dimethylaminoethanolu v přítomnosti kyselého katalyzátoru. Reakční produkt se potom kvarternizuje methylhalogenidem, s výhodou v přítomnosti rozpouštědel jako například ethanolu, propylenglykolu nebo ethoxylátů mastných alkoholů jako například ethoxylátů mastných alkoholů $C_{10}-C_{18}$ se stupněm ethoxylace 3 až 50 ethoxyskupin na jednu molekulu, čímž vznikne požadovaný kationtový materiál. Mohou také být připraveny přímou esterifikací mastných kyselin s dlouhým alkylovým řetězcem pomocí 2-haloethanolu v přítomnosti kyselého katalyzátoru. Reakční produkt se potom kvarternizuje trimethylaminem, čímž vznikne požadovaná kationtová sloučenina.

25

30

Jiné vhodné esterové kationtové povrchově aktivní látky mají strukturální vzorce uvedené dále, kde d může být 0 až 20.

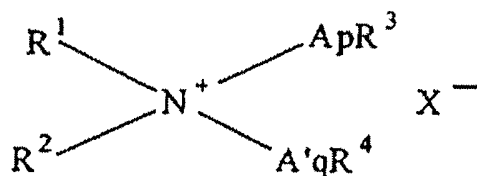


V preferovaných případech jsou tyto esterové kationtové povrchově aktivní látky hydrolyzovatelné za podmínek pracího procesu.

35

Kationtovými povrchově aktivními látkami vhodnými pro použití při postupech podle tohoto vynálezu jsou rovněž povrchově aktivní látky na bázi alkoxylovaných kvartérních amonných sloučenin (alkoxylated quaternary ammonium compounds – AQA) obecného vzorce:

40



- kde R_1 je lineární nebo rozvětvený alkyl nebo alkenyl, obsahující 8 až 18 atomů uhlíku, s výhodou 10 až 16 atomů uhlíku, nejvýhodněji 10 až 14 atomů uhlíku; R_2 je alkylová skupina obsahující jeden až tři atomy uhlíku, s výhodou methyl; R^3 a R^4 mohou být nezávisle na sobě zvoleny z vodíku (který je preferován), methylu a ethylu a X^- je anion, jako například chlorid, bromid, methylsulfát, sulfát a podobně, poskytující elektrickou neutralitu. A a A' jsou na sobě nezávislé a jsou zvoleny ze skupiny tvořené C_1 – C_4 alkoxy substituenty, zvláště ethoxy (tj. $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), propoxy- a butoxy substituenty a směsmi ethoxy a propoxy substituentů, p je 0 až 30, s výhodou 1 až 4 a q je 0 až 30, s výhodou 1 až 4, a nejvýhodněji maximálně 4, s výhodou mají oba koeficienty p a q hodnotu 1. Viz rovněž přihlášku vynálezu EP 2 084 Procter & Gamble Company, zveřejněnou 30. května 1979, ve které jsou popsány kationtové povrchově aktivní látky tohoto typu, které jsou rovněž vhodné pro použití při postupech podle tohoto vynálezu.

- AQA sloučeniny, ve kterých uhlovodíkový substituent R^1 je C_8 – C_{11} , zvláště C_{10} , zvyšují rychlost rozpouštění práciho prášku ve formě granulí ve studené vodě, zvláště ve srovnání s materiály s vyšší délkou řetězce. V důsledku toho mohou být v některých směsích preferovány povrchově aktivní látky AQA C_8 – C_{11} . Koncentrace povrchově aktivních látek AQA, používané v konečném složení pracích prášků se mohou pohybovat v rozmezí 0,1 až 5 % hmotn., obvykle 0,45 až 2,5 % hmotn.

- Dále jsou uvedeny příklady povrchově aktivních látek typu AQA, používaných při postupech podle tohoto dokumentu. Je třeba poznamenat, že stupeň alkoxylatione uváděný v tomto dokumentu Pro povrchově aktivní látky typu AQA, je průměr, což odpovídá obvyklé praxi pro běžné ethoxylované neiontové povrchově aktivní X látky. Je tomu tak proto, že ethoxylatione reakcemi obvykle vznikají směsi látek s rozlišným stupněm ethoxylatione. Proto není neobvyklé udávat celkové hodnoty EO i pomocí jiných čísel, například, „EO 2,5“, „EO 3,5“, a podobně.

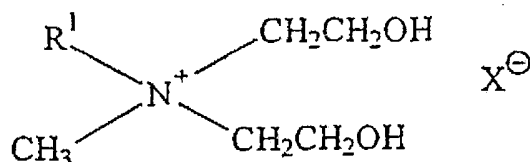
označení	R^1	R^2	ApR^3	$A'qR^4$
AQA-1 (označováný rovněž jako Coco Methyl EO2)	C_{12} – C_{14}	CH_3	EO	EO
AQA-2	C_{12} – C_{16}	CH_3	$(\text{EO})_2$	EO
AQA-3 (Coco Methyl EO4)	C_{12} – C_{14}	CH_3	$(\text{EO})_2$	$(\text{EO})_2$
AQA-4	C_{12}	CH_3	EO	EO
AQA-5	C_{12} – C_{14}	CH_3	$(\text{EO})_2$	$(\text{EO})_3$
AQA-6	C_{12} – C_{14}	CH_3	$(\text{EO})_2$	$(\text{EO})_3$
AQA-7	C_8 – C_{18}	CH_3	$(\text{EO})_3$	$(\text{EO})_2$
AQA-8	C_{12} – C_{14}	CH_3	$(\text{EO})_4$	$(\text{EO})_4$
AQA-9	C_{12} – C_{18}	C_3H_7	$(\text{EO})_3$	$(\text{EO})_4$
AQA-10	C_{12} – C_{18}	C_3H_7	$(\text{EO})_3$	$(\text{EO})_4$
AQA-11	C_{12} – C_{18}	CH_3	(propoxy)	$(\text{EO})_3$
AQA-12	C_{10} – C_{18}	C_2H_5	(izo-propoxy) $_2$	$(\text{EO})_3$
AQA-13	C_{10} – C_{18}	CH_3	$(\text{EO/PO})_2$	$(\text{EO})_3$
AQA-14	C_8 – C_{18}	CH_3	$(\text{EO})_{15^*}$	$(\text{EO})_{15^*}$
AQA-15	C_{10}	CH_3	EO	EO
AQA-16	C_8 – C_{12}	CH_3	EO	EO
AQA-17	C_9 – C_{11}	CH_3	$(\text{EO})_{3,5}$ (prům.)	
AQA-18	C_{12}	CH_3	$(\text{EO})_{3,5}$ (prům.)	
AQA-19	C_8 – C_{14}	CH_3	$(\text{EO})_{10}$	$(\text{EO})_{10}$
AQA-20	C_{10}	C_2H_5	$(\text{EO})_2$	$(\text{EO})_3$

AQA-21	C ₁₂ -C ₁₄	C ₂ H ₅	(EO) ₅	(EO) ₃
AQA-22	C ₁₂ -C ₁₈	C ₃ H ₇	Bu	(EO) ₂

*ethoxy, volitelně s methylovou nebo ethylovou koncovou skupinou.

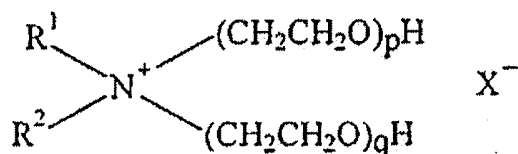
Preferované bis-ethoxylované kationtové povrchově aktivní látky, používané při postupech podle tohoto vynálezu, jsou vyráběny firmou Akzo Nobel Chemický Company pod názvem ETHOQUAD.

Vysoce preferovanými bis-AQA sloučeninami, vhodnými pro použití při postupech podle tohoto dokumentu, jsou látky obecného vzorce



- 10 kde R¹ uhlovodíky a směsi uhlovodíků C₁₀-C₁₈, s výhodou C₁₀, C₁₂, a C₁₄ alkyly a jejich směsi a X je jakýkoliv vhodný anion poskytující rovnováhu nábojů, s výhodou chlorid. Protože v obecné struktuře látek typu AQA uvedené shora je preferováno, že substituent R¹ je odvozen z mastných kyselin kokosového oleje (alkyl C₁₂-C₁₄), R² je methyl a ApR³ a A'qR⁴ jsou monoethoxyskupiny, je tento preferovaný typ sloučenin uváděn v tomto dokumentu jako „CocoMeEO₂“ nebo „AQA-1“, jak je rovněž uvedeno v předchozím seznamu.

Jinými preferovanými sloučeninami typu AQA jsou látky obecného vzorce:



- 20 kde R¹ je uhlovodíkový zbytek C₁₀-C₁₈, s výhodou alkyl C₁₀-C₁₄, P je nezávisle na sobě 1 až 3 a q je nezávisle na sobě 1 až 3, R² je alkyl C₁-C₃, s výhodou methyl, a X je anion, zvláště chlorid.

Jinými sloučeninami předcházejícího typu jsou sloučeniny, ve kterých jsou ethoxyskupiny CH₂CH₂O- (EO) nahrazeny butoxy skupinami (Bu), izopropoxyskupinami (i-Pr) CH₂CH(CH₃)O- nebo n-propoxyskupinami (Pr), nebo směsmi skupin EO a/nebo Pr a/nebo i-Pr skupin.

- 25 Další kationtové povrchově aktivní látky jsou například popsány ve čtvrtém svazku publikace „Surfactant Science Series“, „Kationtové povrchově aktivní látky“, nebo v publikaci „Industrial Surfactants Handbook“. Jednotlivé druhy vhodných kationtových povrchově aktivních látek popsaných v těchto publikacích jsou amidové kvartérní sloučeniny (tj. Lexquat AMG & Schercoquat CAS), glycidyléterové kvartérní sloučeniny (tj. Cyostat 609), hydroxyalkylové kvartérní sloučeniny (tj. Dehyquart E), alkoxypropylové kvartérní sloučeniny (tj. Tomah Q-17-2), polypropoxyderiváty kvartérních sloučenin (Emcol CC-9), cyklické alkylamoniové sloučeniny (tj. pyridiniové nebo imidazoliniové kvartérní sloučeniny), a/nebo benzalkoniové kvartérní sloučeniny.

- 35 Je třeba poznamenat, že součástí přípravy přípravků podle tohoto vynálezu může být přídavek povrchově aktivních látek nebo předem vytvořených komplexů směsí kationtových povrchově aktivních látek s jednou nebo více aniontových povrchově aktivních látek, jakož i jakékoliv jiné postupy, kterými vznikají tyto systémy povrchově aktivních látek.

- 40 Dále jsou uvedeny příklady různých jiných pomocných látek, které mohou být používány v přípravcích podle tohoto vynálezu. Smyslem těchto příkladů však není výčet možných pomocných látek omezit. Kombinace těchto povrchově aktivních látek s takovými pomocnými látkami může být získávána jako konečný produkt ve formě kapalin, gelů, pevných látek a podobně za

užití běžných technik. Výroba granulovaných pracích prášků podle tohoto dokumentu vyžaduje za účelem dosažení optimální účinnosti některé speciální zpracovatelské techniky. Proto je výroba pracích prášků ve formě granulí popsána v tomto dokumentu odděleně v dále u vedené kapitole Výroba granulovaných přípravků.

5

Průmyslová použitelnost

Systémy povrchově aktivních látek podle tohoto vynálezu mohou být používány nejrůznějšími způsoby jako součásti čisticích přípravků. Detergent přípravky podle tohoto vynálezu mohou tedy obsahovat také další detergent složky. Přesná povaha těchto dalších složek a jejich koncentrace závisí na fyzikální formě příslušného přípravku, a na povaze čisticí operace, pro kterou má být užit. Rozvětvené deriváty s větvením uvnitř hlavního řetězce, které mají vyšší molekulovou hmotnost, jsou více rozpustné než by bylo možno očekávat a přípravky s deriváty s kratšími řetězci mají lepší čisticí účinky než bylo možno očekávat. Čisticími přípravky podle tohoto vynálezu jsou mimo jiné: granulované čisticí přípravky, pevné čisticí přípravky ve formě kostek, kapalně přípravky na praní prádla, kapalně přípravky na ruční mytí nádobí, kapalně, gelovité a pevné prostředky osobní hygieny, šampony, přípravky na čištění zubů, čisticí prostředky pro čištění pevných povrchů a podobně. Tyto přípravky mohou obsahovat větší množství běžných deterdivních složek.

Následující seznam takových složek je uveden pouze pro lepší informovanost čtenáře, jeho účelem není omezení typů složek, které mohou být použity a které obsahují povrchově aktivní látky s rozvětveným řetězcem podle tohoto vynálezu. Přípravky podle tohoto vynálezu s výhodou obsahují jednu nebo více dalších detergent složek, kterými jsou povrchově aktivní látky, nastavova-
25
vadla, látky snižující pH, organické polymerní sloučeniny, látky potlačující pěnění, látky suspen-
dující nečistoty a snižující jejich opakované usazování a inhibitory koroze.

Bělicí látky – bělicí činidla a aktivátory bělení

Detergent přípravky podle tomto vynálezu s výhodou dále obsahují bělicí činidla nebo bělicí přípravky obsahující bělicí činidla a jeden nebo více aktivátorů bělení. Bělicí činidla jsou obvykle
30
obsažena v koncentraci 1 až 30 % hmotn., obvykleji 5 až 20 % hmotn., detergentního přípravku, což se týká zvláště přípravků pro praní tkanin. Jsou-li přítomny aktivátory bělení, je jejich koncentrace obvykle 0,1 až 60 % hmotn., obvykleji 0,5 až 40 % hmotn. bělicího přípravku obsahujícího
35
bělicí činidlo a aktivátor bělení.

Bělicími činidly, používanými při postupech podle tohoto dokumentu mohou být jakákoliv bělicí činidla, vhodná pro detergent přípravky používané pro čištění textilií, čištění pevných povrchů nebo pro jiné čisticí procesy a mohou jimi být v současné době známá bělicí činidla nebo bělicí
40
činidla, která budou známá v budoucnosti včetně kyslíkatých bělicích činidel, jakož i jiných bělicích činidel. V přípravcích podle tohoto vynálezu mohou být použity peroxiboritanové bělicí přípravky, například peroxiboritan sodný (mono- nebo tetra-hydrát). Jiným druhem bělicích činidel, která mohou být bez omezení používána, jsou bělicí činidla na bázi karboxylových peroxykyselin a jejich solí. Vhodnými příklady tohoto typu činidel jsou hexahydrát peroxyftalátu, hořečnatá sůl metachlorperbenzoové kyseliny, 4-nonylamino-4-oxoperoxymléčná kyselina ad-
45
iperoxydodekandiová kyselina. Tato bělicí činidla jsou uvedena v patentu US 4 483 781, autor Hartman, vydaném 20. listopadu 1984, v patentu US 4 634 551, autoři Bums a kol., podané 3. června 1985, v přihlášce evropského patentu EP 133 354, autoři Banks et kol., zveřejněné 20. února 1985, a v patentu US 4 412 934, autoři Chung et al, vydaném 1. listopadu 1983. Vysoce preferovanými bělicími činidly jsou rovněž 6-nonylamino-6-oxoperoxyacprnová kyselina,
50
popsaná v patentu US 4 634 551, vydaném 6. ledna 1987, autoři Bums a kol.

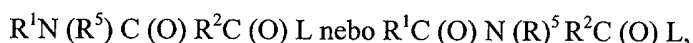
Mohou být rovněž použita peroxidická bělicí činidla. Vhodnými peroxidickými bělicími činidly jsou hydrát peroxyuhličitanu sodného a podobné peroxyuhličitanové bělicí přípravky, peroxy-

hydrát pyrofosforečnanu sodného, peroxyhydrát močoviny a peroxid sodný. Může být rovněž použito bělicí činidlo na bázi peroxysíranu (například, OXON, vyráběný firmou DuPont).

5 Preferované peroxyuhličitanové bělicí činidlo je ve formě pevných částeczek s průměrnou velikostí částeczek v rozmezí, 500 až 1000 μm , přičemž více než 10 % hmotn.) zmíněných částeczek je menší než 200 μm a méně než 10 % hmotn. zmíněných částeczek je větší než 1 250 μm . Peroxyuhličitan může být potažen křemičitany, boritany nebo vodorozpustnými povrchově aktivními látkami. Peroxyuhličitan jsou vyráběny různými výrobci jako například firmami FMC, Solvay a Tokai Denka.

10 Mohou být rovněž použity směsi bělicích činidel.

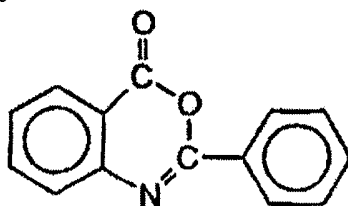
Perkyslíkatá bělicí činidla, tj. peroxiboritany, peroxyuhličitan, a podobně, jsou s výhodou kombinována s aktivátory bělení, což umožňuje přípravu vodných roztoků in situ, (tj. během čisticích procesů) z peroxykyseliny odpovídající příslušnému aktivátoru bělení. Příklady aktivátorů jsou uvedeny v patentech US 4 915 854, vydaném 10. dubna 1990, autoři Mao aj., a US 4 412 934. Obvykle jsou jako aktivátory používány nonanoyloxybenzen sulfonát (NOBS) a tetraacetyl-ethylendiamin (TAED), mohou být použity rovněž směsi těchto látek. Jiné obvyklé typické bělicí prostředky a aktivátory vhodné pro použití při postupech podle tohoto vynálezu, jsou rovněž uvedeny v patentu US 4 634 551. Vysoce preferované aktivátory bělení na bázi amidů mají obecné vzorce



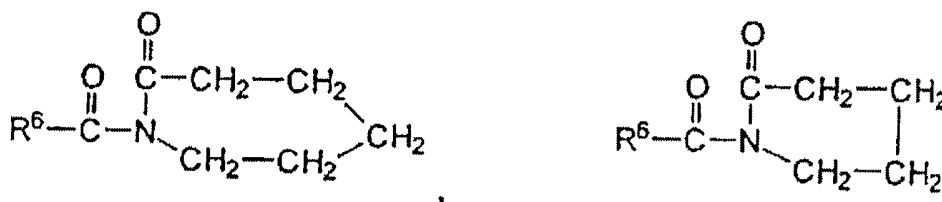
25 kde R^1 je alkylová skupina obsahující 6 až 12 atomů uhlíku. R^2 je alkylen obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, R^5 je H nebo alkyl, aryl nebo alkaryl obsahující 1 až 10 atomů uhlíku a L je jakákoliv vhodná odštěpující se skupina. Odštěpující se skupina je jakákoliv skupina, která se odštěpuje z aktivátoru bělení v důsledku nukleofilního ataku hydrolyzujícího aniontu. Preferovanou odštěpující se skupinou je fenylsulfonát.

30 Preferovanými příklady aktivátorů bělení se shora uvedenými strukturami jsou (6-oktanamido-kaproyl)-oxybenzensulfonát, (6-nonanamidokaproyl)-oxybenzensulfonát, (6-dekanamidokaproyl)-oxybenzensulfonát, a směsi těchto látek, popsané v patentu US 4 634 551, které jsou zde uvedeny jako odkazy.

35 Jiným druhem aktivátorů bělení jsou benzoxazinové aktivátory popsané Hodgem a kol. v patentu US 4 966 723, vydaném 30. října 1990, které jsou zde uvedeny jako odkazy. Vysoce preferovaný aktivátor benzoxazinového typu je:



40 Dalším typem preferovaných aktivátorů bělení jsou acyllaktamové aktivátory, zvláště acylkaprolaktamy a acylvalerolaktamy obecných vzorců:



kde R^6 je H nebo alkylová, arylová, alkoxyarylová nebo alkarylová skupina, obsahující 1 až 12 atomů uhlíku. Vysoce preferovanými laktamovými aktivátory jsou benzoylkaprolaktam, oktanoylkaprolaktam, 3,5,5-trimethylhexanoylkaprolaktam, nonanoylkaprolaktam, dekanoylkaprolaktam, undecenoylkaprolaktam, benzoylvalerolaktam, oktanoylvalerolaktam, dekanoylvalerolaktam, undecenoylvalerolaktam, nonanoylvalerolaktam, 3,5,5-trimethylhexanoylvalerolaktam a směsi těchto látek. Viz též patent US 4 545 784, autor Sanderson, vydán 8. října 1985, který je zde uveden jako odkaz a ve kterém jsou popsány acylkaprolaktamy, včetně benzoylkaprolaktamu, adsorbované na peroxiboritan sodný.

Jsou známa rovněž jiná bělicí činidla než kyslíkatá bělicí činidla a i tato bělicí činidla mohou být použita při postupech podle tohoto vynálezu. Jedním typem nekyslíkatých bělicích činidel, který si zaslouží zvláštní pozornosti jsou fotoaktivovaná bělicí činidla jako například sulfonované zinečnaté a/nebo hlinité soli ftalocyaninů. Viz patent US 4 033 718, vydaný 5. července 1977, autoři Holcombe a kol. Detergen přípravky obvykle obsahují 0,025 až 1,25 % hmotn. takových bělicích přípravků, zvláště sulfonovaných zinečnatých solí ftalocyaninů.

Je-li třeba, mohou být katalyzátory bělicích látek sloučeniny manganu. Použití těchto sloučenin je dobře známo, jsou jimi například katalyzátory na bázi manganu, popsané v patentu US 5 246 671, v patentu US 5 244 594, v patentu US 5 194 416, v patentu US 5 114 606 a ve zveřejněných přihláškách evropských patentu EP 549 271A1, EP 549 272A1, EP 544 440A2, a EP 544 490A1. Preferovanými příklady těchto katalyzátorů jsou $Mn^{IV}_2(u-O)_3(1,4,7\text{-trimethyl-1,4,7-triazacyklononan})_2(PF_6)_2$, $Mn^{III}_2(u-O)_1(u-OAc)_2(1,4,7\text{-trimethyl-1,4,7-triazacyklononan})_2$, $(ClO_4)_2$, $Mn^{IV}_4(u-O)_6(1,4,7\text{-triazacyklononan})_4(ClO_4)_4$, $Mn^{III}Mn^{IV}_4(u-O)_1(u-OAc)_2(1,4,7\text{-trimethyl-1,4,7-triazacyklononan})_2(ClO_4)_3$, $Mn^{IV}(1,4,7\text{-trimethyl-1,4,7-triazacyklononan})-(OCH_3)_3$, (PF_6) , a směsi těchto látek. Jinými katalyzátory bělicích činidel, obsahujícími kovy jsou katalyzátory popsané v patentu US 4 430 243 a US 5 114 611. V následujících patentech US 4 728 455, US 5 284 944, US 5 246 612, US 5 256 779, US 5 280 117, US 5 274 147, US 5 153 161 a US 5 227 084 je popsáno použití manganu s různými komplexními ligandy za účelem zvýšení účinnosti bělení.

Z praktických důvodů a nikoli za účelem omezení zde uvádíme, že v pracích lázních připravovaných za použití přípravků podle tohoto vynálezu může být obsažen minimálně jeden díl částecek bělicího činidla na 10 milionů dílů této prací lázně, s výhodou je tato koncentrace 0,1 mg/ml až 700 mg/ml, výhodněji 1 mg/ml až 500 mg/ml.

Kobaltové katalyzátory bělicích činidel, vhodné pro použití při postupech podle tohoto vynálezu jsou známy, a jsou popsány například v publikaci M.L.Tobe, „Base Hydrolysis of Transition Metal Komplexy“, Adv. Inor. Bioinorg. Mech., (1983), sv. 2, str. 1–94. Nejvíce preferovanými kobaltovými katalyzátory, vhodnými pro použití při postupech podle tohoto vynálezu jsou kobaltové soli pentaaminacetátu obecného vzorce $[Co(NH_3)_5OAc]T_y$, kde „OAc“ je acetyl a T_y je anion; a těmito katalyzátory jsou pentaaminacetátchlorid, $[Co(NH_3)_5OAc]Cl_2$ jakož i $[Co(NH_3)_5OAc](OAc)_2$; $[Co(NH_3)_5OAc](PF_6)_2$; $[Co(NH_3)_5OAc](SO_4)$; $[Co(NH_3)_5OAc](BF_4)_2$; a $[Co(NH_3)_5OAc](NO_3)_2$ (v tomto dokumentu označovaný jako PAC).

Tyto kobaltové katalyzátory je možno snadno připravit známými postupy, které jsou například popsány v článku, jehož autorem je Tobe a v odkazech, nacházejících se v tomto článku, v patentu US 4 810 410, autoři Diakun a kol., vydaném 7. března 1999 a v publikaci J. Chem. Ed. (1989), sv. 66 (12), str. 1043 až 1045, dále v publikaci The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds, W.L. Jolly (Prentice-Hall, 1970), str. 461–3; ve člancích Inorg. Chem., sv. 18, str. 1497 až 1502 (1979); Inorg. Chem., sv. 21, str. 2881 až 2885 (1982); Inorg. Chem., sv. 18, str. 2023–2025 (1979), Inorg. Synthesis, str. 173 až 176 (1960) a Journal of Physical Chemistry, sv. 56, str. 22 až 25 (1952).

Z praktických důvodů a nikoli za účelem omezení zde uvádíme, že v pracích lázních připravovaných za použití přípravků podle tohoto vynálezu může být obsažen minimálně jeden díl částecek

katalyzátoru bělicího činidla na 10 milionů dílů této prací lázně, s výhodou je tato koncentrace X 0,01 mg/ml až 25 mg/ml, výhodněji 0,05 mg/ml až 10 a nejvýhodněji 0,1 mg/ml až 5 mg/ml. Aby se dosáhlo této koncentrace v pracích lázních používaných při praní v automatických pračkách, obsahují přípravky podle tohoto vynálezu obvykle 0,0005 až 0,2 % hmotn., výhodněji z 0,004 až 0,08 % hmotn. katalyzátoru bělicího činidla, vztaženo k celkové hmotnosti čisticího přípravku, přičemž těmito katalyzátory jsou zvláště manganový nebo kobaltový katalyzátor.

Enzymy

Enzymy jsou s výhodou obsaženy v těchto detergentních přepravech z řady důvodů, včetně odstranění skvrn tvořených látkami obsahujícími proteiny, cukry, nebo triglyceridy z čištěných substrátů, pro předcházení zpětného přenosu barviv při praní tkanin, a pro zjasnění barev tkanin. Vhodnými enzymy jsou proteázy, amylázy, lipázy, celulózy, peroxidázy, a směsi těchto látek jakéhokoliv vhodného původu, jako je například rostlinný, živočišný, bakteriální a fungální původ, nebo příprava kvasnými procesy. Volba vhodných enzymů závisí na různých faktorech jako jsou například optima aktivity a/nebo schopnost v závislosti na pH, termostabilita, a stabilita detergentů, nastavovadel a podobně. Z tohoto hlediska jsou preferovány enzymy bakteriálního nebo fungálního původu, jako například bakteriální amylázy a proteázy, a fungální celulózy.

Slovní spojení „detersivní enzym“, jak je používáno v tomto dokumentu, znamená jakýkoliv enzym s čisticím efektem, se schopností odstraňovat skvrny, nebo s jiným prospěšným efektem při praní, čištění pevných povrchů nebo při péči o tělesnou hygienu pomocí popsaných detergentních přípravků. Preferovanými detersivními enzymy jsou hydrolázy, jako například proteázy, amylázy a lipázy. Preferovanými enzymy pro praní prádla jsou mimo jiné proteázy, celulózy, lipázy a peroxidázy. Vysoce preferovány jsou pro praní v automatických pračkách amylázy a/nebo proteázy, včetně obou běžně průmyslově vyráběných typů, které přestože jsou v důsledku stálého zlepšování více a více kompatibilní, přesto vykazují jistý stupeň deaktivace bělicích činidel.

Enzymy jsou obvykle obsaženy v detergentech nebo v aditivech detergentů v koncentracích dostačujících k tomu, aby byly přítomny v „množství účinném při čištění“. Slovní spojení „množství účinné při čištění“ znamená takové množství, kterým se dosáhne účinného vyčištění, odstranění skvrn, odstranění nečistot, bělení, deodorace, nebo zjasnění barev u různých substrátů, jako jsou tkaniny, nádobí a podobně. V běžně vyráběných přípravcích odpovídají taková množství koncentracím do 5 mg, obvykleji 0,01 mg až 3 mg aktivního enzymu na gram detergentního přípravku. Vyjádřeno jinak, přípravky podle tohoto vynálezu obvykle obsahují 0,001 až 5 % hmotn., s výhodou 0,01 % hmotn. až 1 % hmotn. enzymu. Proteázy jsou obvykle přítomny v těchto vyráběných přípravcích v koncentracích dostačujících k tomu, aby poskytovaly aktivitu odpovídající 0,005 až 0,1 Ansonových jednotek (Anson units – AU) na gram přípravku. U některých detergentů, jako například u detergentů používaných pro praní v automatických pračkách, může být žádoucí zvýšit obsah aktivního enzymu dodávaného ve formě průmyslově vyráběného produktu, aby se minimalizovalo celkové množství materiálů působících jinak než katalyticky a tím se snížila tendence přípravku vytvářet skvrny nebo povlaky nebo se zlepšily jiné konečné vlastnosti. Vyšší aktivní koncentrace může být rovněž vhodná ve vysoce koncentrovaných detergentních přípravcích.

Vhodnými příklady proteáz jsou subtilisiny, které jsou získávány z určitých kmenů *B. subtilis* a *B. licheniformis*. Jedna z těchto vhodných proteáz získávaná z kmene *Bacillus* se vyznačuje maximální aktivitou v oblasti hodnot pH mezi 8 až 12 a byla vyvinuta a je vyráběna pod obchodním názvem ESPERASE® firmou Novo Industries A/S, Dánsko, která je v tomto dokumentu dále uváděna pouze jako „Novo“. Příprava tohoto enzymu a analogických enzymů je popsána v patentu GB 1 243 784 firmy Novo. Jinými vhodnými proteázami jsou ALCALASE® a SAVINASE®, vyráběné rovněž firmou Novo a MAXATASE®, vyráběná firmou International BioSyntetics, Inc., Holandsko, jakož i Proteáza A, popsaná v evropském patentu EP 130 756 A, vydaném 9. ledna 1985 a Proteáza B, popsaná v evropském patentu EP 303 761 A, vydaném 28. dubna 1987 a v evropském patentu EP 130 756 A, vydaném 9. ledna 1985. Viz též proteáza

- aktivní při vysokých hodnotách pH, získávaná z mikroorganismů *Bacillus* NCIMB 40338 popsaná v dokumentu WO 93/18140 firmy Novo. Enzymatické detergenty obsahující proteázu, jeden nebo více jiných enzymů a reverzibilní proteázový inhibitor jsou popsány v dokumentu WO 92/03529 firmy Novo. Jinými preferovanými proteázami jsou proteázy popsané v dokumentu
- 5 WO 95/10591 firmy Procter & Gamble. Je-li to žádoucí, je možno použít proteázu se sníženou adsorpcí a zvýšenou hydrolazovatelností, která je popsána v dokumentu WO 95/07791 firmy Procter & Gamble. Rekombinantní proteáza trypsinového typu vhodná pro detergenty, kterou je možno použít při postupech podle tohoto vynálezu, je popsána v dokumentu WO 94/25583 firmy Novo.
- 10 Zvláště preferovanou proteázou, která je označována jako „Proteáza D“, je derivát karbonylhydrolázy s aminokyselinovou sekvencí která se nenachází v přírodě, byla odvozena z prekursoru, kterým je karbonylhydroláza, substitucí různými aminokyselinovými zbytky v poloze, která odpovídá poloze +76 ve zmíněné karbonylhydroláze, s výhodou rovněž v kombinaci s jedním nebo s více aminokyselinovými zbytky odpovídajícími zbytkům nacházejícím se v polohách +99,
- 15 +101, +103, +104, +107, +123, +27, +105, +109, +126, +128, +135, +156, +166, +195, +197, +204, +206, +210, +216, +217, +218, +222, +260, +265, a/nebo +274 podle číslování používaného pro *Bacillus amyloliquefaciens* subtilisinu popsaného v dokumentu WO 95/10615, zveřejněném 20. dubna 1995 Genencor International.
- 20 Vhodné proteázy jsou také popsány v dokumentech WO 95/30010, zveřejněném 9. listopadu 1995, Procter & Gamble Company; WO 95/30011, zveřejněném 9. listopadu 1995, Procter & Gamble Company a WO 95/29979, zveřejněném 9. listopadu 1995, Procter & Gamble Company.
- Amylázami vhodnými pro použití při postupech podle tohoto vynálezu, mimo jiné zvláště pro
- 25 praní v automatických pračkách, jsou například α -amylázy popsané v patentu GB 1 296 839, firmy Novo; RAPIDASE[®], výrobce International Bio-Syntetics, Inc. a TERMAMYL[®], výrobce Novo. FUNGAMYL[®], vyráběný firmou Novo je zvláště vhodný. Je známa příprava enzymů se zlepšenou stálostí, například, se zlepšenou stálostí proti oxidaci, viz například J. Biological Chem., sv. 260, č. 11, (1985), str. 6518 až 6521. V některých preferovaných provedeních těchto
- 30 přípravků mohou být použity amylázy se zlepšenou stálostí v přítomnosti detergentů jako například detergentů používaných při praní v automatických pračkách, a zvláště se zlepšenou stálostí proti oxidaci měřenou ve srovnání s TERMAMYLEM[®], vyrobeným v roce 1993. Preferované amylázy podle tohoto vynálezu jsou zároveň amylázy se zvýšenou stálostí, které se vyznačují měřitelným zlepšením jedné nebo více těchto vlastností: stálost proti oxidaci, například proti
- 35 oxidaci způsobované systémem peroxid vodíku/tetraacetyلهthylendiamin při pH 9 až 10; tepelná stabilita, například tepelná stabilita při běžně používaných teplotách, jako je například teplota 60 °C, nebo stálost v alkalickém prostředí, například při pH 8 až 11, které všechny mohou být měřeny ve srovnání se shora uvedenou přesně definovanou srovnávací amylázou. Stálost může být měřena za použití jakýchkoliv technických zkoušek, viz například postup popsaný v dokumentu WO 94/02597. Amylázy se zvýšenou stálostí mohou být získány od firmy Novo nebo
- 40 Genencor International. Jeden typ vysoce preferovaných amyláz podle tohoto vynálezu je odvozen za použití mutagenese jedné nebo více amyláz, získaných pomocí mikroorganismů *Bacillus*. Zvláště se jedná o α -amylázy, bez ohledu na to, zda bezprostředními prekurzory jsou jeden, dva nebo více amylázové kmeny těchto mikroorganismů. Amylázám se zvýšenou stálostí proti oxidaci je dáвана přednost před shora uvedenými běžnými amylázami zvláště při bělení, a ještě více při bělení kyslíkatými bělidly, nikoli však při použití detergentních přípravků podle tohoto vynálezu obsahujících chlorová bělicí činidla. Těmito preferovanými amylázami jsou (a) amyláza připravovaná podle shora uvedeného dokumentu WO 94/02597 firmy Novo ze 3. února 1994, jak je dále ilustrováno mutantem *B. licheniformis* a amylázy, u kterého byla provedena
- 45 substituce methioninového zbytku v poloze 197 za použití alaninu nebo threoninu, s výhodou threoninu, a který je znám jako TERMAMYL[®], nebo homologickou změnou polohy v amyláze podobného původu, jako například v amyláze pocházející z *B. amyloliquefaciens*, *B. subtilis*, nebo *B. stearmophilus*; (b) amylázy se zvýšenou stabilitou, popsané firmou Genencor International v publikaci nazvané „Oxidatively Resistant α -amylázy“ zveřejněné na 207. zase-
- 50

dání Americké chemické společnosti 13. až 17. března 1994, C. Mitchinson. V této publikaci se konstatuje, že bělicí přípravky používané v detergentech pro praní v automatických pračkách inaktivují α -amylázy, že však se firmě Genencor podařilo připravit amylázy se zlepšenou stálostí proti oxidaci pomocí mikroorganismů *B. licheniformis* NCIB8061. Bylo zjištěno, že methionin (Met) je aminokyselinou, kterou je s největší pravděpodobností třeba nahradit. Methionin byl nahrazen v polohách 8, 15, 197, 256, 304, 366 a 438, což vedlo ke vzniku specifických mutantů, přičemž zvláště důležitými mutanty jsou M197L a M197T přičemž mutant M197T je nejstálejší. Stabilita byla měřena pomocí CASCADE® a SUNLIGHT®; (c) zvláště preferované amylázy podle tohoto vynálezu jsou varianty amyláz připravované modifikací bezprostředního prekursoru popsanou v dokumentu WO 95/10603, vyráběné firmou Novo pod obchodním názvem DURAMYL®. Dalšími zvláště preferovanými amylázami stálými proti oxidaci jsou amylázy popsané v dokumentu WO 94/18314 firmy Genencor International a v dokumentu WO 94/02597 firmy Novo. Mohou být použity jakékoliv další amylázy stálé proti oxidaci, například amylázy získané mutagenézí známých chimérických, hybridních nebo prostých prekursorů mutantů získaných z amyláz, které jsou běžně dostupné. Je možno získat i jiné preferované modifikované enzymy, viz dokument WO 95/09909 firmy Novo.

Jinými amylázovými enzymy jsou enzymy popsané v dokumentu WO 95/26397 a v současně vyřizované přihlášce vynálezu firmy Novo Nordisk PCT/DK96/00056. Amylázové enzymy vhodné k použití v detergentních přípravcích podle tohoto vynálezu jsou α -amylázy se specifickou aktivitou alespoň o 25 % vyšší, než je specifická aktivita Termamylu v teplotní oblasti 25 až 55 °C při hodnotách pH v rozmezí 8 až 10, měřeno pomocí postupu pro měření aktivity α -amylázy chráněného obchodní známkou Phadebas®. (Tato zkouška α -amylázy je popsána na stranách 9 až 10 dokumentu WO 95/26397.) Pro postupy podle tohoto vynálezu jsou rovněž vhodné α -amylázy, které obsahují alespoň z 80 % homologů aminokyselinových sekvencí, uvedených v SEQ ID seznámcích v příslušných odkazech. Tyto enzymy jsou s výhodou součástí pracích prášků, ve kterých jsou obsaženy v koncentracích 0,00018 až 0,060 % hmotn. čistého enzymu, vztaženo na celkovou hmotnost přípravku, výhodněji v koncentracích 0,00024 až 0,048 % hmotn. čistého enzymu, vztaženo na celkovou hmotnost přípravku.

Celulázy vhodné pro použití při postupech podle tohoto vynálezu jsou jak bakteriálního tak fungálního typu, s výhodou mají tyto enzymy optimální účinnost při pH v rozmezí 5 až 9,5. V patentu US 4 435 307, autoři Barbesgoard a kol., vydaném 6. března 1984 jsou popsány vhodné fungální celulázy získané pomocí mikroorganismů *Humicola insolens* nebo *Humicola DSML800* nebo z hub produkujících celulázu 212, náležejících do třídy *Aeromonas*, a celuláza extrahovaná z hepatopankreatu mořského měkkýše *Dolabella Auricula Solander*. Vhodné celulázy jsou rovněž popsány v dokumentech GB 2 075 028, GB 2 295 275 a DE-OS 2 247 832. Zvláště vhodné jsou CAREZYME® a CELLUZYME®(Novo). Viz též dokument WO 91/17243 firmy Novo.

Vhodnými lipázovými enzymy pro použití v detergentech jsou tyto enzymy produkované mikroorganismy skupiny *Pseudomonas*, jako například *Pseudomonas stutzeri* ATCC 19.154, popsané v dokumentu GB 1 372 034. Viz též lipázy popsané v přihlášce japonského patentu JP 5320487, zveřejněné 24. února 1978. Tato lipáza je vyráběna firmou Amano Pharmaceutical Co. Ltd., Nagoya, Japonsko pod názvem Lipase P „Amano“ nebo „Amano-P.“ Jinými vhodnými průmyslově vyráběnými lipázami jsou lipázy Amano-CES, získávané z mikroorganismů *Chromobacter viscosum*, například z *Chromobacter viscosum* var. *lipolyticum* NRRLB 3673 firmou Toyo Jozo Co., Tagata, Japonsko, lipázy získávané z mikroorganismů *Chromobacter viscosum* firmou US Biochemický Corp., USA a firmou Disoynt Co., Holandsko, a lipázy získávané pomocí mikroorganismů *Pseudomonas gladioli*. Preferovanou lipázou pro použití při Postupech podle tohoto vynálezu je enzym LIPOLASE® získávaný z mikroorganismů *Humicola lanuginosa* a vyráběný firmou Novo, viz též evropský patent EP 341 947. Lipázy a amylázy stabilizované proti účinkům peroxidáz jsou popsány v dokumentu WO 94/14951 firmy Novo. Viz též dokumenty WO 92/05249 a RD 94359044.

Bez ohledu na velký počet publikací týkajících se lipázových enzymů, nalezla pouze lipáza získávaná z mikroorganismu *Humicola lanuginosa* a produkovaného v *Aspergillus oryzae* jako hostující organismus, široké použití jako aditivum pracích prášků. Jak bylo uvedeno shora, je vyráběna firmou Novo Nordisk pod obchodní značkou LipolaseTM. Za účelem optimalizace účinnosti Lipolase při odstraňování skvrn, vyvinula firma Novo Nordisk řadu variant těchto enzymů. V dokumentu WO 92/05249, je popsána varianta lipázy označená D96L, pocházející z mikroorganismu *Humicola lanuginosa*, která se vyznačuje 4–násobně vyšší účinností při odstraňování skvrn než běžně užívané typy lipáz (účinnost enzymů byla srovnávána při koncentracích v rozsahu 0,075 až 2,5 mg proteinu na jeden litr). Ve výzkumné zprávě č. 35944, zveřejněné firmou Novo Nordisk je popsáno že lipáza D96L může být použita ve množství odpovídajícím 0,001–100 mg (5 až 500 000 LU/litr) do prací lázně. Podle tohoto vynálezu může být dosaženo zlepšení schopnosti přípravku udržovat bělost prané tkaniny použitím nízkých koncentrací této lipázy D96L jako součásti detergentních přípravků obsahujících povrchově aktivní látky na bázi primárních alkylsulfátů s větvením uvnitř hlavního řetězce způsoby popsanými v tomto vynálezu, zvláště je-li lipáza D96L používána v koncentracích v rozmezí 50 LU až 8 500 LU na jeden litr pracího roztoku.

Kutinázové enzymy, které jsou vhodné pro použití při postupech podle tohoto vynálezu, jsou popsány v dokumentu WO 88/09367 firmy Genencor.

Peroxidázové enzymy mohou být používány v kombinaci s látkami odštěpujícími kyslík například s peroxyuhličitany, peroxyboritany, peroxidem vodíku a podobně, aby se dosáhlo „bělení v roztoku“ nebo aby se předcházelo přenosu barviv nebo pigmentů odstraněných ze substrátů během praní na jiné substráty přítomné v pracím roztoku. Známými peroxidázami jsou peroxidáza získávaná z ředkvi, lignináza, a haloperoxidázy, jako například chloro- nebo bromoperoxidázy. Detergentní přípravky obsahující peroxidázy jsou uvedeny v dokumentu WO 89/099813 A, firmy Novo z 19. října 1989 a v dokumentu WO 89/09813 firmy Novo.

Řada enzymů a prostředků umožňujících jejich použití v syntetických detergentních přípravcích je rovněž popsána v dokumentech WO 93/07263 a WO 93/07260 A firmy Genencor International, v dokumentu WO 89/08694 firmy Novo a v patentu US 3 553 139, autoři McCarty a kol., z 5. ledna 1971. Enzymy jsou dále popsány v patentu US 4 101 457, autoři Place a kol., vydaném 18. července 1978, a v patentu US 4 507 219, autor Hughes, vydaném 26. března 1985. Enzymové materiály, vhodné pro kapalně detergentní přípravky a způsob jejich použití v takových přípravcích jsou uvedeny v patentu US 4 261 868, autoři Hora a kol., vydaném 14. dubna 1981. Enzymy pro použití v detergitech mohou být stabilizovány různými způsoby. Tyto způsoby stabilizace enzymů jsou uvedeny v patentu US 3 600 319, autoři Gedge a kol., vydaném 17. srpna 1971, v evropských patentech EP 199 405 a EP 200 586, autor Venegas, vydaném 29. října 1986. Jsou rovněž popsány systémy stabilizující enzymy, tento popis se nachází například v patentu US 3 519 570. Vhodný mikroorganismus, *Bacillus* AC13, umožňující přípravu proteáz, xylanáz a celuláz, je popsán v dokumentu WO 94/01532 firmy Novo.

Systémy stabilizující enzymy

Přípravky podle tohoto vynálezu obsahující enzymy mohou dále obsahovat 0,001 až 10 % hmotn., s výhodou 0,005 až 8 % hmotn., nejvýhodněji z 0,01 až 6 % hmotn. Systému stabilizujícího enzymy. Systém stabilizující enzymy může být jakýkoliv stabilizační systém, který je kompatibilní s detergenním enzymem. Takový systém může být součástí i jiných složek přípravku, nebo může být přidán odděleně, například osobou, která přípravek připravuje nebo výrobcem enzymů určených pro použití v detergitech. Tyto stabilizační systémy mohou například obsahovat vápenatý ion, kyselinu boritou, propylenglykol, karboxylové kyseliny s krátkým uhlovodíkovým řetězcem, deriváty kyseliny borité a směsi těchto látek, a jejich účelem je zajistit dostatečnou stálost enzymů v závislosti na typu a fyzikální formě detergentního přípravku.

Jednou z možností stabilizace je použití vodorozpustných zdrojů vápníkových a/nebo hořčíkových iontů v přípravcích a tím zajistit přístup těchto iontů k enzymům. Vápníkové ionty jsou obecně více účinné než hořčíkové ionty a jsou při postupech podle tohoto vynálezu preferovány, je-li použit pouze jeden typ kationtů. Typické detergentní přípravky, zvláště kapalně detergentní
 5 přípravky obsahují 1 až 30, s výhodou 2 až 20, výhodněji 8 až 12 milimol vápníkových iontů na jeden litr konečného detergentního přípravku, možné jsou však i odchylky od těchto koncentrací, závisející na různých faktorech včetně počtu, typu a koncentrace použitých enzymů. S výhodou používanými vodorozpustnými sloučeninami vápníku nebo hořčíku jsou například chlorid vápenatý, hydroxid vápenatý, mravenčan vápenatý, vápenatá sůl kyseliny jablečné, vápenatá sůl
 10 kyseliny maleinové, hydroxid vápenatý a oktan vápenatý, obecněji mohou být použity síran vápenatý nebo hořečnaté soli odpovídající uvedeným vápenatým solím. Mohou být samozřejmě použity i zvýšené koncentrace vápníku a/nebo hořčíku, které podporují narušování vrstev tuků některými typy povrchově aktivních látek.

Jiným způsobem stabilizace je použití sloučenin bóru, viz Severson, patent US 4 537 706. Jsou-li použity boritanové stabilizátory, může být jejich koncentrace až 10 % hmotn. nebo více, vztaženo k celkové hmotnosti přípravku, obvykleji je však pro kapalně detergentní přípravky používáno maximálně 3 % hmotn. kyseliny borité nebo jiné sloučeniny bóru. Namísto kyseliny borité mohou být použity substituované borité kyseliny jako například kyselina fenyloboritá, kyselina
 20 butylboritá, kyselina p-bromfenylboritá a podobně, přičemž použitím těchto derivátů kyseliny borité může být dosaženo snížení celkové koncentrace bóru v detergentních přípravcích.

Stabilizační systémy používané pro některé čisticí přípravky, například pro přípravky používané v myčkách nádobí, mohou dále obsahovat 0 až 10 % hmotn., s výhodou 0,01 až 6 % hmotn.,
 25 látek zachycujících chlor pocházející z bělicích činidel, aby bylo zvláště za alkalických podmínek zabráněno atakování enzymů bělicími činidly obsahujícími chlor, přítomnými často ve vodě používané pro praní nebo mytí. Přestože koncentrace chloru ve vodě může být nízká, obvykle v rozmezí 0,5 až 1,75 mg/ml, může být celkové množství chloru obsaženého ve vodě, která přichází do styku s enzymem například během praní nebo mytí nádobí, relativně vysoké a
 30 v důsledku toho může být stabilita enzymu v některých případech ohrožena. Protože peroxi-boritan nebo peroxyuhličitany, které jsou schopny reagovat s bělicím činidlem na bázi chloru, mohou být přítomny v některých přípravcích v množstvích, která mají rovněž nezanedbatelné stabilizační účinky proti vlivu chloru, a mohou být vzhledem k tomu dosaženy lepší výsledky, nemá zpravidla tato skutečnost zásadní význam. Vhodné látky zachycující chloridové ionty jsou
 35 dobře známé a jsou snadno přístupné, a je-li třeba je použít, mohou jimi být amonné soli poskytující sulfitové, bisulfitové, thiosulfitové, thiosulfátové, jodidové a další anionty. Mohou být rovněž použity antioxidanty jako například karbamáty, soli kyseliny askorbové a jiné sloučeniny. Dále mohou být použity organické aminy jako například kyselina ethylendiamintetraoctová (EDTA) nebo její soli s alkalickými kovy, monoethanolamin (MEA), a směsi těchto látek.
 40 Podobně mohou být použity speciální systémy inhibující působení enzymů, jejichž účelem je zajistit maximální kompatibilitu různých enzymů. Je-li třeba, mohou být použity i jiné různé látky zachycující nežádoucí příměsi a reakční produkty jako například hydrogensíran, dusičnany, chloridy, zdroje peroxidu vodíku, kterými mohou být tetrahydrát peroxyboritanu sodného, monohydrát peroxyboritanu sodného, peroxyuhličitan sodný, jakož i fosforečnan, kondenzované
 45 fosforečnany, octan, benzoát, citrát, mravenčan, mléčnan, jablečnan, šťavelan, salicylát a podobně, a směsi těchto látek. Protože obecně mohou funkci látek zachycujících chlor obecně vykonávat složky uvedené jinde, které mají rovněž jiné základní funkce (například zdroje peroxidu vodíku), není nutno ve všech případech používat látky, jejichž jediným účelem je zachycovat chlor, výjimku samozřejmě tvoří takové přípravky, kde látka s podobnou funkcí není přítomna
 50 v přípravku obsahujícím enzym. I v těchto případech se však přidává pouze nezbytně nutné množství takových látek. Navíc osoby sestavující složení přípravků samozřejmě nezvolí takové složení přípravku, které by obsahovalo látky zachycující nežádoucí příměsi nebo stabilizátory, které by byly výraznou měrou nekompatibilní s ostatními reaktivními složkami přípravku. V souvislosti s použitím amonných solí je třeba poznamenat, že tyto soli mohou být jednoduše přimíšeny
 55 k detergentnímu přípravku, že však mají tendenci absorbovat vodu a/nebo uvolňovat amoniak

během skladování. V důsledku toho, jsou-li přítomny takové látky, je vhodné aby byly ve formě granulí, jak je například popsáno v patentu US 4 652 392, jehož autoři jsou Baginski a kol.

Nastavovadla

- 5 Přípravky podle tohoto vynálezu s výhodou obsahují nastavovadla, kterými mohou být hlinito-křemičitany a křemičitany, a které mají například napomáhat v řízení obsahu minerálních látek zvláště vápenatých a/nebo hořečnatých látek způsobujících tvrdost prací vody nebo mají napomáhat v odstraňování některých nečistot ve formě částeczek z povrchu předmětů.
- 10 Vhodnými křemičitanovými nastavovadly jsou vodorozpustné a hydratované pevné látky, včetně těchto látek s řetězovitou, vrstevnatou nebo trojrozměrnou strukturou, jakož i amorfni pevné látky nebo nestrukturované kapaliny. Preferovány jsou křemičitany alkalických kovů, zvláště tyto kapalné nebo pevné látky s poměrem $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ v rozmezí od 1,6:1 do 3,2:1 včetně, zvláště pro účely praní v automatických pračkách, pevných hydratovaných křemičitanů s hodnotou tohoto poměru rovnou 2, vyráběné firmou PQ Corp. pod obchodní značkou BRITESIL[®], například BRITESIL H_2O , a vrstvené křemičitany, například tyto látky popsané v patentu US 4 664 839, autor H.P.Rieck, vydaném 12. května 1987. Křemičitan NaSKS-6, který je někdy označován zkratkou „SKS-G“, je krystalický vrstvený křemičitan se strukturou $\delta\text{-Na}_2\text{SiO}_5$ vyráběný firmou Hoechst, který je preferován zvláště v granulovaných pracích práscích. Viz popis přípravy v dokumentech DE-A-3 417 649 a DE-A-3 742 043. V přípravcích podle tohoto vynálezu mohou být použity i jiné vrstvené křemičitany, jako například vrstvené křemičitany obecného vzorce $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$, kde M je sodík nebo vodík, x je číslo 1,9 až 4, s výhodou 2, a y je číslo 0 až 20, s výhodou 0. Vrstvené křemičitany vyráběné firmou Hoechst obsahují rovněž NaSKS-5, NaSKS-7 a NaSKS-11, ve formě vrstevnatých α -, β -, a γ -křemičitanů. Vhodné mohou být i jiné křemičitany, jako například křemičitan hořečnatý, který může sloužit jako činidlo zvyšující křehkost granulí, jako stabilizační činidlo bělicích přípravků, a jako složka systémů potlačujících pění.
- 25 Pro použití při postupech podle tohoto vynálezu jsou rovněž vhodné syntetické krystalické iontoměníče nebo jejich hydráty s řetězovitou strukturou a látky jejichž složení v bezvodé formě je možno vyjádřit obecným vzorcem: $x\text{M}_2\text{O}\cdot y\text{SiO}_2\cdot z\text{M}'\text{O}$, kde M je Na a/nebo K, M' je Ca a/nebo Mg; y/x je 0,5 až 2,0 a z/x je 0,005 až 1,0, které jsou popsány v patentu US 5 427 711, autoři Sakaguchi a kol., vydaném 27. června 1995.
- 30 Hlinitokřemičitanová nastavovadla jsou zvláště vhodná pro detergenty v granulované formě, mohou však také být přítomna jako složky přípravků ve formě kapalin, past nebo gelů. Vhodnými pro účely tohoto vynálezu jsou nastavovadla s empirickým vzorcem $[\text{M}_z(\text{AlO}_2)_z(\text{SiO}_2)_v]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ kde z a v jsou celá čísla vyšší nebo rovná 6, molární poměr z k v je v rozmezí 1,0 až 0,5 a x je celé číslo 15 až 264. Hlinitokřemičitany mohou být krystalické nebo amorfni, a mohou se vyskytovat v přírodě, nebo mohou být připravovány synteticky. Způsob přípravy hlinitokřemičitanu je popsán v patentu US 3 985 669, autoři Krummel aj., vydaném 12. října 1976. Preferovanými syntetickými krystalickými hlinitokřemičitanovými iontoměníči jsou zeolit A, zeolit P (B), zeolit X a pokud se liší od zeolitu P, takzvaný zeolit MAP. Mohou být použity přirozené typy zeolitů včetně klinoptilolitu. Zeolit A má vzorec $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$, kde x je 20 až 30, zvláště 27. Mohou být použity i dehydratované zeolity ($x = 0$ až 10). Hlinitokřemičitany mají s výhodou průměr částeczek v rozmezí 0,1 až 10 μm .
- 45 Místo křemičitanů a hlinitokřemičitanů uvedených shora, mohou být v přípravcích podle tohoto vynálezu obsažena nastavovadla, jejichž účelem je například upravovat koncentraci minerálních látek, zvláště látek obsahujících Ca a/nebo Mg, tvrdost prací vody, nebo napomáhat odstranění pevných nečistot, vyskytujících se ve formě částeczek. Nastavovadla mohou působit různými způsoby, včetně vytváření rozpustných nebo nerozpustných komplexů s ionty zvyšujícími tvrdost, výměnou iontů a poskytováním povrchu, který je vhodnější pro vysrážení iontů způsobujících zvýšenou tvrdost, než povrchy předmětů které jsou čištěny. Koncentrace nastavovadel se může
- 50

do značné míry měnit v závislosti na konečném použití a fyzikální formě přípravků. Obsah nastavovadel v detergitech, které obsahují nastavovadla, je obvykle alespoň 1 %. Kapalně připravky obvykle obsahují 5 až 50 % hmotn., obvykleji 5 až 35 % hmotn. nastavovadla. Granulované přípravky obvykle obsahují 10 až 80 % hmotn., obvykleji 15 až 50 % hmotn. nastavovadla, vztaheno na celkovou hmotnost detergentního přípravku. Rovněž nejsou vyloučeny vyšší nebo nižší koncentrace nastavovadla. V některých aditivech detergentů nebo v přípravcích s vysoce povrchově aktivními látkami nemusí například být nastavovadla vůbec obsažena.

Vhodná nastavovadla podle tohoto vynálezu mohou být zvolena ze skupiny sestávající z fosforečnanů a polyfosforečnanů, zvláště ze sodných solí těchto látek, z uhličitánů, hydrogenuhličitánů, sesquihličitánů a jiných uhličitánových minerálů sesquihličitánu, organických mono-, di-, tri-, a tetrakarboxylátů, zvláště vodorozpustných látek, které nejsou povrchově aktivní, karboxylových kyselin ve formě sodné, draselné nebo alkanolamoniové soli, jakož i z oligomerních nebo vodorozpustných nízkomolekulárních polymerních karboxylátů včetně alifatických a aromatických typů těchto látek a z fytové kyseliny. Tyto látky mohou být doplněny boritany, například pro účely úprav pH, nebo sírany, zvláště síranem sodným a jakýmkoliv jinými plnivy nebo nosiči, které mohou vytvářet přípravky obsahující stabilní povrchově aktivní látku a/nebo nastavovadlo.

Mohou být rovněž používány směsi nastavovadel, někdy nazývané „nastavovadlové systémy“, které obvykle obsahují dvě nebo více běžných nastavovadel, a dále případně chelatační činidla, puify nebo plniva. Posledně jmenované látky jsou však běžně uváděny, ve výčtu materiálů používaných jako složky přípravků podle tohoto vynálezu zvlášť. Relativní množství povrchově aktivní látky, nastavovadla a nastavovadlových systémů v přípravcích podle tohoto vynálezu odpovídají obvykle hmotnostnímu poměru povrchově aktivní látky k nastavovadlu 60:1 až 1:80. V některých preferovaných pracích prášcích je tento poměr v rozmezí od 0,90:1,0 do 4,0:1,0, výhodněji od 0,95:1,0 do 3,0:1,0.

Detergentní nastavovadla obsahující fosfor jsou často preferována v těch případech, jsou-li povolena právními předpisy příslušné země, a jejich příklady jsou polyfosforečnany alkalických kovů, amonné a alkanolamoniové soli polyfosforečných kyselin, například trifosforečnany, pyrofosforečnany, sklovité polymerní metafosforečnany; a fosfonáty.

Vhodnými uhličitánovými nastavovadly jsou uhličitany alkalických kovů a kovů alkalických zemin popsané v německé patentové Přihlášce DE 2 321 001, zveřejněné 15. listopadu 1973, mohou však být použity i hydrogenuhličitan sodný, uhličitan sodný, sesquihličitan sodný a jiné uhličitánové minerály, jako například trona nebo jakékoliv vhodné podvojně soli uhličitánu sodného a uhličitánu vápenatého jako například tyto minerály se složením $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ v bezvodé formě, a případně i uhličitan vápenatý včetně kalcitu, aragonitu a vateritu, přičemž zvláště vhodné jsou ty formy, které mají vysoký specifický povrch ve srovnání s kompaktním kalcitem, a které jsou používány například ve formě drobných částec, nebo jako složky syntetických detergentů ve formě kostek.

Vhodnými organickými nastavovadly detergentů jsou polykarboxysloučeniny, včetně vodorozpustných povrchově neaktivních dikarboxylátů a trikarboxylátů. Polykarboxyláty používané jako nastavovadla mají větší množství karboxylátových skupin, s výhodou alespoň 3 karboxylátové skupiny. Karboxylátová nastavovadla mohou být používána v kyselé, neutrální nebo bazické formě. Jsou-li tato nastavovadla ve formě soli, jsou preferovány soli alkalických kovů jako například sodné, draselné nebo lithiové soli, nebo alkanolamoniové soli. Polykarboxylátovými nastavovadly jsou další polykarboxyláty, jako například oxydijantarany, viz patent US 3 128 287, autor Berg, vydaný 7. dubna 1964, a patent US 3 635 830, autoři Lambertia kol., vydaný 18. ledna 1972, nastavovadla typu TMS/TDS popsaná v patentu US 4 663 071, autoři Bush a kol., vydaném 5. května 1987 a jiné éterkarboxyláty včetně cyklických a alicyklických sloučenin, jako například tyto sloučeniny popsané v patentech US. 3 923 679, US 3 835 163, US 4 158 635, US 4 120 874 a US 4 102 903.

Jinými vhodnými nastavovadly jsou éterhydroxypolykarboxyláty, kopolymery maleianhydridu s ethylenem nebo vinylmethyleterem, 1,3,5-trihydroxybenzen-2,4,6-trisulfonová kyselina; karboxymethyloxyjantarová kyselina, soli alkalických kovů, amonné soli a alkylamoniové soli polyoctových kyselin jako například ethlendiamintetraoctové kyseliny a nitrilotrioctové kyseliny, jakož i mellitová kyselina, jantarová kyselina, polymaleinová kyselina, benzen-1,3,5-trikarboxylová kyselina, karboxymethyloxyjantarová kyselina a rozpustné soli těchto kyselin. Důležitými karboxylátovými nastavovadly jsou citráty, například kyselina citronová a její rozpustné soli. Tato nastavovadla jsou mimo jiné používány jako složky vysoce účinných kapalných detergentů vzhledem k jejich dosažitelnosti z obnovitelných zdrojů a biodegradovatelnosti. Citráty mohou být také používány ve formě granulovaných přípravků, zvláště v kombinaci se zeolity a/nebo s vrstvenými křemičitany. Oxydijantarany jsou zvláště vhodné jako složky takových přípravků a kombinací látek.

Fosforečnany alkalických kovů jako tripolyfosforečnany sodné, pyrofosforečnany sodné a orthofosforečnany sodné mohou být používány v případech, kdy to legislativa příslušné země dovoluje, a jsou používány zvláště v přípravcích ve formě kostek, používaných pro ruční praní a v granulovaných práscích na praní. Mohou být rovněž používána fosfonátová nastavovadla, jako například ethan-1-hydroxy-1,1-difosfonát a jiné známé fosfonáty se schopností zabránit tvorbě kotelního kamene, například fosfonáty popsané v patentech US 3 159 581; US 3 213 030; US 3 422 021; US 3 400 148 a US 3 422 137.

Některé povrchově aktivní látky nebo jejich homology s krátkým řetězcem mohou rovněž působit jako nastavovadla. Pro jednoznačnou formulaci složení přípravku jsou tyto látky, pokud působí jako povrchově aktivní látky, uváděny jako povrchově aktivní látky, které jsou součástí detergentů. Příklady preferovaných typů těchto nastavovadel jsou: 3,3-dikarboxy-4-oxa-1,6-hexandioáty a příbuzné sloučeniny, popsané v patentu US 4 566 984, autor Bush, vydaném 28. ledna 1986. Nastavovadly na bázi jantarové kyseliny jsou mimo jiné C_5 - C_{20} alkyl- a alkenyljantarové kyseliny a soli těchto látek. Jantaránovými nastavovadly jsou dále: lauryljantarán, myristyljantarán, palmityljantarán, 2-dodecenyljantarán (preferovaný), 2-pentadecenyljantarán, a podobně. Lauryljantarany jsou popsány v přihlášce evropského patentu EP 0 200 263, zveřejněné 5. listopadu 1986. Jako povrchově aktivní látky/nastavovadla mohou být součástí přípravků podle tohoto vynálezu také mastné kyseliny, například, C_{12} - C_{18} monokarboxylové kyseliny, a to buď samotné, nebo v kombinaci s dříve zmíněnými nastavovadly, zvláště s citrátovými a/nebo jantaránovými nastavovadly, čímž se součástí přípravků stávají další látky s funkcí nastavovadla. Jinými vhodnými polykarboxyláty jsou tyto látky popsané v patentech US 4 144 226, autoři Crutchfield a kol., vydaném 13. března 1979 a v patentu US 3 308 067, autor Diehl, vydaném 7. března 1967. Viz též Diehl, patent US 3 723 322.

Jinými typy anorganických nastavovadel, které mohou být používány, jsou látky obecného vzorce $(M_x)_y(CO_3)_z$ kde x a i jsou celá čísla 1 až 15, y je celé číslo 1 až 10, z je celé číslo 2 až 25, M jsou kationty, z nichž alespoň jeden je vodorozpustný, a kde platí vztah $E_i = 1 - 15(x_i \text{ krát valence } M_i) + 2y = 2z$, takže příslušná látka je elektroneutrální, neboli má „vyrovnané“ náboje. Tato nastavovadla jsou v tomto dokumentu uváděna pod názvem „minerální nastavovadla“. Za předpokladu, že celkový náboj je vyrovnán nebo neutrální, může být v molekulách těchto látek obsažena hydratační voda nebo jiné anionty než uhličitanový aniont. Náboje nebo valence těchto aniontů je třeba správným způsobem zohlednit ve shora uvedené rovnici. S výhodou je používán vodorozpustný kation, zvolený ze skupiny tvořené kationty odvozenými z vodíku, vodorozpustného kovu, bóru, amoného kationtu, křemíku a směsí těchto látek, výhodněji ze sodíku, draslíku, vodíku, lithia, amonia a směsí těchto látek, přičemž vysoce preferovány jsou sodík a draslík. Příklady neuhličitanových aniontů jsou anionty zvolené ze skupiny sestávající z chloridu, síranu, fluoridu, kyslíku, hydroxidu, dioxidu křemíku, chromanu, dusičnanu, boritanu a směsí těchto látek. Preferovaná nastavovadla tohoto typu v jejich nejjednodušší formě jsou zvolena ze skupiny sestávající z $Na_2Ca(CO_3)_2$, $K_2Ca(CO_3)_2$, $Na_2Ca_2(CO_3)_3$, $NaKCa(CO_3)_2$, $NaKCa_2(CO_3)_3$, $K_2Ca_2(CO_3)_3$ a z kombinací těchto látek. Zvláště preferovanou látkou, používanou jako nastavo-

vadlo při postupech podle tohoto vynálezu je $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ v jakékoliv jeho krystalické formě. Dále jsou uvedeny příklady vhodných nastavovadel shora uvedených typů tvořených přirozenými nebo syntetickými formami jednoho z následujících minerálů nebo jejich kombinacemi. Těmito minerály jsou: afganit, andersonit, akroftin Y, beyerit, borkarit, burbankit, butschlit, maykrinit, karbocemait, karletonit, davyn, donnayit Y, fairchildit, ferrisurit, franzin, gaudefroyit, gaylussit, girvasit, Gregoryit, jouravskit, kamphaugit Y, kettnerit, kanneshit, lepersonnit Gd, liottit, mekelveyit Y, mikrosommit, mroseit, natrofairchildit, nyerereit, remondit Ce, sakrofanit, schrockingerit, shortit, surit, tunisit, tuskanit, tyrolit, višněvit, a zemkorite. Preferovanými minerály jsou nykrerit, fairchildit a shortit.

Povrchově aktivní látky s detergenčními účinky

Detergentní přípravky podle tohoto vynálezu s výhodou dále obsahují další povrchově aktivní látky. Je třeba mít na zřeteli, že systémy povrchově aktivních látek připravené způsobem podle tohoto vynálezu, mohou být používány v čisticí přípravcích jako takové, nebo v kombinaci s jinými povrchově aktivními látkami s detergenčními účinky. Obvykle obsahují hotové čisticí přípravky směsi povrchově aktivních látek, čímž se získá schopnost čistit větší množství nečistot a skvrn za nejrůznějších podmínek použití. Jednou z výhod povrchově aktivních látek s rozvětveným řetězcem podle tohoto vynálezu je snadná možnost jejich mísení s jinými známými povrchově aktivními látkami. Příklady takových dalších povrchově aktivních látek, které mohou být použity postupy podle tohoto vynálezu obvykle v koncentracích v rozmezí 1 až 55 % hmotn., jsou nenasycené sulfáty jako například oleylsulfát, $\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{18}$ alkylalkoxysulfáty („AExS“; zvláště EO 1–7 ethoxysulfáty), $\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{18}$ alkylalkoxykarboxyláty (zvláště EO 1–5 ethoxykarboxyláty), $\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{18}$ glycerolether sulfáty, $\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{18}$ alkyl polyglykosidy a jim odpovídající sulfatované polyglykosidy a $\text{C}_{12}\text{--}\text{C}_{18}$ α -sulfonované estery mastných kyselin. Mohou být rovněž použity neiontové povrchově aktivní látky jako například ethoxylovan $\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{18}$ alkoholy a alkylfenoly, EO (1–10). Je-li třeba, mohou být použity i jiné běžné povrchově aktivní látky, jako například $\text{C}_{12}\text{--}\text{C}_{18}$ betainy a sulfobetainy („sultainy“), $\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{18}$ aminoxidy a podobně. Dále mohou být použity $\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{18}$ N-alkyl-polyhydroxyamidy mastných kyselin. Typickým příkladem jsou $\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{18}$ N-methylglukamidy, viz WO 92/06154. Jinými povrchově aktivními látkami na bázi cukrů jsou N-alkoxypolyhydroxyamidy mastných kyselin, jako například $\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{18}$ N-(3-methoxypropyl)glukamid. Jako povrchově aktivní látky s nízkou pěnivostí mohou být použity N-propyl až N-hexyl $\text{C}_{12}\text{--}\text{C}_{18}$ glukamidy. Mohou být použita také běžná mýdla $\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{20}$. Je-li žádoucí vysoká pěnivost, mohou být použita $\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{16}$ mýdla s rozvětveným řetězcem.

V detergentních přípravcích podle tohoto vynálezu mohou být použity různé tyto povrchově aktivní látky, seznam těchto typických aniontových, neiontových, amfolytických a zwitteriontových povrchově aktivních látek je uveden v patentu US 3 664 961, autor Norris, vydaném 23. května 1972. Amfoterní povrchově aktivní látky jsou také podrobně popsány v druhém vydání publikace „Amphoteric Surfactants“, editor Lomax (Marcel Dekker, 1996).

Prací prášky podle tohoto vynálezu obvykle obsahují 0,1 až 35 % hmotn., s výhodou 0,5 až 15 % hmotn. těchto dalších povrchově aktivních látek. Dále jsou uvedeny příklady některých dalších těchto povrchově aktivních látek.

1) Aniontové povrchově aktivní látky

Příklady aniontových povrchově aktivních látek vhodných pro použití při postupech podle tohoto vynálezu a užívaných obvykle v koncentracích v rozmezí 0,1 až 50 % hmotn., jsou primární a rozvětvené $\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{20}$ alkylsulfáty („AS“), sekundární $\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{18}$ (2,3)-alkylsulfáty obecných vzorců $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x(\text{CHOSO}_3\text{--M}^+)\text{CH}_3$ a $\text{CH}_3(\text{C}_2)_y(\text{CHOSO}_3\text{M}^+)\text{CH}_2\text{CH}_3$, kde x a (y + 1) jsou celá čísla vyšší nebo rovná 7, s výhodou alespoň 9, a kde M je kation rozpustný ve vodě, zvláště sodný kation. V přípravcích mohou být obsaženy rovněž nenasycené sulfáty, jako například oleylsulfát, $\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{18}$ a sulfonované estery mastných kyselin, $\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{18}$ sulfatované alkylpolyglykosidy, $\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{18}$ alkylalkoxysulfáty („AExS“; zvláště EO 1–7 ethoxy sulfáty), a $\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{18}$ alkylalkoxykarboxyláty (zvláště EO 1–5 ethoxykarboxyláty). $\text{C}_{12}\text{--}\text{C}_{18}$ betainy a sulfobetainy („sultainy“), $\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{18}$ amin-

oxidy, a podobně. Mohou být také užita běžná mýdla C_{10} – C_{20} . Je-li požadován vysoký stupeň pěnivosti, mohou být použita C_{10} – C_{16} mýdla s rozvětveným řetězcem. Jiné běžné vhodné aniontové povrchově aktivní látky jsou uvedeny v příslušných příručkách.

- 5 Alkylalkoxysulfátové povrchově aktivní látky, vhodné pro použití při postupech podle tohoto vynálezu, jsou s výhodou vodorozpustné soli nebo kyseliny obecného vzorce $RO(A)_mSO_3M$, kde R je nesubstituovaný C_{10} – C_{24} alkyl nebo hydroxyalkylová skupina s C_{10} – C_{24} alkylovou složkou, s výhodou C_{12} – C_{18} alkyl nebo hydroxyalkyl, výhodněji C_{12} – C_{15} alkyl nebo hydroxyalkyl, A je ethoxy- nebo propoxyskupina, m je kladné číslo, obvykle číslo v rozmezí 0/5 až 6, výhodněji
10 v rozmezí 0,5 až 3, a M je H nebo kation, kterým může být například kation kovu (například, sodíku, draslíku, lithia, vápníku, hořčíku a podobně), amonný nebo substituovaný amonný kation. Při postupech podle tohoto vynálezu přicházejí v úvahu i alkylethoxylované sulfáty a alkylpropoxylované sulfáty. Příklady substituovaných alkylamoniových kationtů jsou kationty ethanol-, triethanol-, methyl-, dimethyl- a trimethylamoniový, kvartérní amonné kationty, jako například
15 tetramethylamoniový a dimethylpiperidiniový kationt a kationty odvozené od alkylaminů jako například od ethylaminu, diethylaminu, triethylaminu nebo od směsí těchto látek. Příklady povrchově aktivních látek jsou sulfát C_{12} – C_{15} alkylpolyethoxylátu (1.0) (C_{12} – $C_{15}E(1.0)M$), sulfát C_{12} – C_{15} alkylpolyethoxylátu (2.25) (C_{12} – $C_{15}E(2.25)M$), sulfát C_{12} – C_{15} alkylpolyethoxylátu (3.0) (C_{12} – $C_{15}E(3.0)M$), a sulfát C_{12} – C_{15} alkylpolyethoxylátu (4.0) (C_{12} – $C_{15}E(4.0)M$), kde M je
20 výhodně sodík nebo draslík.

Alkylsulfátovými povrchově aktivními látkami, vhodnými pro použití při postupech podle tohoto vynálezu, jsou s výhodou vodorozpustné soli nebo kyseliny obecného vzorce $ROSO_3M$ kde R je C_{10} – C_{24} uhlovodíkový zbytek, s výhodou alkyl nebo hydroxyalkyl s C_{10} – C_{18} alkylovou složkou, výhodněji C_{12} – C_{15} alkyl nebo hydroxyalkyl, a M je H nebo kation, například kation alkalického kovu, (například sodíku, draslíku, lithia), nebo amonný nebo alkylmoniový kation (například methyl-, dimethyl-, a trimethylamoniový kationt) a kvartérní amonný kationt jako například tetramethylamoniový, dimethylpiperidiniový nebo kvartérní amonný kationt odvozený z alkylaminu, jako například z ethylaminu, diethylaminu, triethylaminu, nebo směsí těchto látek a podobně.
30

Jinými vhodnými aniontovými povrchově aktivními látkami, které mohou být používány, jsou alkylesterové sulfonátové povrchově aktivní látky, včetně lineárních esterů C_8 – C_{20} karboxylových kyselin (tj. mastných kyselin), sulfonovaných plynným SO_3 způsobem popsáným v „Journal of American Oil Chemists Society“, sv. 52, str. 323 až 329 (1975). Vhodnými výchozími látkami
35 jsou přirozené látky obsahující vyšší alkyly, odvozené například z hovězího loje, palmového oleje a podobně.

Preferovanými alkylestersulfonátovými povrchově aktivními látkami, zvláště pro použití jako součásti pracích prášků, jsou alkylestersulfonátové povrchově aktivní látky strukturního vzorce:
40

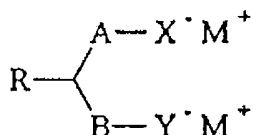


kde R^3 je C_8 – C_{20} uhlovodíkový zbytek, s výhodou alkyl, nebo kombinace alkylů, R^4 je C_1 – C_6 uhlovodíkový zbytek, s výhodou alkyl nebo kombinace alkylů a M je
45

kation, schopný vytvářet vodorozpustnou sůl příslušného alkylestersulfonátu. Vhodnými kationty jsou kationty kovů jako například sodíku, draslíku a lithia a substituované nebo nesubstituované amonné kationty, jako například kationty odvozené od monoethanolaminu, diethanolaminu a triethanolaminu. S výhodou je R^3 C_{10} – C_{16} alkyl, a R^4 je methyl, ethyl nebo izopropyl. Zvláště preferované jsou sulfonáty methylesterů kde R^3 je C_{10} – C_{16} alkyl.
50

Jako součásti pracích prášků podle tohoto vynálezu mohou být použity i jiné aniontové povrchově aktivní látky s detergenčními účinky. Mohou jimi být soli (včetně, například sodných, draselných, amonných a alkylamoniových kationtových solí jako například mono-, di- a tri-

- ethanolaminových solí) mýdel, C_8 – C_{22} primárních nebo sekundárních alkansulfonátů, C_8 – C_{24} olefinsulfonátů, sulfonovaných polykarboxylových kyselin připravených sulfonací pyrolyzovaných produktů citrátů kovů alkalických zemin, které jsou například popsány v britském patentu GB 1 082 179, C_8 – C_{24} alkylpolyglykoethersulfáty (obsahující až 10 molů ethylenoxidu), alkylglycerolsulfonáty, acylglycerolsulfonáty s vyššími acyly, oleoylglycerolsulfáty, alkylfenol-ethylenoxidethersulfáty, parafínsulfonáty, alkylfosfáty, isethionáty jako například acylisethionáty, N-acyltauráty, alkyljantarany a sulfojantarany, monoestery sulfojantaranů (zvláště nasycené a nenasycené C_{12} – C_{18} monoestery) a diestery sulfojantaranů (zvláště nasycené a nenasycené C_6 – C_{12} diestery), sulfáty alkylpolysacharidů jako například sulfáty alkylpolyglukosidů (neiontové nesulfatované sloučeniny jsou popsány dále), a alkylpolyethoxykarboxyláty jako například tyto látky obecného vzorce $RO(CH_2CH_2O)_k-CH_2COO-M^+$, kde R je C_8 – C_{22} alkyl, k je celé číslo 0 až 1,0, a M je kation vytvářející rozpustnou sůl. Vhodné jsou rovněž kyselé pryskyřice a hydrogenované kyselé pryskyřice, jako například rosin, hydrogenovaný rosin, a kyselé pryskyřice a hydrogenované kyselé pryskyřice, přítomné v tallovém oleji nebo získané z tallového oleje. Další příklady jsou popsány v publikaci "Surface Active Agents a Detergents" (sv. I a II, autoři Schwartz, Perry a Berch). Různé tyto povrchově aktivní látky jsou popsány v patentu US 3 929 678, autoři Laughlin a kol., vydaném 30. prosince 1975, od sloupce 23, ř. 58 do sloupce 29, ř. 23 (tento dokument je zde uveden jako odkaz).
- Jinými vhodnými aniontovými povrchově aktivními látkami jsou disulfáty. Preferované disulfátové povrchově aktivní látky mají vzorec



- kde R je alkyl, substituovaný alkyl, alkenyl, aryl, alkaryl, ether, ester, aminová nebo amidová skupina s délkou řetězce C_1 až C_{28} , s výhodou C_3 až C_{24} , nejvýhodněji C_8 až C_{20} , nebo vodík a skupiny B jsou nezávisle na sobě zvoleny z alkyly, substituovaného alkyly a alkenyly o délce řetězce C_1 až C_{28} , s výhodou C_1 až C_5 , nejvýhodněji C_1 nebo C_2 , nebo kovalentní vazba, a A a B jsou celkově tvořeny alespoň 2 atomy; A, B, a R obsahují celkově 4 až 31 atomů uhlíku; X a Y jsou aniontové skupiny zvolené ze sulfátu nebo sulfonátu, za předpokladu že alespoň jedna ze skupin X nebo Y je sulfátová skupina a M je kation s výhodou substituovaný nebo nesubstituovaný amonný ion, nebo kation alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin.

- Nejvíce preferovaná disulfátová povrchově aktivní látka má shora uvedený vzorec, kde R je alkylová skupina o délce řetězce C_{10} až C_{18} , a B jsou nezávisle na sobě C_1 nebo C_2 , obě skupiny X a Y jsou sulfátové skupiny, a M je draselný, amonný, nebo sodný ion. Viz patent US 5 958 858, firmy Procter & Gamble, číslo spisu 6162.

Pokud je v pracím prášku podle tohoto vynálezu povrchově aktivní látka obsažena, pohybuje se její obsah obvykle v mezích od 0,1 do 50 % hmotn., s výhodou od 1 do 40 % hmotn..

2) Neiontové povrchově aktivní látky

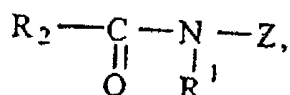
- Příklady neiontových povrchově aktivních látek, vhodných pro použití při postupech podle tohoto vynálezu obvykle v koncentraci od 0,1 až 50 % hmotn., jsou alkoxyalkoholy (AE), alkylfenoly, polyhydroxyderiváty amidů mastných kyselin (polyhydroxy fatty acid amides – PFAA), alkylpolyglykosidy (APG), C_{10} – C_{18} glycerolethery, a podobně.

- Přesněji vyjádřeno jsou neiontovými povrchově aktivními látkami, vhodnými pro použití při postupech podle tohoto vynálezu vhodné kondenzační produkty primárních a sekundárních alifatických alkoholů s 1 až 25 moly ethylenoxidu (AE). Alkylové řetězce alifatických alkoholů mohou být nerozvětvené nebo rozvětvené, primární nebo sekundární a běžně obsahují 8 až 22 atomů uhlíku. Preferovány jsou kondenzační produkty alkoholů s alkylovými skupinami 8 až 20

atomy uhlíku, výhodněji s 10 až 18 atomy uhlíku a s 1 až 10 moly, s výhodou se 2 až 7, nejvýhodněji se 2 až 5 moly ethylenoxidu na jeden mol alkoholu. Zvláště preferovanými neiontovými povrchově aktivními látkami tohoto typu jsou ethoxyláty C_9-C_{15} primárních alkoholů, obsahující 3 až 12 molů ethylenoxidu na jeden mol alkoholu, zvláště $C_{12}-C_{15}$ primární alkoholy, obsahující 5 až 10 molů ethylenoxidu na jednu molekulu alkoholu.

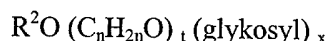
Příklady průmyslově vyráběných neiontových povrchově aktivních látek tohoto typu jsou: TergitolTM 15-S-9 (kondenzační produkt $C_{11}-C_{15}$ lineárních alkoholů s 9 moly ethylenoxidu) a TergitolTM 24-L-6 NMW (kondenzační produkt $C_{12}-C_{14}$ primárního alkoholu s 6 moly ethylenoxidu s úzkou distribucí molekulárních hmotností). Obě tyto látky jsou vyráběny firmou Union Carbide Corporation. NeodolTM 45-9 (kondenzační produkt $C_{14}-C_{15}$ lineárního alkoholu s 9 moly ethylenoxidu), NeodolTM 23-3 (kondenzační produkt $C_{12}-C_{15}$ lineárního alkoholu se 3 moly ethylenoxidu), NeodolTM 45-7 (kondenzační produkt $C_{14}-C_{15}$ lineárního alkoholu se 7 moly ethylenoxidu) a NeodolTM 45-5 (kondenzační produkt $C_{14}-C_{15}$ lineárního alkoholu s 5 moly ethylenoxidu), které jsou vyráběny Shell Chemical Company, KyroTM EOB (kondenzační produkt $C_{13}-C_{15}$ alkoholu s 9 moly ethylenoxidu), vyráběný firmou Procter & Gamble Company a Genapol LA 030 nebo 050 (kondenzační produkt $C_{12}-C_{14}$ alkoholu s 3 nebo 5 moly ethylenoxidu), vyráběný firmou Hoechst. Preferovanou hodnotou HLB u těchto AE neiontových povrchově aktivních látek je 8 až 17 a nejvíce preferovanou hodnotou HLB je 8-14. Mohou být rovněž použity kondenzáty s propylenoxidem a butylenoxidem.

Jiným typem preferovaných neiontových povrchově aktivních látek, vhodných pro použití při postupech podle tohoto vynálezu jsou polyhydroxyderiváty mastných kyselin amidové povrchově aktivní látky obecného vzorce.



kde R^1 je H nebo C_{1-4} uhlovodíkový zbytek, 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl nebo jejich směs, R^2 je C_{5-31} uhlovodíkový zbytek, a Z je polyhydroxyderivát nebo alkoxyderivát uhlovodíkového zbytku s lineárním uhlovodíkovým řetězcem s alespoň 3 hydroxyly, přímo spojený s řetězcem. S výhodou je R^1 methyl a R^2 nerozvětvený C_{11-15} alkylový nebo C_{15-17} alkylový nebo alkenylový řetězec jako například alkyl odvozený od mastné kyseliny kokosového oleje, a Z je skupina odvozená z redukujících cukrů jako například z glukózy, fruktózy, maltózy, nebo laktózy redukčními aminačními reakcemi. Typickými příklady takových látek jsou $C_{12}-C_{18}$ a $C_{12}-C_{14}$ N-methylglukamidy. Viz patenty US 5 194 639 a US 5 298 636. Mohou být použity rovněž N-alkoxypolyhydroxyamidy mastných kyselin, viz patent US 5 489 393. Neiontovými povrchově aktivními látkami vhodnými k použití při postupech podle tohoto vynálezu jsou alkylnpoly-sacharidy jako například tyto látky popsané v patentu US 4 565 647, autor Lenado, vydaném 21. ledna 1986. Tyto látky obsahují hydrofobní skupinu se 6 až 30 atomy uhlíku, s výhodou s 10 až 16 atomy uhlíku a polysacharidovou hydrofilní skupinu, například polyglykosid, obsahující 1,3 až 10, s výhodou 1,3 až 3, nejvýhodněji 1,3 až 2,7 sacharidových skupin. Může být použit jakýkoliv redukující sacharid obsahující 5 nebo 6 atomů uhlíku, například glukóza nebo galaktóza. Vazby mezi jednotlivými sacharidovými jednotkami mohou být například mezi jednou z poloh substituujiícího sacharidu a polohami 2-, 3-, 4-, a/nebo 6- na předchozí sacharidové jednotce.

Preferované alkylnpolyglykosidy mají obecný vzorec



kde substituent R^2 je zvolen ze skupiny sestávající z alkyly, alkylfenylu, hydroxyalkylu, hydroxyalkylfenylu a ze směsi těchto substituentů, přičemž alkylové skupiny mají 10 až 18, s výhodou 12 až 14 atomů uhlíku, n je 2 nebo 3, s výhodou 2, t je 0 až 10, s výhodou 0, a x je 1,3 až 10, s výhodou 1,3 až 3, nejvýhodněji až 1,3 až 2,7. Glykosyl je s výhodou odvozen z glukózy. Při přípravě těchto sloučenin se nejdříve připraví příslušný alkohol nebo alkylnpolyethoxyalkohol a ten se

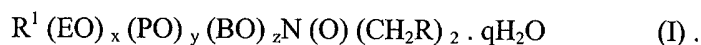
potom ponechá reagovat s glukózou nebo se zdrojem glukózy za vzniku glukosidu (vazba v poloze 1). Další glykosylové jednotky mohou být potom připojeny mezi v poloze 1 k polohám 2-, 3-, 4- a/nebo 6 předchozích glykosylových jednotek, s výhodou převážně v poloze 2. Sloučeniny tohoto typu a jejich použití jako detergentů je popsáno v evropských patentech EP 0 070 077, EP 0 075 996 a EP 0 094 118.

Vhodnými neiontovými povrchově aktivními látkami jsou rovněž kondenzáty polyethylenoxidu, polypropylenoxidu a polybutylenoxidu s alkyfenoly, přičemž kondenzáty s polyethylenoxidem jsou preferovány. Těmito látkami jsou mimo jiné kondenzační produkty alkyfenolů s nerozvětvenými nebo rozvětvenými alkylovými skupinami se 6 až 14 atomy uhlíku, s příslušným alkylenoxidem. V preferovaném provedení je ethylenoxid přítomen v množství rovném 2 až 25 molů, výhodněji 3 až 15 molů na jeden mol alkyfenolu. Průmyslově vyráběnými neiontovými povrchově aktivními látkami tohoto typu jsou IgepalTM CO-630, vyráběný firmou GAF Corporation; a přípravky TritonTM X-45, X-114, X-100 a X-102, které jsou všechny vyráběny firmou Rohm & Haas Company. Tyto povrchově aktivní látky jsou běžně nazývány alkyfenolalkoxyláty (například, alkyfenolethoxyláty).

Jako neiontové povrchově aktivní látky pro použití při postupech podle tohoto vynálezu jsou rovněž vhodné kondenzační produkty ethylenoxidu s hydrofobními bázemi připravovanými kondenzací propylenoxidu s propylenglykolem. Hydrofobní části těchto sloučenin mají s výhodou molekulovou hmotnost 1500 až 1800 a jsou nerozpustné ve vodě. Vazba polyoxyethylenových skupin na tuto hydrofobní část molekuly způsobuje zvýšení rozpustnosti ve vodě molekuly jako celku při zachování kapalného charakteru produktu až do bodu kdy obsah polyoxyethylenů činí 50 % hmotn. celkové hmotnosti kondenzačního produktu, což odpovídá kondenzaci s až 40 mol ethylenoxidu. Příklady sloučenin tohoto typu jsou některé tyto povrchově aktivní látky, vyráběné pod obchodním názvem PluronicTM firmou BASF.

Pro použití jako neiontová povrchově aktivní látka obsažená v systémech povrchově aktivních látek podle tohoto vynálezu jsou vhodné také kondenzační produkty ethylenoxidu s produktem reakce propylenoxidu s ethylendiaminu. Hydrofobními skupinami v těchto látkách jsou reakční produkty ethylendiaminu s přebytkem propylenoxidu, které mají běžně molekulovou hmotnost v rozmezí 2500 až 3000. Tyto hydrofobní skupiny se zkondenzují s ethylenoxidem v takovém poměru, že kondenzační produkt obsahuje 40 až 80 % hmotn. polyoxyethylenů a má molekulovou hmotnost 5000 až 11 000. Příklady tohoto typu neiontových povrchově aktivních látek jsou některé přípravky vyráběné pod obchodním názvem TetronicTM firmou BASF.

Preferovanými neiontovými povrchově aktivními látkami jsou rovněž aminoxidové povrchově aktivní látky. Přípravky podle tohoto vynálezu mohou obsahovat aminoxidy obecného vzorce I:



Je zřejmé, že vzorec (I) je vzorec molekuly, ve které se vyskytuje jedna skupina s dlouhým řetězcem $R^1(EO)_x(PO)_y(BO)_z$ a dvě krátké skupiny CH_2R . Skupina R je s výhodou vodík, methyl nebo CH_2OH . R^1 je obecně primární nebo rozvětvená uhlovodíková skupina, která může být nasycená nebo nenasycená, s výhodou je R^1 primární alkylová skupina. Je-li součet $x + y + z = 0$, je R^1 uhlovodíková skupina s řetězcem o délce 8 až 18 atomů uhlíku. Je-li hodnota součtu $x + y + z$ jiná než 0, R^1 může být poněkud delší, délka řetězce může v tomto případě být $C_{12}-C_{24}$. Uvedený obecný vzorec zahrnuje rovněž aminoxidy, pro které platí, že $x + y + z = 0$, $R^1 = C_8-C_{18}$, $R = H$ a $q = 0$ až 2, s výhodou 2. Příkladem těchto aminoxidů je $C_{10}-C_{14}$ alkyldimethylaminoxid, hexadecyldimethylaminoxid, oktadecylaminoxid a jejich hydráty, zvláště dihydráty popsané v patentech US 5 075 501 a US 5 071 594, které jsou zde uvedeny jako odkazy.

Součástí tohoto vynálezu jsou aminoxidy, pro které platí, že, hodnota součtu $x + y + z$ se liší od nuly, konkrétně, že hodnota tohoto součtu $x + y + z = 1$ až 10, R^1 je primární alkylová skupina obsahující 8 až 24 atomů uhlíku, s výhodou 12 až 16 atomů uhlíku. V těchto případech je hod-

nota součtu $y + z$ s výhodou 0 a x je s výhodou 1 až 6, výhodněji z 2 až 4. Zkratka EO znamená ethylenoxidovou skupinu, zkratka PO propylenoxidovou skupinu, zkratka BO představuje butylenoxidovou skupinu. Tyto aminosidy mohou být připraveny běžnými syntetickými postupy, například reakcí alkylethoxysulfátu s dimethylaminem a následující oxidací ethoxylovaného aminu peroxidem vodíku.

Pro použití při postupech podle tohoto vynálezu jsou vysoce preferovány roztoky aminosidu o normální teplotě. Aminosidy vhodné pro použití podle tohoto vynálezu jsou vyprávněny řadou výrobců, mimo jiné Akzo Chemie, Ethyl Corp., a Procter & Gamble. Další výrobci aminosidů jsou uvedeni v příručce, jejímž autorem je McCutcheon a v Kirk-Othmerově přehledném článku.

V některých preferovaných provedeních je však R vodík. Substituenty R mohou mít mírně vyšší molekulovou hmotnost než H. Konkrétně mohou být použita provedení kde R je CH_2OH , jako například v hexadecyl-bis-(2-hydroxyethyl)aminoxidu, alkyl-bis(hydroxyethyl)aminoxid s alkylly odvozenými od mastných kyselin hovězího loje, stearyl-bis-2-hydroxyethylaminoxid, oleyl-bis(2-hydroxyethyl)aminoxid a dihydrát dodecyldimethylaminoxidu.

Polymerní činidla usnadňující uvolňování nečistot

Přípravky podle tohoto vynálezu mohou obsahovat jednu nebo více polymerních činidel usnadňujících odstraňování nečistot. Polymerní činidla usnadňující odstraňování nečistot se vyznačují tím, že jejich molekuly mají jak hydrofilní segmenty, hydrofilizující povrch hydrofobních vláken, jako například polyesterových a nylonových vláken, tak hydrofobní segmenty, umožňující přichycení těchto látek k hydrofobním vláknům a jejich setrvání v tomto stavu po celou dobu pracovního cyklu, což znamená, že hydrofobní segmenty slouží k zakotvení segmentů hydrofilních. To umožňuje, že v pracovním procesu jsou skvrny, které před praním přišly do styku s těmito polymerními činidly usnadňujícími uvolňování nečistot, snadněji vyčištěny.

Jsou-li polymerní látky usnadňující odstraňování nečistot používány, je jejich koncentrace v přípravcích 0,01 až 10 s výhodou 0,1 až 5 % hmotn., výhodněji 0,2 až 3 % hmotn., vztaženo k celkové hmotnosti přípravku.

Dále je uveden seznam dokumentů, které jsou zde všechny uvedeny jako odkazy a ve kterých jsou popsány polymerní látky usnadňující uvolňování nečistot, které jsou vhodné pro použití při postupech podle tohoto vynálezu. Těmito dokumenty jsou patent US 5 691 298, autoři Gosselink a kol., vydaný 25. listopadu 1997, patent US 5 599 782, autoři Pan a kol., vydaný 4. února 1997, patent US 5 415 807, autoři Gosselink a kol., vydaný 16. května 1995, patent US 5 182 043, autoři Morrall a kol., vydaný 26. ledna 1993, patent US 4 956 447, autoři Gosselink a kol., vydaný 11. září 1990; patent US 4 976 879, autoři Maldonado a kol., vydaný 1. prosince 1990, patent US 4 968 451, autoři Scheibel a kol., vydaný 6. listopadu 1990, patent US 4 925 577, autoři Borchersen a kol., vydaný 15. května 1990, patent US 4 861 512, autor Gosselink, vydaný 29. srpna 1989, patent US 4 877 896, autoři Maldonado a kol., vydaný 31. října 1989, patent US 4 702 857, autoři Gosselink a kol., vydaný 27. října 1987, patent US 4 711 730, autoři Gosselink a kol., vydaný 8. prosince 1987, patent US 4 721 580, autor Gosselink, vydaný 26. ledna 1988, patent US 4 000 093, autoři Nicol a kol., vydaný 28. prosince 1976, patent US 3 959 230, autor Hayes, vydaný 25. května 1976, patent US 3 893 929, autor Basadur, vydaný 8. července 1975 a přihláška evropského patentu EP 0 219 048, zveřejněná 22. dubna 1987, autoři Kud a kol.

Dále jsou vhodná činidla usnadňující uvolňování nečistot popsána v patentu US 4 201 824, autoři Voilland a kol., v patentu US 4 240 918, autoři Lagasse a kol., v patentu US 4 525 524, autoři Tung a kol., v patentu US 4 579 681, autoři Ruppert a kol., v patentu US 4 220 918, v patentu US 4 787 989, v evropském patentu EP 279 134 A, uděleném v r. 1988 firmě Rhone-poulenc Chemie, v evropském patentu EP 457 205, uděleném v r. 1991 firmě BASF a v dokumentu DE 2 335 044, vydaném pro firmu Unilever N.V. v r. 1974, které jsou zde všechny uvedeny jako odkazy.

Látky odstraňující jílovité nečistoty a zabraňující jejich zpětnému usazování

Přípravky podle tohoto vynálezu mohou rovněž obsahovat vodorozpustné ethoxylované aminy, napomáhající odstranění jílovitých nečistot a zabraňující jejich obnovenému ukládání. Granulované detergent přípravky, jejichž složkami jsou tyto sloučeniny, obvykle obsahují 0,01 až 10,0 % hmotn. vodorozpustných ethoxylovaných aminů, kapalně detergent přípravky obvykle obsahují 0,01 až 5 % hmotn. těchto látek.

Nejvíce preferovanou látkou odstraňující jílovité nečistoty a zabraňující jejich zpětnému usazování je ethoxylovaný tetraethylenpentin. Příklady ethoxylovaných aminů jsou dále uvedeny v patentu US 4 597 898, autor VanderMeer, vydaném 1. července 1986. Jinou skupinou preferovaných látek odstraňujících jílovité nečistoty a zabraňujících jejich zpětnému usazování jsou kationtové sloučeniny, popsané v přihlášce evropského patentu EP 111 965, autoři Oh a Gosselin, zveřejněné 27. června 1984. Jinými látkami odstraňujícími jílovité nečistoty a zabraňujícími jejich zpětnému usazování, které mohou být použity, jsou polymery na bázi ethoxylovaných aminů popsané v přihlášce evropského patentu EP 111 984, autor Gosselin, zveřejněné 27. června 1984; zwitteriontové polymery popsané v přihlášce evropského patentu EP 112 592, autor Gosselin, zveřejněné 4. července 1984 a aminoxidy popsané v patentu US 4 548 744, autor Connor, vydaném 22. října 22, 1985. Při postupech podle tohoto vynálezu mohou být použity i jiné dosud známé látky odstraňující jílovité nečistoty a zabraňující jejich zpětnému usazování. Viz patent US 4 891 160, autor VanderMeer, vydaný 2. ledna 1990 a dokument WO 95/32272, zveřejněný 30. listopadu 1995. Jinými preferovanými látkami odstraňujícími jílovité nečistoty a zabraňujícími jejich zpětnému usazování jsou látky na bázi karboxymethylcelulózy (CMC). Tyto látky jsou v dosavadním stavu techniky dobře známy.

Polymerní dispergační činidla

Polymerní dispergační činidla mohou být v přípravky podle tohoto vynálezu s výhodou použity v koncentraci 0,1 až 7 % hmotn., zvláště v přítomnosti zeolitových nastavovadel a/nebo nastavovadel na bázi vrstvených křemičitanů. Vhodnými polymerními dispergačními činidly jsou polymerní polykarboxyláty a polyethylenglykoly, mohou však být použity jiné takové látky, známé z dosavadního stavu techniky. Předpokládá se, že polymerní dispergační činidla zvyšují celkovou účinnost nastavovadla, je-li používáno v kombinaci s jinými nastavovadly (včetně polykarboxylátů s nižší molekulovou hmotností), tím, že inhibují růst krystalů, podporují uvolňování nečistot ve formě částic a zabraňují zpětnému ukládání těchto nečistot.

Polymerní polykarboxylátové materiály mohou být připraveny polymerací nebo kopolymerací vhodných nenasyčených monomerů, s výhodou v jejich kyselé formě.

Nenasycenými monomerními kyselinami, které mohou být polymerizovány za vzniku vhodných polymerních polykarboxylátů jsou kyselina akrylová, kyselina maleinová, (nebo anhydrid kyseliny maleinové), kyselina fumarová, kyselina itakonová, akonitová kyselina, kyselina mesakonová, kyselina citrkonová a kyselina methylenmalonová. V těchto polykarboxylátech mohou být přítomny i monomerní jednotky neobsahující karboxyskupiny, jako jsou například vinylmethyletherové, styrenové a ethylenové monomerní jednotky, nepřesáhne-li obsah těchto monomerních jednotek 40 % hmotn..

Zvláště vhodnými polymerními polykarboxyláty mohou být deriváty akrylové kyseliny. Polymery na bázi kyseliny polyakrylové, které jsou vhodné pro použití při postupech podle tohoto vynálezu, jsou vodorozpustné soli zpolymerované kyseliny akrylové. Průměrná molekulová hmotnost takových polymerů v kyselé formě je s výhodou 2000 až 10 000, výhodněji 4000 až 7000 a nejvýhodněji 4000 až 5000. Vodorozpustné soli těchto polymerů kyseliny akrylové mohou být například soli alkalických kovů, amonné soli a alkylamoniové soli. Rozpustné polymery tohoto typu jsou známými materiály a jejich použití v detergentních přípravcích je popsáno například v patentu US 3 308 067, autor Diehl, vydaném 7. března 1967.

Kopolymery na bázi kyseliny akrylové a kyseliny maleinové mohou být rovněž používány jako preferované složky dispergačních činidel a činidel zabraňujících zpětnému ukládání nečistot. Takovými materiály jsou vodorozpustné soli kopolymerů kyseliny akrylové a kyseliny maleinové. Průměrná molekulová hmotnost takových kopolymerů v kyselé formě je s výhodou 2000 až 100 000, výhodněji 5000 až 75 000, nejvýhodněji 7000 až 65 000. Poměr akrylátových monomerních jednotek k maleátovým monomerním jednotkám v takových kopolymerech se obvykle pohybuje v oblasti od 30:1 do 1:1, výhodněji od 10:1 do 2:1. Vodorozpustnými solemi takových kopolymerů kyseliny akrylové s kyselinou maleinovou mohou být například soli alkalických kovů, amonné soli a alkylamoniové soli. Rozpustné kopolymery tohoto typu jsou známé materiály, které jsou popsány v přihlášce evropského patentu EP 066 915, zveřejněné 15. prosince 1982, jakož i v evropském patentu EP 193 360, zveřejněném 3. září 1986, ve kterém jsou rovněž popsány takové polymery obsahující hydroxypropylakryláty. Dalšími vhodnými dispergačními činidly jsou terpolymery kyselina maleinová/kyselina akrylová/vinylalkohol. Tyto látky jsou rovněž popsány v evropském patentu EP 193 360, kde je mimo jiné popsán terpolymer, kyselina akrylová/kyselina maleinová/vinylalkohol s hmotnostním poměrem monomerních složek 45/45/10.

Jiným polymerním materiálem, který může být použit je polyethylenglykol (PEG). PEG může působit jednak jako dispergační činidlo, jednak jako činidlo zvyšující účinnost odstraňování jílovitých nečistot a zabraňující opětovnému usazování nečistot. Typická molekulová hmotnost polymerů vhodných pro tyto účely je 500 až 100 000, s výhodou 1000 až 50 000, výhodněji 1500 až 10 000.

Mohou být rovněž použita polyaspartátová a polyglutamatová dispergační činidla, zvláště v kombinaci se zeolitovými nastavovadly. Dispergační činidla, jako například polyaspartát mají s výhodou průměrnou molekulovou hmotnost 10 000.

Zjasňovače barev

V koncentraci 0,01 až 1,2 % hmotn. mohou být v detergentních přípravcích podle tohoto vynálezu obsažena optická zjasňovadla, nebo jiné látky se schopností zjasňovat barvy nebo s bělicími účinky. Průmyslově vyráběná optická zjasňovadla, která mohou být vhodná pro použití při postupech podle tohoto vynálezu, mohou být zjasňovadla různých typů, mimo jiné se může jednat o deriváty stilbenů, pyrazolinu, kumarinu, karboxylové kyseliny, methincyaniny, dibenzothiofén-5,5-dioxid, azoly, 5- a 6-členné heterocykly a jiná další různá činidla. Příklady takových zjasňovadel jsou uvedeny publikací „The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents“, autor M. Zahradnik, John Wiley & Sons, New York 1982.

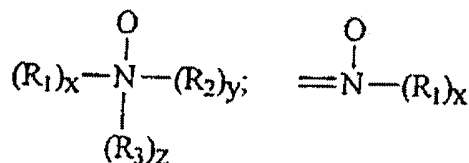
Příklady optických zjasňovadel, vhodných pro použití v přípravcích podle tohoto vynálezu, jsou uvedeny v patentu US 4 790 856, autor Wixon, vydaném 13. prosince 1988. Těmito zjasňovadly jsou mimo jiné zjasňovadla PHORWHITE, vyráběné firmou Verona. Jinými takovými zjasňovadly jsou mimo jiné: Tinopal UNPA, Tinopal CBS a Tinopal SBM, vyráběné firmou Ciba-Geigy; Artic White CC a Artic White CWD, 2-(4-styryl-fenyl)-2H-nafto-[1,2-d]-triazoly, 4,4'-bis-(1,2,3-triazol-2-yl)-stilbeny, 4,4'-bis(styryl)bisfenyly a aminokumariny. Příklady těchto zjasňovadel jsou 4-methyl-7-diethylaminokumarin, 1,2-bis(benzimidazol-2-yl)ethylen, 1,3-difenylpyrazoliny, 2,5-bis(benzoxazol-2-yl)thiofén; 2-styrylnafto[1,2-doxazol] a 2-(stilben-4-yl)2H-nafto[1,2-d]triazol. Viz též patent US 3 646 015, autor Hamilton, vydaný 29. února 1972.

Látky inhibující přenos barviv

Přípravky podle tohoto vynálezu mohou dále obsahovat jednu nebo více látek, které inhibují přenos barviv z jedné tkaniny na jinou během praní. Takové látky inhibující přenos barviv jsou mimo jiné polyvinylpyrrolidonové polymery, polyamin N-oxidy, kopolymery N-vinylpyrrolidonu a N-vinylimidazolu, manganaté soli ftalocyaninů, peroxidázy, a směsi těchto látek. Jsou-li tyto látky použity, tvoří obvykle 0,01 až 10 % hmotn. přípravku, s výhodou 0,01 až 5 % hmotn., výhodněji z 0,05 až 2 % hmotn. přípravku.

- Polyamin N-oxidy, které jsou s výhodou používány při postupech podle tohoto vynálezu, obsahují strukturální jednotky obecného vzorce R-NX, P kde P je polymerizovatelná jednotka, na kterou může být připojena skupina N-O, nebo může skupina N-O tvořit část polymerizovatelné jednotky, případně může být skupina N-vázána na obě tyto jednotky, A je jedna z těchto skupin: -NC(O)-, -C(O)O-, -S-, -O-, -N=, x je 0 nebo 1 a R je alifatická, ethoxylovaná alifatická, aromatická, heterocyklická nebo alicyklická skupina nebo jakákoliv kombinace těchto skupin, na kterou může být vázán dusík skupiny N-O, nebo je skupina N-O součástí shora uvedených skupin. Preferovanými polyamin-N-oxidy jsou látky, ve kterých skupina R je heterocyklická skupina jako například pyridin, pyrrol, imidazol, pyrrolidin, piperidin a deriváty těchto látek.

Skupina N-O má jeden z těchto obecných vzorců:



- kde R₁, R₂, R₃ jsou alifatické, aromatické, heterocyklické, nebo alicyklické skupiny nebo jejich kombinace, x, y a z jsou 0 nebo 1, a dusík skupiny N-O může být vázán na jakoukoliv dříve zmíněnou skupinu nebo může tvořit součást jakékoliv dříve zmíněné skupiny. Aminoxidová jednotka polyamin-N-oxidů má pK_a nižší než 10, s výhodou nižší než 7, výhodněji je pK_a této skupiny nižší než 6.
- Pokud je vznikající aminoxidový polymer vodorozpustný a má schopnost inhibovat přenos barviva, může být použit jakkoliv dlouhý hlavní polymerní řetězec. Příklady vhodných polymerních hlavních řetězců jsou vinylické polymery, polyalkyleny, polyester, polyethery, polyamidy, polyimidy, polyakryláty a směsi těchto látek. Těmito polymery mohou být statistické polymery nebo blokkopolymery, kde jedním monomerem je amin-N-oxid a jiným monomerem je N-oxid. V amin-N-oxidových polymerech je obvykle poměr aminu k amin-N-oxidu 10:1 až 1:1 000 000. Počet aminoxidových skupin, přítomných v polyaminoxidovém polymeru může být měněn vhodnou volbou podmínek kopolymerizace nebo stupně N-oxidace. Mohou být připravovány polyaminoxidy o téměř jakémkoliv stupni polymerizace. Obvykle se průměrná molekulová hmotnost pohybuje v rozmezí 500 až 1 000 000, více preferovány jsou průměrné molekulové hmotnosti v rozmezí 1000 až 500 000 a nejvíce preferovány jsou průměrné molekulové hmotnosti v rozmezí 5000 až 100 000. Tento typ polymerních látek bývá někdy označován zkratkou „PVNO“.

- Nejvíce preferovaným polyamin-N-oxidem, vhodným pro použití v detergentních přípravcích podle tohoto vynálezu, je poly(4-vinylpyridin-N-Oxid), s průměrnou molekulovou hmotností 50 000 a poměrem aminu k amin-N-oxidu 1:4.

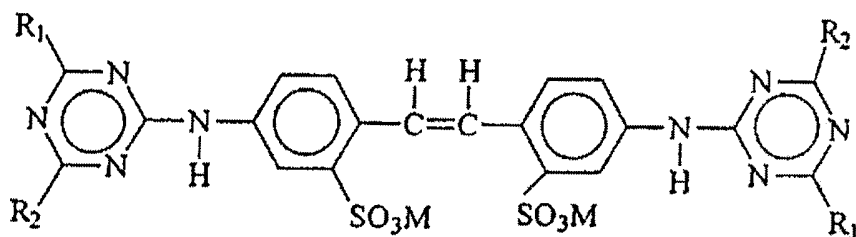
- Při postupech podle tohoto vynálezu mohou být rovněž použity kopolymery N-vinylpyrrolidonu s N-vinylimidazolem (označované jako „PVPVI“). S výhodou je průměrná molekulová hmotnost PVPVI 5000 až 1 000 000, výhodněji 5000 až 200 000, a nejvýhodněji 10 000 až 20 000. (Průměrná molekulová hmotnost je stanovována metodou rozptylu světla popsanou v publikaci Barth a kol., „Modern Methods of Polymer Characterization“, Chemical Analysis, sv. 113, která je zde uvedena jako odkaz.) V kopolymerech PVPVI je obvykle molární poměr N-vinylimidazolu k N-vinylpyrrolidonu v rozmezí od 1:1 do 0,2:1, výhodněji od 0,8:1 do 0,3:1, nejvýhodněji od 0,6:1 do 0,4:1. Tyto kopolymery mohou být buď lineární nebo rozvětvené.

- V přípravcích podle tohoto vynálezu může také být použit polyvinylpyrrolidon („PVP“) s průměrnou molekulovou hmotností 5000 až 400 000, s výhodou 5000 až 200 000, výhodněji 5000 až 50 000. Polyvinylpyrrolidony jsou polymery, které jsou odborníkům v oblasti detergentů dobře známy, viz například, evropský patent EP 262 897 a evropský patent EP 256 696, zde uvedené

jako odkazy. Přípravky obsahující PVP mohou také obsahovat polyethylenglykol („PEG“) s průměrnou molekulovou hmotností 500 až 100 000, s výhodou 1000 až 10 000. S výhodou je poměr PEG k PVP v pracích roztocích je 2:1 až 50:1, výhodněji 3:1 až 10:1.

- 5 Detergentní přípravky podle tohoto vynálezu mohou rovněž obsahovat 0,005 až 5 % hmotn. některého typu hydrofilních optických zjasňovačů, které mají také inhibiční účinky na přenos barviv. Jsou-li optická zjasňovadla použita, je jejich koncentrace s výhodou 0,01 až 1 % hmotn..

10 Hydrofilní optická zjasňovadla vhodná pro použití při postupech podle tohoto vynálezu mají tento obecný vzorec:



kde R₁ je aniliny, N-2-bis-hydroxyethyl nebo NH-hydroxyethyl, R₂ je N-2-bis-hydroxyethyl, N-2-hydroxyethyl-methylaminoskupina, morphiliny, chlor a aminoskupina a M je kation vytvářející sůl, jako například sodný nebo draselný kation.

15 Je-li ve shora uvedeném vzorci skupina R₁ aniliny, skupina R₂ N-2-bis-hydroxyethyl a M kation, jako například sodný kation, je zjasňovačem disodná sůl 4,4'-bis[(4-anilino-6-(N-2-bis-hydroxyethyl)-s-triazin-2-yl)amino]-2,2'-stilbendisulfonové kyseliny. Tento zjasňovač je vyráběn pod obchodním názvem Tinopal-UNPA-GX firmou Ciba-Geigy Corporation. Tinopal-UNPA-GX je preferovaným hydrofilním optickým zjasňovačem, které je vhodné pro použití v detergentních přípravcích podle tohoto vynálezu.

25 Je-li ve shora uvedeném vzorci R₁ aniliny, R₂ N-2-hydroxyethyl-N-2-methylaminoskupina a M je kation, jako například sodný kation, je příslušným zjasňovačem disodná sůl 4,4'-bis[(4-anilino-6-(N-2-hydroxyethyl-N-methylamino)-s-triazin-2-yl)amino]-2,2'-stilbendisulfonové kyseliny. Toto zjasňovadlo je, vyráběno pod obchodní značkou Tinopal SBM-GX firmou Ciba-Geigy Corporation.

30 Je-li ve shora uvedeném vzorci R₁ aniliny, R₂ je morphiliny a M je kation jako například sodný kation, je příslušným zjasňovačem sodná sůl kyseliny 4,4'-bis[(4-anilino-6-morphilino-s-triazin-2-yl)amino]-2,2'-stilbendisulfonové. Toto zjasňovadlo je vyráběno pod obchodní značkou Tinopal AMS-GX firmou Ciba Geigy Corporation.

35 Optická zjasňovadla, používaná při postupech podle tohoto vynálezu, jsou mimořádně účinnými inhibitory přenosu barviv, jsou-li používána v kombinaci s určitými dříve zmíněnými polymerními látkami, inhibujícími přenos barviv. Kombinace zmíněných polymerních látek (například, PVNO a/nebo PVPVI) s těmito optickými zjasňovačy (například s Tinopalem UNPA-GX, s Tinopalem SBM-GX a/nebo s Tinopal AMS-GX), poskytuje podstatně lepší inhibici přenosu barviv ve vodných pracích roztocích, než jsou-li tyto dvě složky detergentních přípravků používány osamoceně. Lze předpokládat, že zjasňovadla působí tímto způsobem, protože se vyznačují vysokou afinitou ke tkaninám namočeným v pracím roztoku a proto se relativně rychle adsorbují na tyto tkaniny. Stupeň adsorpce zjasňovačů na tkaniny v pracím roztoku může být definován parametrem nazývaným „koeficient odčerpání“. Koeficient odčerpání je obecně poměrem množství a) zjasňovačů adsorbovaného na tkanině k b) původní koncentraci zjasňovačů v prací lázni. Zjasňovadla s relativně vysokými koeficienty odčerpání jsou nejvhodnějšími látkami způsobujícími inhibici přenosu barviva pro použití při postupech podle tohoto vynálezu.

Mohou být samozřejmě použita i další běžná optická zjasňovadla, kterými se dosáhne běžného „zjasňovacího účinku“, spíše než inhibice přenosu barviv. Použití těchto látek je běžné a tyto látky jsou známými složkami detergentů.

5 Chelatační činidla

Součástí detergentního přípravku podle tohoto vynálezu může být rovněž jedno nebo více chelatačních činidel, reagujících se sloučeninami železa a manganu. Takovými chelatačními činidly mohou být látky zvolené ze skupiny sestávající z aminokarboxylátů, aminofosfonátů, polysubstituovaných aromatických chelatačních činidel a směsi těchto látek, které jsou popsány v dalším textu. Lze předpokládat, že účinek těchto látek spočívá v jejich mimořádné schopnosti odstraňovat ionty železa a manganu z pracích roztoků tvorbou rozpustných chelátů. Aminokarboxyláty vhodnými jako chelatační činidla jsou mimo jiné ethylendiaminotetracetáty, N-hydroxyethylendiaminotriacetáty, nitrilotriacetáty, ethylendiaminotetrapropionáty, triethylentetraaminoheptacetáty, diethylentriaminopentaacetáty a ethanoldiglyciny, jejich soli s kationty alkalických kovů, amonné soli, substituované amonné soli a směsi těchto látek.

Jsou-li v detergentních přípravcích povoleny alespoň nízké celkové koncentrace fosforu, je možno jako chelatační činidla, vhodná pro použití při postupech podle tohoto vynálezu použít rovněž aminofosfonáty, kterými jsou mimo jiné ethylendiaminotetrakis(methylenfosfonáty) jako například přípravek DEQUEST. Preferované aminofosfonáty neobsahují alkylové nebo alkenylové skupiny s více než 6 atomy uhlíku.

Pro použití v přípravcích podle tohoto vynálezu jsou rovněž vhodná polysubstituovaná aromatická chelatační činidla, viz patent US 3 812 044, autoři Connor a kol., vydaný 21. května 1974. Preferovanými sloučeninami tohoto typu v kyselé formě jsou dihydroxydisulfobenzeny jako například 1,2-dihydroxy-3,5-disulfobenzen.

Preferovaným biodegradovatelným chelatačním činidlem pro použití v přípravcích podle tohoto vynálezu je ethylendiaminodijantarán (ethylenediamine disuccinate – EDDS), zvláště [S,S] izomer této látky popsáný v patentu US 4 704 233, autoři Hartman a Perkins, vydaném 3. listopadu 1987.

Přípravky podle tohoto vynálezu mohou také obsahovat soli vodorozpustné kyseliny methylglycindioktové (methyl glycine diacetic acid, MGDA) nebo její kyselou formu. Tato látka může být použita buď jako chelatační činidlo nebo jako další nastavovadlo, například v kombinaci s nerozpustnými nastavovadly jako například se zeolity, vrstvenými křemičitany apodobně.

Jsou-li v přípravcích podle tohoto vynálezu chelatační činidla použita, je jejich obsah 0,1 až 15 % hmotn. detergentního přípravku podle tohoto vynálezu. Výhodněji je jejich obsah 0,1 až 3,0 % hmotn..

40 Látky potlačující pění

Součástí přípravků podle tohoto vynálezu mohou být látky snižující nebo potlačující pění. Potlačení vzniku pěny může být zvláště důležité u takzvaných „čisticích procesů s vysokou koncentrací čisticí látky“, popsáných v patentech US 4 489 455 a 4 489 574 a u automatických praček evropského typu s předním plněním.

Jako látky potlačující pění může být použita celá řada materiálů a látky potlačující pění jsou obšírně popsány v dokumentech zachycujících dosavadní stav techniky, viz například, Kirk-Othmer, Encyklopedia of Chemical Technology, třetí vydání, sv. 7, str. 430 až 447 (John Wiley & Sons, 1979). Typem látek potlačujících pění, který zaslouží zvláštní pozornost, jsou vyšší karboxykyseliny a jejich rozpustné soli, popsané v patentu US 2 954 347, autor Wayne, vydaném 27. září 1960. Vyšší karboxykyseliny a jejich soli, používané jako látky potlačující pění mají obvykle uhlovodíkový řetězec s 10 až 24 atomy uhlíku, s výhodou se 12 až 18 atomy

uhlíku. Vhodnými solemi jsou soli alkalických kovů, jako například sodné, draselné a lithné soli, a amonné a alkanolamoniové soli.

5 Detergentní přípravky podle tohoto vynálezu mohou také obsahovat látky potlačující pění, kterými jsou například uhlovodíky s vysokou molekulovou hmotností jako například uhlovodíky, které jsou součástí parafinů, estery mastných kyselin (například triglyceridy mastných kyselin), estery mastných kyselin s jednosytnými alkoholy, alifatické ketony $C_{18}-C_{40}$ (například, stearon), a podobně. Jinými látkami potlačujícími pění jsou alkylované aminotriaziny jako například tri- až hexaalkylmelaminy nebo di- až tetra-alkyldiaminchlorotriaziny vznikající jako produkty reakce kyanurchloridu se dvěma nebo třemi moly primárního nebo sekundárního aminu obsahující 1 až 24 atomy uhlíku, propylenoxid, a monostearylfosforečnany jako například ester stearylalkoholu a kyseliny fosforečné soli alkalických kovů (například, K, Na, a Li) s monostearylestery kyseliny fosforečné a estery kyseliny fosforečné. Uhlovodíky, jako například parafinické uhlovodíky a jejich halogenderiváty mohou být používány v kapalně formě. Kapalně uhlovodíky jsou kapalinami při teplotě místnosti a atmosférickém tlaku a mají bod tání v teplotním intervalu - 40 °C až 50 °C, a bod varu minimálně, 110 °C (při atmosférickém tlaku). Je rovněž možno používat vodovité uhlovodíky, s výhodou tyto uhlovodíky s bodem tání nižším než 100 °C. Uhlovodíky jsou preferovaným typem látek potlačujících pění používaných pro detergent přípravky. Uhlovodíkové látky potlačující pění jsou popsány například, v patentu US 4 265 779, autoři Gandolfo a kol., vydaném 5. května 1981. Těmito uhlovodíky mohou být alifatické, alicyklické, aromatické a heterocyklické nasycené nebo nenasycené uhlovodíky s 12 až 70 atomy uhlíku. Termín „parafín“, používaný v tomto dokumentu pro látky potlačující pění, se rovněž vztahuje na směsi pravých parafinů a cyklických uhlovodíků.

25 Jiným preferovaným typem látek potlačujících pění, které nejsou povrchově aktivními látkami jsou křemíkaté látky potlačující pění. Tento typ látek zahrnuje polyorganosiloxanové oleje, jako například polydimethylsiloxany, disperze nebo emulze polyorganosiloxanových olejů nebo pryskyřic a kombinace polyorganosiloxanů s práškovitým oxidem křemičitým, ve kterých je polyorganosiloxan chemicky sorbován nebo nataven na oxidu křemičitém. Křemíkaté látky 30 potlačující pění jsou v dosavadním stavu techniky dobře známy a jsou popsány například v patentu US 4 265 779, autoři Gandolfo a kol., vydaném 5. května 1981 a v přihlášce evropského patentu EP 354 016 9, autor by Starch, M.S., zveřejněné 7. února 1990.

35 Jiné křemíkaté látky potlačující pění jsou uvedeny v patentu US 3 455 839, který se vztahuje k přípravku pro odpěňování a způsobům odpěňování vodných roztoků za použití malých množství polydimethylsiloxanových kapalin.

40 Směsi křemíku silanového oxidu křemičitého jsou například popsány v německé patentové přihlášce DOS 2 124 526. Křemíkaté odpěňovače a látky potlačující pění pro granulované detergent přípravky jsou uvedeny v patentu US 3 933 672, autoři Bartolotta a kol., a v patentu US 4 652 392, autoři Baginski a kol., vydaném 24. března 1987.

Příkladem křemíkaté látky potlačující pění, vhodné pro postupy podle tohoto vynálezu, je látka potlačující pění sestávající z:

- 45 (i) polydimethylsiloxanové kapaliny s viskozitou $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ až $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ při 25 °C;
- (ii) 5 až 50 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů (i) siloxanové pryskyřice sestávající z jednotek $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ a z jednotky SiO_2 , přičemž poměr jednotek $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ k jednotkám SiO_2 se pohybuje v rozmezí od 0,6:1 do 1,2:1, a
- (iii) z 1 až 20 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů pevného silikagelu.

50 Jsou-li při postupech podle tohoto vynálezu používány křemíkaté látky potlačující pění, jsou rozpouštědlem kontinuální ethylenglykoly nebo kopolymery ethylenglykolu s propylenglykolem

nebo směsi těchto látek (preferovány), nebo polypropylenglykol. Základní křemíkaté látky potlačující pěnění jsou rozvětvené/zesítěné, s výhodou nelineární.

Pro ilustraci této záležitosti dále uvádíme, že typické kapalné přípravky pro praní textilií obsahující látky potlačující pěnění obsahují 0,001 až 1, s výhodou 0,01 až 0,7, nejvýhodněji z 0,05 až 0,5 % hmotn. zmíněné křemíkaté látky potlačující pěnění, která sestává 1) z nevodné emulze základního odpěňovadla, která je směsí (a) polyorganosiloxanu, (b) pryskyřičného siloxanu nebo látky, která je prekurzorem silikonové pryskyřice, (c) jemně práškovitého plniva, a (d) katalyzátoru, který katalyzuje vzájemnou reakci složek (a), (b) a (c) za vzniku silanolátů; 2) z alespoň jedné neiontové křemíkaté povrchově aktivní látky a 3) z polyethylenglykolu nebo kopolymeru ethylenglykolu s propylenglykolem s rozpustností ve vodě při teplotě místnosti vyšší než 2 % hmotn., a která neobsahuje polypropylenglykol. Podobné koncentrace mohou být používány v granulovaných přípravcích, gelech a podobně. Viz též patenty US 4 978 471, autor Starch, vydaný 18. prosince 1990, a US 4 983 316, autor Starch, vydaný 8. ledna 1991, dále patent US 5 288 431, autoři Huber a kol., vydaný 22. února 1994, a patenty US 4 639 489 a US 4 749 740, autoři Aizawa a kol. od sloupce 1, ř. 46 do sloupce 4, ř. 35.

Křemíkaté látky potlačující pěnění podle tohoto vynálezu s výhodou obsahují polyethylenglykol a kopolymer ethylenglykolu s propylenglykolem s průměrnou molekulovou hmotností nižší než 1000, s výhodou s průměrnou molekulovou hmotností v rozmezí 100 až 800. Polyethylenglykol a kopolymery ethylenglykolu s propylenglykolem vhodné pro použití při postupech podle tohoto vynálezu mají rozpustnost ve vodě při teplotě místnosti vyšší než 2 % hmotn., s výhodou vyšší než 5 % hmotn..

Preferovaným rozpouštědlem je polyethylenglykol s průměrnou molekulovou hmotností nižší než 1000, výhodněji s průměrnou molekulovou hmotností v rozmezí 100 až 800, nejvýhodněji s průměrnou molekulovou hmotností v rozmezí 200 až 400, a kopolymer polyethylenglykolu s propylenglykolem, s výhodou PPG 200/PEG 300. Preferován je hmotnostní poměr polyethylenglykolu ke kopolymeru ethylenglykolu s propylenglykolem v rozmezí od 1:1 do 1:10, nejvýhodněji v rozmezí od 1:3 do 1:6.

Preferované křemíkaté látky potlačující pěnění, vhodné pro použití při postupech podle tohoto vynálezu, neobsahují polypropylenglykol, zvláště polypropylenglykol o molekulové hmotnosti 4000. Rovněž je výhodné pokud neobsahují blokkopolymery ethylenoxidu s propylenoxidem jako PLURONIC L101.

Jinými látkami potlačujícími pěnění, vhodnými pro použití při postupech podle tohoto vynálezu, jsou sekundární alkoholy (například, 2-alkylalkanol) a směsi těchto alkoholů se silikonovými oleji, jako například silikonové oleje popsané v patentech US 4 798 679, US 4 075 118 a v evropském patentu EP 150 872. Těmito sekundárními alkoholy jsou C_6 – C_{16} alkylalkoholy s hlavními řetězci C_1 – C_{16} . Preferovaným alkoholem je 2-butyloktanol, který je vyráběn firmou Condea pod obchodní značkou ISO FOL 12. Směsi sekundárních alkoholů jsou vyráběny pod obchodní značkou ISALCHEM 123 firmou Enichem. Směsné látky potlačující pěnění obvykle obsahují směsi alkoholu se silikony ve hmotnostním poměru 1:5 až 5:1.

U detergentních přípravků určených pro používání v automatických pračkách nesmí docházet k tvorbě pěny do té míry, aby vytékala z pračky. Jsou-li používány látky potlačující pěnění, jsou s výhodou přítomny v „množství potlačujícím pěnění“. „Množstvím potlačujícím pěnění“ se rozumí, že osoba určující složení přípravku může zvolit takové množství látky potlačující pěnění, aby byl získán mírně pěnicí prášek pro praní v automatických pračkách.

Přípravky podle tohoto vynálezu obvykle obsahují 0 až 10 % hmotn. látky potlačující pěnění. Pokud jsou jako látky potlačující pěnění používány monokarboxylové mastné kyseliny a jejich soli, jsou tyto látky obvykle přítomny v množství do 5 % hmotn., vztaženo na hmotnost detergentního přípravku. S výhodou se používá jako látky potlačující pěnění 0,5 až 3 % hmotn. vyšší-

ho monokarboxylátu. Křemíkaté látky potlačující pění jsou obvykle používány v koncentracích do 2,0 % hmotn. vztaženo na hmotnost detergentního přípravku, mohou však být použity i vyšší koncentrace. Tento horní limit je praktické povahy a je určován převážně nutností udržovat co nejnižší náklady a při nízkých koncentracích dosáhnout účinného potlačení pění. S výhodou jsou používány koncentrace v rozmezí 0,01 až 1 % hmotn. křemíkaté látky potlačující pění, výhodněji jsou tyto koncentrace 0,25 až 0,5 % hmotn.. Tyto hmotnostní koncentrace zahrnují i oxid křemičitý případně používaný v kombinaci s polyorganosiloxanem, jakož i jakékoliv další použité pomocné materiály. Monostearylfosforečnanové látky potlačující pění jsou obecně používány v koncentracích od 0,1 do 2 % hmotn. vztaženo k celkové hmotnosti přípravku. Uhlovodíkové látky potlačující pění jsou obvykle používány v koncentracích od 0,01 do 5,0 % hmotn., mohou však být použity i vyšší koncentrace. Alkoholy potlačující pění jsou obvykle používány v koncentracích od 0,2 do 3 % hmotn., vztaženo k celkové hmotnosti přípravku.

Alkoxylované polykarboxyláty

Alkoxylované polykarboxyláty, jako například tyto látky připravené z polyakrylátů, jsou vhodné pro použití při postupech podle tohoto vynálezu pro zvýšení účinnosti při odstraňování tuků. Tyto látky jsou popsány v dokumentech WO 91/08281 a WO 90/01815 na str. 4 a na následujících stranách. Chemicky jsou tyto látky polyakryláty s jedním postranním ethoxyřetězcem na každých 7 až 8 akrylátových jednotek. Postranní řetězce mají obecný vzorec $-(CH_2CH_2O)_m(CH_2)_nCH_3$, kde m je 2 až 3 a n je 6 až 12. Postranní řetězce jsou připojeny esterovou vazbou k polyakrylátovému "hlavnímu řetězci, čímž vzniká „hřebenovitá“ polymerní struktura. Molekulové hmotnosti mohou být značně odlišné, obvykle se však pohybují v rozmezí od 2000 do 50 000. Tyto alkoxylované polykarboxyláty mohou být v přípravcích podle tohoto vynálezu obsaženy v koncentracích 0,05 až 10 % hmotn., vztaženo k celkové hmotnosti přípravku.

Změkčovadla tkanin

Mohou být použita různá změkčovadla tkanin používaná při praní, zvláště jemně rozemleté smektitové jíly podle patentu US 4 062 647, autoři Storm a Nirschl, vydaného 13. prosince 1977, jakož i jiné změkčující jíly, známé z dosavadního stavu techniky, obvykle v koncentracích 0,5 až 10 % hmotn.. Tím se dosáhne zároveň s vyčištěním tkaniny i jejího změkčení. Jílová změkčovadla mohou být použita v kombinaci s aminy a kationtovými změkčovadly, jak je popsáno například v patentu US 4 375 416, autoři Crisp a kol., vydaném 1. března 1983 a v patentu US 4 291 071, autoři Harris a kol. vydaném 22. září 1981.

Parfémy

Parfémy a parfémové složky, vhodné pro použití v přípravcích podle tohoto vynálezu mohou být nejrůznější přírodní a syntetické látky včetně aldehydů, ketonů, esterů a podobně. Dále se může jednat o různé přirozené extrakty a esence, které mohou být složitými směsmi různých složek jako například pomerančové a citronové silice, růžového oleje levandulové silice, muškátové silice, silice z pačule, balzámové esence, santálové silice, borovicové silice, cedrového oleje podobně. Parfémy mohou obsahovat mimořádně složité směsi takových složek. Parfémy obvykle tvoří 0,01 až 2 % hmotn. detergentních přípravků podle tohoto vynálezu, a jednotlivé parfémové složky tvoří 0,0001 až 90 % hmotn. parfému.

Příklady parfémových složek vhodných pro použití při postupech podle tohoto vynálezu jsou: 7-acetyl-1,2,3,4,5,6,7,8-oktahydro-1,1,6,7-tetramethylnaftalen, methylionon, γ -methylionon, methylcedrylon, methyl-dihydrojasmonát, methyl-1,6,10-trimethyl-3,5,9-cyklo-dodekatrien-1-yl-keton, 7-acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetralín, 4-acetyl-6-terc.-butyl-1,1-dimethylindan, p-hydroxyfenylbutanon, benzofenon, methyl- β -naftyl keton, 6-acetyl-1,1,2,3,3,5-hexamethylindan, 5-acetyl-3-izopropyl-1,1,2,6-tetramethylindan, 1-dodekanal, 4-(4-hydroxy-4-methylpentyl)-3-cyklohexen-1-karboxaldehyd, 7-hydroxy-3,7-dimethyloktanal, 10-undecen-1-al, izo-hexenyl-cyklohexylkarboxaldehyd, formyltricyklo-dekan, kondenzační produkty hydroxycitronellalu s methylantranilátem, kondenzační produkty hydroxycitronellalu s indolem, konden-

- zační produkty fenylacetaldehydu s indolem, 2-methyl-3-(p-terc.-butylfenyl)propionaldehyd, ethylvanilin, heliotropin, hexylderivát skořicového aldehydu, amylderivát skořicového aldehydu, 2-methyl-2-(p-izo-propylfenyl)-propionaldehyd, kumarin, γ -dekalakton; cyklopentadekanolid, lakton kyseliny 16-hydroxy-9-hexadecenové, 1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl-
- 5 cyklopenta- γ -2-benzopyran, methyléter β -naftolu, ambroxan, dodekahydro-3a,6,6,9a-tetramethylnafto[2,1b]furan, cedrol, 5-(2,2,3-trimethylcyklopent-3-enyl)-3-methylpentan-2-ol, 2-ethyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyklopenten-1-yl)-2-buten-1-ol, karyofylén, tricyklodecenylpropionát, tricyklodecenylacetát, benzylsalicylát, cedrylacetát a p-(terc.-butyl)-cyklohexylacetát.
- 10 Zvláště preferovanými parfémovými látkami jsou ty parfémové látky, které způsobují značné zlepšení vůně konečného přípravku obsahujícího celulázy. Těmito parfémy jsou mimo jiné: hexylderivát skořicového aldehydu; 2-methyl-3(para-terc.-butylfenyl)propionaldehyd, 7-acetyl-1,2,3,4,5,6,7,8-oktahydro-1,1,6,7-tetramethylnaftalen, benzylsalicylát, 7-acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetralin, p-terc.-butylcyklohexylacetát, methyl Dihydrojasmonát; methyléter
- 15 β -naftolu, methyl-naftylketon; 2-methyl-2-(p-izo-propylfenyl)propionaldehyd, 1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl-cyklopenta- γ -2-benzopyran, dodekahydro-3a,6,6,9a-tetramethylnafto[2,1b]furan; anisaldehyd, kumarin, cedrol, vanilin, cyklopentadekanolid, tricyklodecenylacetát a tricyklodecenylpropionát.
- 20 Jinými parfémovými materiály jsou éterické oleje, pryskyřičné materiály a pryskyřice z různých zdrojů, včetně perského balzámu, kadidla, balzámu z ambroní, labdanové pryskyřice, muškátového oleje, kasiového oleje, benzoinové pryskyřice, koriandru a lavandinu. Dalšími vonnými chemickými látkami jsou fenylethylalkohol, terpineol, linalool, linalylacetát, geraniol, nerol, 2-(1,1-dimethylethyl)-cyklohexanolacetát, benzolacetát a eugenol. Součástí parfémů mohou být
- 25 nosiče, jako například diethylftalát.

Jiné složky

- Přípravky podle tohoto vynálezu mohou obsahovat velká množství jiných složek, které jsou vhodnými složkami detergentních přípravků, včetně dalších aktivních složek, nosičů, hydrotrop-
- 30 ních látek, látek usnadňujících zpracování, barviv nebo pigmentů, rozpouštědel jako složek kapalných přípravků, pevných plniv jako složek přípravků ve formě kostek a podobně. Je-li požadována vysoká pěnivost, mohou být přidávány látky zvyšující pěnivost jako například C_{10} - C_{16} alkanolamidy v koncentracích 1 až 10 % hmotn. C_{10} - C_{14} monoethanolamidy a diethanol-
- 35 amidy jsou typické příklady takových látek podporujících pění. Výhodné je rovněž použití těchto látek podporujících pění v kombinaci s dříve uvedenými vysoce pěnivými povrchově aktivními látkami, jako například s aminosy, betainy a sultaminy. Je-li třeba, mohou být pro další zvýšení pěnivosti a účinnosti při odstraňování tuků přidány vodorozpustné hořečnaté a/nebo vápenaté soli jako například MgC_{12} , $MgSO_4$, CaC_{12} , $CaSO_4$ a podobně v koncentracích 0,1 % hmotn. až 2 % hmotn..

- 40 Různé deteršivní složky používané v přípravcích podle tohoto vynálezu mohou být dále stabilizovány absorpcí dříve zmíněných složek na porézní hydrofobní substrát, a následujícím potažením zmíněného substrátu hydrofobním povlakem. S výhodou se deteršivní složka smísí s povrchově aktivní látkou před její absorpcí na porézní substrát. Deteršivní složka se při použití
- 45 uvolňuje ze substrátu do vodného pracího roztoku, kde působí žadáním deteršivním způsobem.

- Pro podrobnější ilustraci této techniky slouží příklad, při kterém se porézní hydrofobní oxid křemičitý (obchodní známka SIPERNAT D10, DeGussa) smísí s roztokem proteolytického enzymu obsahujícím 3 až 5 % hmotn. C_{13-15} neiontové povrchově aktivní látky na bázi ethoxylovaného
- 50 alkoholu (EO 7). Obvykle je hmotnost enzymu a povrchově aktivní látky rovna 2,5-násobku hmotnosti oxidu křemičitého. Výsledná práškovitá látka se za míchání disperguje v silikonovém oleji (mohou být použity silikonové oleje o různých viskozitách v rozmezí 500 až 12 500). Výsledná disperze silikonového oleje je emulgována nebo jiným způsobem přidána do kontinuální fáze konečného detergentu. Tímto způsobem mohou být různé složky, jako například dříve

zmíněné enzymy, bělicí přípravky, aktivátory bělení, bělicí činidla, katalyzátory, fotoaktivátory, barviva, fluorescenční látky, látky používané pro úpravu tkanin a hydrolyzovatelné povrchově aktivní látky „chráněny“ při jejich použití v různých detergitech, včetně kapalných pracích přípravků na praní textilií.

5

Kapalné detergentní přípravky mohou jako nosiče obsahovat vodu a jiná rozpouštědla. Vhodné jsou nízkomolekulární primární nebo sekundární alkoholy, například methanol, ethanol, propanol a izopropanol pro solubilizaci povrchově aktivních látek jsou preferovány jednosytné alkoholy, mohou však být použity i polyoly, jako například tyto látky s 2 až 6 atomy uhlíku a s 2 až 6 hydroxy-skupinami (například, 1,3-propandiol, ethylenglykol, glycerol, a 1,2-propandiol). Přípravky mohou obsahovat 5 až 90 %, obvykle 10 až 50 % takových nosičů.

10

Složení detergentních přípravků podle tohoto vynálezu je s výhodou voleno tak, že během jejich použití při čisticích procesech prováděných s vodnými roztoky je pH pracovního roztoku 6,5 až 11, s výhodou 7,5 až 10,5. Kapalné přípravky mají s výhodou pH v rozmezí 6/8 až 9,0. pH prášků na praní je obvykle 9 až 11. Úprava pH na hodnoty, které jsou doporučeny pro užití těchto přípravků se provádí pomocí pufrů, alkálií, kyselin a podobně, a její provádění je odborníkům v dané oblasti dobře známo.

15

20 Forma přípravků

Přípravky podle tohoto vynálezu mohou mít různé fyzikální formy, tyto přípravky mohou mít formu granulí, tablet, kostek nebo mohou být kapalné. Přípravky existují zejména jako tzv. koncentrované granulované detergentní přípravky, které jsou vhodné pro dávkování do bubnu pračky se znečištěnou tkaninou pomocí zařízení, které je součástí této pračky.

25

Průměrná velikost částecek granulovaných přípravků podle tohoto vynálezu je s výhodou taková, že maximálně 5 % hmotn. těchto částecek má průměr vyšší než 1,7 mm a maximálně 5 % hmotn. těchto částecek má průměr nižší než 0,15 mm.

30

Slovní spojení „průměrná velikost částecek“, jak je používáno v tomto dokumentu, se vypočte na základě rozdělení vzorku na určitý počet frakcí (obvykle na 5 frakcí) síťováním pomocí sady Tylerových sít. Hmotnost takto získaných frakcí se vynese proti velikosti otvorů v jednotlivých sítích. Za průměrnou velikost částecky se považuje velikost otvorů takového síta, kterým projde 50 % hmotn. vzorku.

35

Sypná hmotnost granulovaných detergentních přípravků podle tohoto vynálezu je obvykle vyšší nebo rovna 600 g/l, výhodněji 650 g/l až 1 200 g/l. Sypná hmotnost je obvykle měřena pomocí jednoduchého zařízení s nálevkou a nádobkou sestávajícího z kónické nálevky, která je pevně připevněna na základně a je opatřena na spodním konci membránovým ventilem, umožňujícím vyprázdnění obsahu nálevky do sousedě válcovité nádoby, nacházející se pod touto nálevkou. Tato nálevka je 130 mm vysoká a má vnitřní průměry na horním konci 130 mm a na dolním konci 40 mm. Je připevněna tak, že její spodní konec je 140 mm nad horní částí základny. Celková výška nádoby je 90 mm, její vnitřní výška je 87 mm a její vnitřní průměr je 84 mm. Její jmenovitý objem je 500 ml.

40

Měření se provádějí tak, že se nálevka naplní práškovitou látkou, membránový ventil se otevře a práškovitá látka se vysypává do nádoby až ji naplní přes horní okraj. Naplněná nádoba se vyjme z rámu a přebytek práškovité látky se odstraní tak, že se rovným předmětem, například nožem, přejeде přes horní hranu naplněné nádoby. Naplněná nádoba se potom zváží, takto získaná hodnota hmotnosti práškovité látky se vynásobí dvěma a takto se získá sypná hmotnost v g/l. Měření se může v případě potřeby opakovat.

50

Aglomerované částecky systému povrchově aktivních látek

- Systém povrchově aktivních látek podle tohoto vynálezu je s výhodou přítomen v granulovaných přípravcích ve formě aglomerovaných částec, které mohou mít formu plátků, nudlí nebo pásků, které však mají s výhodou formu granulí. Nejvíce preferovaným způsobem přípravy těchto částec je aglomerace práškovité látky (například hlinítokřemičitanu, uhličitanu) s pastou vysoce aktivního primárního alkylsulfátu s větvením uvnitř hlavního řetězce při udržování velikosti částec získaného aglomerátu uvnitř předem stanovených mezí. Tento způsob spočívá ve smísení účinného množství práškovité látky s pastou látky s vysokým obsahem aktivního primárního alkylsulfátu s větvením uvnitř hlavního řetězce v jednom nebo více aglomerátorech, jako jsou například pánové aglomerátory, mísiče typu Z-blade nebo in-line mísiče vyráběné firmou Schugi (Holandsko) BV, 29 Chroomstraat 8211 AS, Lelystad, Holandsko, a Gebrueder Lodige Maschienenbau GmbH, D4790 Paderborn 1, Elsennerstrasse 7-9, Postfach 2050, Německo. Nejvýhodnější je použití mísičů s vysokým střížným napětím, jako jsou například mísiče Lodige CB (obchodní značka).
- Obvykle je užívána pasta vysoce aktivního primárního alkylsulfátu s větvením uvnitř hlavního řetězce obsahující 50 až 95 % hmotn., s výhodou 70 až 85 % hmotn. primárního alkylsulfátu s větvením uvnitř hlavního řetězce. Tato pasta může být do aglomerátoru čerpána při tak vysoké teplotě, že její viskozita je tak nízká, že umožňuje čerpání. Zároveň je však teplota dostatečně nízká, aby nenastávala degradace použitých povrchově aktivních látek. Obvyklá provozní teplota pasty je 50 až 80 °C.

Praní v pračkách

- Způsob praní v pračkách podle tohoto vynálezu obvykle spočívá v působení vodného pracího roztoku v pračce na znečištěné textilie, přičemž v tomto pracím roztoku je rozpuštěno nebo dispergováno účinné množství pracího prášku podle tohoto vynálezu. Účinným množstvím detergentního přípravku se rozumí 20 až 300 g produktu rozpuštěného nebo dispergovaného v pracím roztoku o objemu 5 až 65 litrů, což je typické dávkování pracích roztoků pro běžné praní v pračkách.
- Jak již bylo uvedeno, systém povrchově aktivních látek používaný v detergentních přípravcích podle tohoto vynálezu s výhodou obsahuje kombinace různých povrchově aktivních látek, které jsou obvyklými součástmi detergentů, v koncentracích, které jsou dostačující pro dosažení alespoň znatelného zlepšení čistící účinnosti. V souvislosti s pracími prášky se mohou tyto „užívané koncentrace“ měnit v závislosti nejen na typu znečištění a intenzitě skvrn, ale také na teplotě a objemu prací vody a na typu pračky.
- Jak vyplývá z předcházejícího textu, množství primární aktivní látky na bázi alkylsulfátu s větvením uvnitř hlavního řetězce, používané při praní v pračkách, může být různé v závislosti na zvycích a zavedené praxi uživatele, na typu použité pračky a na podobných okolnostech.
- Při preferovaném provedení je při praní používáno dávkovací zařízení. Dávkovací zařízení, které se plní detergentem, je používáno pro dávkování produktu přímo do bubnu pračky před zahájením praní. Je třeba, aby objem tohoto zařízení byl takový, aby mohlo obsahovat dostačující množství detergentu, které je obvyklé při použití způsobu praní.
- Po vložení praných textilií do pračky se do bubnu pračky vloží i dávkovací zařízení obsahující detergent. Po zahájení pracího cyklu se do bubnu pračky uvádí voda a buben se periodicky otáčí. Je třeba, aby provedení dávkovacího zařízení bylo takové, že umožňuje, aby v něm byl umístěn suchý detergent, ale že rovněž umožní, aby tento detergent byl následně uvolňován během pracího cyklu v důsledku pohybu bubnu pračky a v důsledku styku tohoto dávkovacího zařízení s prací vodou.

Aby toto uvolňování detergentu během praní bylo možné, může toto zařízení být opatřeno větším množstvím otvorů, kterými tento produkt může procházet. Toto zařízení může být rovněž konstruováno z takového materiálu, který je propustný pro kapalinu avšak nepropustný pro pevné

látky, a umožňuje uvolňování produktu v rozpuštěné formě. S výhodou je detergent rychle uvolňován na počátku pracího cyklu, čímž je umožněn přechodný vznik oblastí s vysokou koncentrací detergentu uvnitř bubny pračky v tomto stadiu pracího cyklu.

- 5 Preferovaná dávkovací zařízení umožňují opakované použití a jsou navržena tak, že nádoba takového zařízení je pevná jak v suchém stavu, tak během praní. Zvláště preferovaná dávkovací zařízení vhodná pro použití pro přípravky podle tohoto vynálezu jsou popsána v následujících patentech: GB-B-2 157 717, GB-B-2 157 718, evropský patent EP-A-0 201 376, evropský patent EP-A-0 288 345 a evropský patent EP-A-0 288 346. V článku, jehož autorem je J.Bland
- 10 a který byl zveřejněn v časopise Manufacturing Chemist v listopadu 1989, jsou na stranách 41 až 46 rovněž popsána zvláště preferovaná provedení dávkovacích zařízení pro granulované prací prášky, běžně známé pod označením „granulette“. Jiné preferované dávkovací zařízení, vhodné pro použití pro přípravky podle tohoto vynálezu, je popsáno v dokumentu WO 19/11562.
- 15 Zvláště preferovaná dávkovací zařízení jsou uvedena v patentech EP 0 343 069 a EP 0 343 070. Ve druhé z těchto přihlášek je popsáno zařízení jehož součástí je pružná fólie tvořící zásobník ve formě pytle, upevněný pomocí kroužku vytvářejícího otvor vhodné velikosti, umožňující vložení takového množství detergentu do zásobníku, které je potřebné pro jeden prací cyklus. Část pracího média vniká do tohoto zásobníku, rozpouští detergentní a vzniklý roztok potom prochází zpět
- 20 přes tento otvor do pracího média. Upevňovací kroužek je opatřen zařízením, které zabraňuje unikání zvlhčeného ale nerozpuštěného detergentu. Toto zařízení obvykle obsahuje stěny vyčnívající radiálně z centrálního otvoru, nebo podobnou konstrukci, jejíž stěny mají spirálovitý tvar.
- Tímto dávkovacím zařízením může být případně pružný zásobník, například ve tvaru pytle nebo
- 25 váčku. Tento váček může být z vláknitého materiálu, potaženého ochranným materiálem nepropustným pro vodu který je například popsán v přihlášce evropského patentu EP 0 018 678. Případně může být tento váček zhotoven ze syntetického polymerního materiálu nerozpustného ve vodě a opatřeného uzávěrem, který se působením vodního prostředí otevírá jak je popsáno v přihláškách evropských patentů EP 0 011 500, EP 0 011 501, EP 0 011 502, a EP 0 011 968.
- 30 Vhodnou formou vodorozpustného uzávěru je uzávěr zhotovený z vodorozpustného lepidla, naneseného podél jedné hrany tohoto váčku zhotoveného z , polymerní folie nerozpustné ve vodě jako je například polyethylen nebo polypropylen.

Způsob mytí nádobí v myčkách nádobí

- 35 Je možno použít jakoukoliv vhodnou metodu pro mytí znečištěného nádobí v myčkách nádobí zejména znečištěného stolního náčiní a příborů.

Preferovaným způsobem mytí znečištěných předmětů je působení vodního kapalného přípravku, ve kterém je rozpuštěno nebo dispergováno účinné množství přípravku na mytí nádobí podle

40 tohoto vynálezu, přičemž těmito předměty jsou porcelánové nádobí, skleněné nádobí, kovové nádobí, stříbrné nádobí, příbory a směsi těchto předmětů. Účinným množstvím přípravku na mytí nádobí je méně 8 až 60 g detergentu rozpuštěného nebo dispergovaného v pracím roztoku o objemu 3 až 10 l, což odpovídá dávkování roztoku běžně používaného v obvyklých myčkách nádobí.

45

Balení přípravků

Průmyslově vyráběné bělicí přípravky mohou být baleny v jakémkoliv vhodném obalu včetně obalů z papíru, lepenky, plastických materiálů a jakýchkoliv vhodných vrstvených materiálů používaných pro balení.

50

V následujících příkladech jsou pro jednotlivé složky přípravků používány tyto zkratky:

LAS

lineární C₁₂ alkylbenzensulfonát sodný

	MBAS	rozvětvený primární alkyl sulfát s větvemi uvnitř hlavního řetězce (průměrný celkový počet uhlíků = x)
	LMFAA	C ₁₂₋₁₄ alkyl-N-methylglukamid
	APA	C _{8-C10} amidopropyldimethylamin
5	mastné kyseliny (C12/14)	(C ₁₂₋₁₄) mastná kyselina
	mastné kyseliny (TPK)	mastná kyselina z jader kokosových ořechů
	mastné kyseliny (RPS)	mastné kyseliny z řepkového oleje
	borax	dekahydrát tetraboritanu sodného
	PAA	kyselina polyakrylová (m.h. = 4 500)
10	PEG	polyethylenglykol (m.h. = 4 600)
	MES	sulfonát alkylmethylesteru
	SAS	sekundární alkylsulfát
	NaPS	sodná sůl parafinsulfonátu
	C45AS	sodná sůl C _{14-C15} lineárního alkylsulfátu
15	CxyEzS	sodná sůl C _{1x-C1y} alkylsulfátu zkondenzovaného se z moly ethylenoxidu
	CxyEz	C _{1x-1y} rozvětvený primární alkohol zkondenzovaný s průměrně z moly ethylenoxidu
	QAS	Ethoquad C/12 nebo R ₂ N ⁺ (CH ₃) ₂ (C ₂ H ₄ OH) s R ₂ = C _{12-C14}
20	TFAA	C _{16-C18} alkyl-N-methyl glukamid
	STPP	bezvodý trifosforečnan sodný
	zeolit	hydrátovaný hlinitokřemičitan sodný obecného vzorce Na ₁₂ (AlO ₂ SiO ₂) ₁₂ ·27H ₂ O s velikostí primárních částic v rozmezí 0,1 až 10 μm
25	NaSKS-6	krystalický vrstvený křemičitan obecného vzorce δ-Na ₂ Si ₂ O ₅
	uhličitan	bezvodý uhličitan sodný s velikostí částic v rozmezí 200 až 900 μm
	hydrogenuhličitan	bezvodý hydrogenuhličitan sodný s distribucí velikosti částic 400 až 1200 μm
30	křemičitan	amorfní křemičitan sodný s poměrem SiO ₂ :Na ₂ O = 2
	síran sodný	bezvodý síran sodný
	MA/AA	kopolymer kyseliny akrylové s kyselinou maleinovou v poměru 1:4 s m.h. 70 000
	CMC	sodná sůl karboxymethylcelulózy
35	proteáza	proteolytický enzym s aktivitou 4KNPU/g vyráběný firmou NOVO Industries A/S pod obchodní značkou Savinase
	celuláza	celulytický enzym s aktivitou 1000 CEVU/g vyráběný firmou NOVO Industries A/S pod obchodní značkou Carezyme
40	amyláza	amylolytický enzym s aktivitou 60KNU/g vyráběný firmou NOVO Industries A/S pod obchodní značkou Termamyl 60T
	lipáza	lipolytický enzym s aktivitou 100kLU/g vyráběný firmou NOVO Industries A/S pod obchodní značkou Lipolase
	PB4	tetrahydrátperoxyboritanu sodného NaBO ₂ ·3H ₂ O·H ₂ O ₂
	PB1	bezvodé peroxyboritanové bělicí činidlo NaBO ₂ ·H ₂ O ₂

	peroxyuhličitan	peroxyuhličitan sodný $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$
	NaDCC	dichloroizokyanurát sodný
	NOBS	nonanoyloxybenzensulfonát sodný
	TAED	tetraacetylenylendiamin
5	DTPMP	diethylenetriaminpentamethylenfosfonát vyráběný firmou Monsanto pod názvem Dequest 2060
	fotoaktivovaný	sulfonovaný ftalocyanin zinečnatý enkapsulovaný v bělicím činidle na bázi rozpustného dextrinového polymeru
	zjasňovadlo 1	sodná sůl 4,4'-bis(2-sulfostyryl)bifenyly
10	zjasňovadlo 2	sodná sůl 4,4'-bis(4-anilino-6-morfolino-1,3,5-triazin-2-yl)-amino) stilben-2:2'-disulfonátu
	HEDP	kyselina 1,1-hydroxyethandifosfonová
	SRP 1	estery se sulfobenzoylovými koncovými skupinami a s oxyethylenovým nebo tereftaloylovým hlavním řetězcem
15	silikonové odpěňovadlo	odpěňovadlo na bázi polydimethylsiloxanu se siloxan-oxyalkylenovým kopolymerním dispergačním činidlem s poměrem zmíněného odpěňovadla ke zmíněnému dispergačnímu činidlu 10:1 až 100:1
20	DTPA	kyselina diethylenetriaminpentaoctová

Příklady provedení vynálezu

25 V následujících příkladech provedení vynálezu jsou všechny koncentrace uvedeny ve hmotnostních procentech. Následující příklady jsou ilustrativní povahy a jejich účelem není omezit nebo jiným způsobem definovat předmět tohoto vynálezu. Pokud není uvedeno jinak, jsou všechny koncentrace a poměry vyjádřeny jako procenta hmotnostní.

Příklad 1

Postupy podle tohoto vynálezu byly připraveny dále uvedené prací prášky A až D:

	A	B	C	D
MBAS (průměrný celkový počet uhlíků = 16,5	11	14	11	8
C12LAS	11	8	11	14
jakákoliv kombinace látek:	1	0	0	0
C45AS				
C45EIS				
C16SAS				
C14-17NaPS				
C14-18MES				
Ethoquad C/12	1	1	1	1
C23E6,5	1,5	1,5	1,5	1,5
zeolit A	27,8	27,8	27,8	27,8
PAA	2,3	2,3	2,3	2,3
uhličitan	27,3	27,3	27,3	27,3
křemičitan	0,6	0,6	0,6	0,6
peroxyboritan	1,0	1,0	1,0	1,0
proteáza	0,3	0,3	0,3	0,3
Carezym	0,3	0,3	0,3	0,3
SRP	0,4	0,4	0,4	0,4
zjasňovadlo	0,2	0,2	0,2	0,2

PEG	1,6	1,6	1,6	1,6
sulfát	5,5	5,5	5,5	5,5
silikonové odpěňovadlo	0,42	0,42	0,42	0,42
voda a další látky	– zbytek do 100 –			

Příklad 2

Postupy podle tohoto vynálezu byly připraveny dále uvedené prací prášky E až I:

	E	F	G	H	I
MBAS (průměrný celkový počet uhlíků = 16,5)	8,2	8,2	10,5	8,2	6,2
C11,8 LAS	8,2	8,2	6	8,2	14
QAS	0,5	1	2	2	2
TFAA	1,6	0	0	0	0
C24E3	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9
zeolit A	15	15	15	15	15
NaSKS-6	11	11	11	11	11
citrát	3	3	3	3	3
MA/AA	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8
HEDP	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
uhličitan	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
peroxyuhličitan	20,7	20,7	20,7	20,7	20,7
TEAD	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8
proteáza	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
lipáza	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Carezym	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
amyláza	0,36		0,36	0,36	0,36
SRP	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
zjasňovadlo	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
sulfát	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
silikonové odpěňovadlo	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
	– zbytek do 100 –				
hustota (g/l)	850	850		850	850

5 Příklad 3

Postupy podle tohoto vynálezu byly připraveny dále uvedené prací prášky J až O:

	J	K	L	M	N	O
MBAS (průměrný celkový počet uhlíků = 16,5)	16	16	20,5	16	16	11,5
C12 LAS	16	16	11,5	16	16	20,5
jakákoliv kombinace těchto látek	2	4	0	0	0	0
C45 AS						
C45 E1						
C16 SAS						
C14-17 NaPS						
C14-18 MES						
C23 E6,5	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6
QAS	1	1	1	1	2	1
zeolit A	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
polykarboxylát	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
uhličitan	18,4	18,4	18,4	18,4	18,4	18,4
křemičitan	11,3	11,3	11,3	11,3	11,3	11,3
peroxyboritan	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9
NOBS	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1

proteáza	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
SRP	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
zjasňovadlo	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
PEG	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
sulfát	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1
silikonové odpěňovadlo	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
voda a další látky	– zbytek do 100 –					
hustota (g/l)	810	810	810	810	810	810

Příklad 4

Postupy podle tohoto vynálezu byly připraveny dále uvedené prací prášky O až Q:

	O	P	Q
MBAS (průměrný celkový počet uhlíků = 16,5	14	11	8
C12 LAS	8	11	14
QAS	0,5	1	1,5
C23E6,5	1,2	1,2	1,2
STPP	35,0	35,0	35,0
uhličitan	19,0	19,0	19,0
zeolit A	16,0	16,0	16,0
křemičitan	2,0	2,0	2,0
CMC	0,3	0,3	0,3
proteáza	1,4	1,4	1,4
lipoláza	0,12	0,12	0,12
SRP	0,3	0,3	0,3
zjasňovadlo	0,2	0,2	0,2
voda a další látky	– zbytek do 100 –		

5 Příklad 5

- Sodné soli rozvětvených sulfatovaných povrchově aktivních látek jsou připravovány reakcí příslušných rozvětvených alkoholů s kyselinou chlorsulfonovou v ethyléteru. Získaná kyselina se neutralizuje stechiometrickým množstvím methoxidu sodného v methanolu a rozpouštědla se odpaří ve vakuové sušárně. Rozvětvené alkoholy jsou připravovány z lineárních olefinů (z –olefinů a/nebo z olefinů s dvojnou vazbou uvnitř řetězce) molekulárním přesmykem katalyzovaným příslušným katalyzátorem. Touto operací se nezvyšuje počet atomů uhlíku, výchozí olefin se však izomerizuje tak, že vzniklý produkt obsahuje jednu nebo více alkylových větví vázaných na hlavní alkylový řetězec. Protože dvojná vazba tímto molekulárním přesmykem není dotčena, je možno následovně hydroformylační reakcí získat skupinu –CH₂OH. Byly sulfatovány dále uvedené alkoholy, získané firmou Shell jako laboratorní vzorky.

Výsledky ¹³C-NMR analýzy připravených rozvětvených alkoholů:

Celkový počet uhlíků	16	17	18
průměrný počet větvení na jednu molekulu	2,0	1,7	2,1
průměrná poloha větví vzhledem k uhlíku s hydroxidem			
C4 a dále	56 %	55 %	52 %
C3	26 %	21 %	25 %
C2	18 %	24 %	23 %
typ větví			
% propyl a vyšší	31 %	35 %	30 %
% ethyl	12 %	10 %	12 %
% methyl	57 %	55 %	58 %

Složení jednotlivých připravených roztoků prášků na praní je uvedeno dále.

	R	S	T
C12 LAS	10,6	10,6	10,6
C23 E6,5	1,5	1,5	1,5
sodná sůl C15 rozvětveného sulfátu	–	–	10,6
sodná sůl C16 rozvětveného sulfátu	10,6	–	–
sodná sůl C17 rozvětveného sulfátu	–	10,6	–
QAS	1	1	1
zeolit A	27	27	27
uhličitan	5	5	5
sulfát	5	5	5
peroxyboritan	1	1	1
kyselina polyakrylová (m.h. = 4500)	2	2	2
Polyethylenglykol (m.h. = 4600)	0,9	0,9	0,9
křemičitan	0,6	0,6	0,6
voda a jiné látky	– zbytek do 100 –		

	U	V	W
LAS	14	14	14
C45 AS	2,4	2,4	2,4
C45 EIS	0,9	0,9	0,9
C23 E6,5	1,5	1,5	1,5
sodná sůl C16 rozvětveného sulfátu	8,0	–	–
sodná sůl C17 rozvětveného sulfátu	–	8,0	4,0
sodná sůl C18 rozvětveného sulfátu	–	–	4,0
QAS	1,5	1,5	1,5
zeolit A	26	26	26
uhličitan	19,3	19,3	19,3
sulfát	5	5	5
peroxyboritan	1	1	1
kyselina polyakrylová (m.h. = 4500)	2	2	2
polyethylenglykol (m.h. = 4600)	0,9	0,9	0,9
křemičitan	0,6	0,6	0,6
voda	– zbytek do 100 –		

5

Příklad 6

Byly připraveny dále uvedené detergent přípravky podle tohoto vynálezu s vysokou hustotou:

	X	Y	Z
aglomeráty			
C12 LAS	9	7	5
MBAS	5	7	9
QAS	1	1	1
zeolit A	15,0	15,0	15,0
uhličitan	4,0	4,0	4,0
MA/AA	4,0	4,0	4,0
CMC	0,5	0,5	0,5
DTPMP	0,4	0,4	0,4

spreje			
C25 E5	5,0	5,0	5,0
parfém	0,5	0,5	0,5
pevné složky			
C45 AS	6,0	6,0	3,0
HEDP	0,5	0,5	0,5
SKS – 6	13,0	13,0	13,0
citrát	3,0	3,0	3,0
TEAD	5,0	5,0	5,0
peroxyuhličitán	20,	20,2	20,0
SRP 1	0,3	0,3	0,3
proteáza	1,4	1,4	1,4
lipáza	0,4	0,4	0,4
celuláza	0,6	0,6	0,6
amyláza	0,6	0,6	0,6
silikonové odpěňovadlo	5,0	5,0	5,0
zjasňovadlo 1	0,2	0,2	0,2
zjasňovadlo 2	0,2	0,2	0,2
voda a další látky		100	
hustota (g/l)	850	850	850

Příklad 7

5 Postupy podle tohoto vynálezu byly připraveny dále uvedené kapalně přípravy pro praní prádla AA až CC.

	AA	BB	CC
MBAS (průměrný celkový počet uhlíků 14,5 až 15,5)	7,5	11	14
C11.3LAS	14	11	7,5
QAS	1	1	1
LMFAA	2,5–3,5	2,5–3,5	2,5–3,5
C23E9	0,6–2	0,6–2	0,6–2
APA	0–0,5	0–0,5	0–0,5
kyselina citronová	3,0	3,0	3,0
mastná kyselina (TPK nebo C12/14	2,0	2,0	2,0
ethanol	3,4	3,4	3,4
propandiol	6,4	6,4	6,4
monoethanolamin	1,0	1,0	1,0
NaOH	3,0	3,0	3,0
toluensulfonát sodný	2,3	2,3	2,3
mravenčan sodný	0,1	0,1	0,1
borax	2–2,5	2–2,5	2–2,5
proteáza	0,9	0,9	0,9
lipáza	0,04–0,08	0,04–0,08	0,04–0,08
amyláza	0,15	0,15	0,15
celuláza	0,05	0,05	0,05
ethoxylovaný TEPA	1,2	1,2	1,2
SRP 2	0,1–0,2	0,1–0,2	0,1–0,2
zjasňovadlo 3	0,15	0,15	0,15
silikonové odpěňovadlo	0,12	0,12	0,12
pyrogenní oxid křemičitý	0,0015	0,0015	0,0015
parfém	0,3	0,3	0,3

barvivo	0,0013	0,0013	0,0013
voda a další látky	– zbytek do 100 –		
pH produktu (10% roztok v deionizované vodě)	7,7	7,7	7,7

Příklad 8

5 Postupy podle tohoto vynálezu byly připraveny dále uvedené kapalně přípravy pro praní prádla DD až FF.

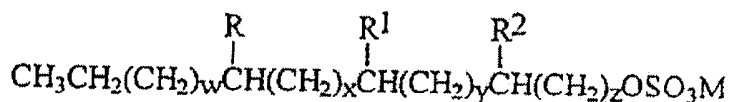
	DD	EE	FF
MBAS (průměrný celkový počet atomů uhlíku 14,5–15,5	13	10	7
C11.3LAS	7	10	13
jakákoliv kombinace těchto látek:	1	1	1
25 AexS*Na (x = 1,8 až 2,5)			
C25 AS (lineární nebo 2 – alkylderivát)			
C14–17 NaPS			
C12–16 SAS			
C18 1,4–disulfát			
C12–16 MES			
QAS	1	1	1
LMFAA	3,5–5,5	3,5–5,5	3,5–5,5
C23E9	4–6	4–6	4–6
APA	0–1,5	0–1,5	0–1,5
kyselina citronová	1	1	1
mastné kyseliny (TPK nebo C12/14)	7,5	7,5	7,5
mastné kyseliny řepkového oleje	3,1	3,1	3,1
ethanol	1,8	1,8	1,8
propandiol	9,4	9,4	9,4
monoethanolamin	6,5	6,5	6,5
NaOH	1,5	1,5	1,5
toluensulfonát sodný	0–2	0–2	0–2
boritan (v iontové formě)	2–2,5	2–2,5	2–2,5
CaCl ₂	0,02	0,02	0,02
proteáza	0,48–0,6	0,48–0,6	0,48–0,6
lipáza	0,06–0,14	0,06–0,14	0,06–0,14
amyláza	0,06–0,14	0,06–0,14	0,06–0,14
celuláza	0,03	0,03	0,03
etoxylovaný TEPA	0,2–0,7	0,2–0,7	0,2–0,7
SRP 3	0,1–0,2	0,1–0,2	0,1–0,2
zjasňovadlo 4	0,15	0,15	0,15
silikonový odpěňovač	0,2–0,25	0,2–0,25	0,2–0,25
Isofol 16	0–2	0–2	0–2
pyrogenní oxid křemičitý	0,0015	0,0015	0,0015
parfém	0,5	0,5	0,5
barvivo	0,0013	0,0013	0,0013
voda a další látky	– zbytek do 100 –		
pH produktu (10% roztok v deionizované vodě)	7,6	7,6	7,6

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Čisticí přípravky, obsahující systémy povrchově aktivních látek, které sestávají z:

5 a) 80 až 99 % hmotn. směsi aniontových povrchově aktivních látek, kterými jsou primární alkylsulfáty s větvením uvnitř hlavního řetězce a lineární alkylbenzensulfonáty, přičemž tato směs je složena:

(i) z 35 až 80 % hmotn. těchto primárních alkylsulfátů s větvením uvnitř hlavního řetězce obecného vzorce

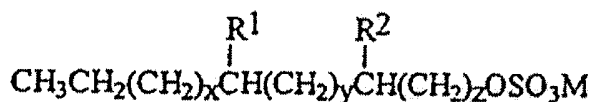


10 kde celkový počet atomů uhlíku v rozvětvené primární alkylové skupině v tomtovzorci, včetně větví R, R¹, a R², je 14 až 20, a kde dále je v této směsi povrchově aktivních látek průměrný celkový počet atomů uhlíku v rozvětvených primárních alkylových skupinách shora uvedeného vzorce 14,5 až 18, s výhodou 15 až 17; R, R¹, a R² jsou
15 nezávisle na sobě zvoleny z vodíku a z alkylů C₁–C₃, s výhodou z methylu, přičemž platí, že R, R¹, a R² nejsou všechny vodík, a je-li z rovno 1, alespoň R nebo R¹ není vodík; M je jeden kation nebo více kationtů; w je celé číslo 0 až 13; x je celé číslo 0 až 13; y je celé číslo 0 až 13; z je celé číslo vyšší nebo rovné 1; součet w + x + y + z je roven 8 až 14; a

(ii) z 20 až 65 % hmotn. lineárních alkylbenzensulfonátů C₁₀–C₁₆; a

20 (b) 1 až 20 % hmotn. kationtových povrchově aktivních látek.

2. Přípravek podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že alespoň 0,001 % hmotn. zmíněné směsi je tvořeno jedním nebo více primárními alkylsulfáty s větvením uvnitř hlavního řetězce obecného vzorce:



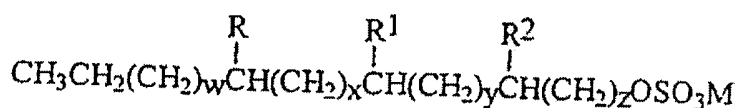
25 kde celkový počet atomů uhlíku, včetně větvení R¹, R², je 15 až 18, a kde ve zmíněné směsi povrchově aktivních látek je průměrný celkový počet atomů uhlíku v rozvětvených primárních alkylových skupinách shora uvedeného vzorce 14,5 až 18; R¹ a R² jsou nezávisle na sobě vodík nebo alkyl C₁–C₃; M je vodorozpustný kation; x je 0 až 11; y je 0 až 11; z je alespoň 2; a
30 x + y + z je 9 až 13; za předpokladu že obě skupiny R¹ a R² nejsou vodíky.

3. Čisticí přípravky sestávající z:

1) 0,1 až 99,9 % hmotn. systému povrchově aktivních látek obsahujícího

35 a) 80 až 99 % hmotn. směsi aniontových povrchově aktivních látek, kterými jsou primární alkylsulfáty s větvením uvnitř hlavního řetězce a lineární alkylbenzensulfonáty, přičemž tato směs je složena

(i) z 35 až 80 % hmotn. těchto primárních alkylsulfátů s větvením uvnitř hlavního řetězce obecného vzorce:



5 kde celkový počet atomů uhlíku na jednu molekulu včetně větví R , R^1 , R^2 , je 14 až 20, a kde dále je v této směsi povrchově aktivních látek průměrný celkový počet atomů uhlíku v rozvětvených primárních alkylových skupinách shora uvedeného vzorce 14,5 až 18; R , R^1 , a R^2 jsou nezávisle na sobě zvoleny z vodíku a z alkyků C_1-C_3 , za předpokladu, že R , R^1 , a R^2 nejsou všechny vodík; M je vodorozpustný kation; w je celé číslo 0 až 13; x je celé číslo 0 až 13; y je celé číslo 0 až 13; z je celé číslo vyšší nebo rovné 1; součet $w + x + y + z$ je 8 až 14; přičemž platí, že je-li R^2 alkyl C_1-C_3 , je poměr povrchově aktivních látek, jejichž z je rovno 1, k povrchově aktivním látkám, jejichž z je 2 nebo vyšší, roven alespoň 1:1, s výhodou alespoň 1:5, výhodněji alespoň 1:10, a nejvýhodněji alespoň 1:100; a

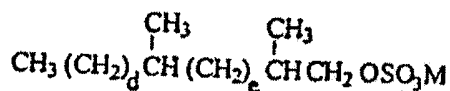
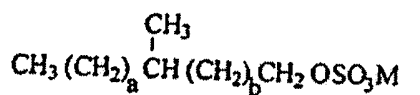
(ii) z 20 až 65 % hmotn. lineárních alkylbenzensulfonátů $C_{10}-C_{16}$; a

(b) 1 až 20 % hmotn. kationtových povrchově aktivních látek.

(2) 0,1 až 99,9 % hmotn. pomocných složek.

15 4. Čisticí přípravek podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že rozvětvené povrchově aktivní látky, ve kterých R^2 je alkyl C_1-C_3 , obsahují méně než 20 % rozvětvených primárních alkylsulfátů shora uvedeného vzorce, pro které platí, že hodnota z je rovna 1.

20 5. Čisticí přípravek podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že obsahuje směs primárních alkylsulfátů s větvením uvnitř hlavního řetězce, přičemž alespoň 5 % hmotn. této směsi je tvořeno dvěma nebo více rozvětvenými alkylsulfáty s větvemi uvnitř hlavního řetězce obecných vzorců:



25 kde M je jeden nebo více kationtů; a , b , d , a e jsou celá čísla, hodnota součtu $a + b$ je 10 až 16, hodnota součtu $d + e$ je 8 až 14 a kde dále platí, že:

je-li $a + b = 10$, je a celé číslo 2 až 9 a b je celé číslo 1 až 8;

je-li $a + b = 11$, je a celé číslo 2 až 10 a b je celé číslo 1 až 9;

je-li $a + b = 12$, je a celé číslo 2 až 11 a b je celé číslo 1 až 10;

je-li $a + b = 13$, je a celé číslo 2 až 12 a b je celé číslo 1 až 11;

30 je-li $a + b = 14$, je a celé číslo 2 až 13 a b je celé číslo 1 až 12;

je-li $a + b = 15$, je a celé číslo 2 až 14 a b je celé číslo 1 až 13;

je-li $a + b = 16$, je a celé číslo 2 až 15 a b je celé číslo 1 až 14;

je-li $d + e = 8$, d je celé číslo 2 až 7 a e je celé číslo 1 až 6;

je-li $d + e = 9$, je d celé číslo 2 až 8 a e je celé číslo 1 až 7;

35 je-li $d + e = 10$, je d celé číslo 2 až 9 a e je celé číslo 1 až 8;

je-li $d + e = 11$, je d celé číslo 2 až 10 a e je celé číslo 1 až 9;

je-li $d + e = 12$, je d celé číslo 2 až 11 a e je celé číslo 1 až 10;

je-li $d + e = 13$, je d celé číslo 2 až 12 a e je celé číslo 1 až 11;

je-li $d + e = 14$, je d celé číslo 2 až 13 a e je celé číslo 1 až 12;

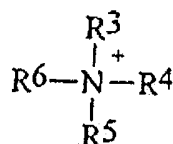
40

příčemž v takové směsi povrchově aktivních látek je průměrný celkový počet atomů uhlíku v rozvětvených primárních alkylových skupinách shora uvedených vzorců 14,5 až 18.

6. Čisticí přípravek podle kteréhokoliv z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že zmíněným primárním alkylsulfátem s větvením uvnitř hlavního řetězce je jeden nebo více rozvětvených primárních alkylsulfátů obsahujících jednu methylovou větev, vybraný ze skupiny sestávající z 3-methylpentadecylsulfátu, 4-methylpentadecylsulfátu, 5-methylpentadecylsulfátu, 6-methylpentadecylsulfátu, 7-methylpentadecylsulfátu, 8-methylpentadecylsulfátu, 9-methylpentadecylsulfátu, 10-methylpentadecylsulfátu, 11-methylpentadecylsulfátu, 12-methylpentadecylsulfátu, 13-methylpentadecylsulfátu, 3-methylhexadecylsulfátu, 4-methylhexadecylsulfátu, 5-methylhexadecylsulfátu, 6-methylhexadecylsulfátu, 7-methylhexadecylsulfátu, 8-methylhexadecylsulfátu, 9-methylhexadecylsulfátu, 10-methylhexadecylsulfátu, 11-methylhexadecylsulfátu, 12-methylhexadecylsulfátu, 13-methylhexadecylsulfátu, 14-methylhexadecylsulfátu a směsí těchto látek.

7. Čisticí přípravek podle kteréhokoliv z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že zmíněným primárním alkylsulfátem s větvením uvnitř hlavního řetězce je jeden nebo více rozvětvených primárních alkylsulfátů obsahujících dvě methylové větve, vybraný ze skupiny sestávající z 2,3-dimethyltetradecylsulfátu, 2,4-dimethyltetradecylsulfátu, 2,5-dimethyltetradecylsulfátu, 2,6-dimethyltetradecylsulfátu, 2,7-dimethyltetradecylsulfátu, 2,8-dimethyltetradecylsulfátu, 2,9-dimethyltetradecylsulfátu, 2,10-dimethyltetradecylsulfátu, 2,11-dimethyltetradecylsulfátu, 2,12-dimethyltetradecylsulfátu, 2,3-dimethylpentadecylsulfátu, 2,4-dimethylpentadecylsulfátu, 2,5-dimethylpentadecylsulfátu, 2,6-dimethylpentadecylsulfátu, 2,7-dimethylpentadecylsulfátu, 2,8-dimethylpentadecylsulfátu, 2,9-dimethylpentadecylsulfátu, 2,10-dimethylpentadecylsulfátu, 2,11-dimethylpentadecylsulfátu, 2,12-dimethylpentadecylsulfátu, 2,13-dimethylpentadecylsulfátu a jejich směsí.

8. Čisticí přípravek podle kteréhokoliv z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že M je vybráno ze skupiny sestávající z atomu sodíku, draslíku, vápníku, hořčíku a kvartérních alkylamoniových kationtů obecného vzorce



kde R^3 , R^4 , R^5 a R^6 jsou nezávisle na sobě vybrány z atomu vodíku, alkyly $\text{C}_1\text{--C}_6$, rozvětveného alkyly $\text{C}_4\text{--C}_6$, alkanolu $\text{C}_1\text{--C}_6$, alkenylu $\text{C}_1\text{--C}_6$, rozvětveného alkenylu $\text{C}_4\text{--C}_6$ a jejich směsí.

9. Použití čisticího přípravku podle kteréhokoliv z nároků 1 až 8 pro čištění tkanin, při kterém se připraví vodný roztok čisticího prostředku a tkanina se uvede do kontaktu s tímto vodným čisticím prostředkem.

Konec dokumentu
