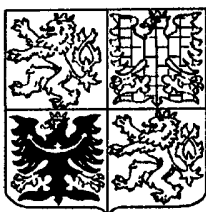


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 05.04.94
(32) 08.04.93
(31) 93/045746
(33) US
(40) 17.04.96

(21) 2605-95

(13) A3

6(51)

C 11 D 1/14
C 11 D 1/37
C 11 D 1/65
C 11 D 1/83

(71) THE PROCTER & GAMBLE COMPANY, Cincinnati, OH, US;

(72) Murch Bruce Prentiss, Cincinnati, OH, US;
Morrall Stephen, William, Guilford, IN, US;

(54) Sekundární (2,3) alkylsulfátové povrchově aktivní látky ve směsných povrchově aktivních částicích

(57) Práce se týká použití sekundárních (2, 3) alkylsulfátových povrchově aktivních látek při přípravě volně tekutých detergentních částic, které dále obsahují různé doprovodné povrchově aktivní látky. Je uvedena příprava částic obsahujících sekundární (2, 3) alkylsulfátové povrchově aktivní látky a doprovodné povrchově aktivní látky jsou primární alkylsulfáty, amidy polyhydroxylových mastných kyselin, alkylethoxysulfáty, estery-alfa-sulfonovaných mastných kyselin, alkylpolyglykosidy a jejich směsi. Uvádí se dále použití těchto částic v granulovaných detergentních pracích přípravcích, včetně granulovaných přípravků o vysoké hustotě.

- 1 -

Sekundární (2,3) alkylsulfátové povrchově aktivní látky ve směsných povrchově aktivních částicích

Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká povrchově aktivních částic obsahujících sekundární (2,3) alkylsulfátové povrchově aktivní látky a jednu nebo více dalších doprovodných povrchově aktivních látek. Doprovodné povrchově aktivní látky ruší krystalizaci sekundárních (2,3) alkylsulfátů a tím zvyšují rozpustnost částic ve vodě. Rozpustné částice jsou výhodně používány jako součásti granulí pracích prostředků určených i pro praní ve studené vodě.

Dosavadní stav techniky

Běžné granulované detergentní přípravky obsahují směsi různých čistících povrchově aktivních látek které odstraňují z povrchů širokou škálu nečistot a skvrn. Jsou to například různé aniontové povrchově aktivní látky, jako alkylbenzensulfonáty odstraňující částečky nečistot a různé neiontové povrchově aktivní látky, jako alkylethoxyláty a alkylfenoethoxyláty odstraňující mastné nečistoty. Sekundární alkylsulfáty patří do skupiny povrchově aktivních látek s omezeným využitím v přípravcích s emulgačními vlastnostmi. Běžné sekundární alkylsulfáty lze získat jako mazlavé náhodné směsi sulfatovaných lineárních a/nebo částečně rozvětvených alkanů. Takové materiály nenalezly širší využití v pracích přípravcích, neboť nepřinášejí žádné výhody ve srovnání s alkylbenzensulfonáty. Navíc mají nižší teplotu vzplanutí než alkylbenzensulfonáty.

Moderní granulované prací prostředky bývají připravovány v "kondenzované" formě, což je výhodné jak pro výrobce tak pro spotřebitele. Pro spotřebitele je přínosem menší balení kondenzovaných výrobků usnadňující používání i skladování. Pro

výrobce jsou výhodou nižší poplatky za skladování, transport a balení menších objemů.

Výroba přijatelných kondenzovaných granulovaných detergentů se neobejde bez obtíží. Typický kondenzovaný výrobek neobsahuje tzv. "inertní" přísady, jako např. síran sodný. Tyto přísady však zvyšují rozpustnost detergentních částic; u kondenzovaných přípravků tedy často bývají potíže právě s rozpustností. Navíc běžné granule detergentů s nízkou hustotou jsou běžně připravovány vstříkovacím-vysoušecím postupem, který vede ke vzniku pórézních částic snadno rozpustných v prostředí pracích roztoků. Naproti tomu kondenzované přípravky jsou typicky tvořeny podstatně méně pórézními detergentními částicemi o vysoké hustotě a špatné rozpustnosti. Celkově tedy platí, že ačkoli kondenzovaná forma granulovaných detergentů obsahuje částice s vysokým obsahem čistících složek, poskytuje málo prostoru pro činidla zvyšující rozpustnost, a protože též výrobní postup vede záměrně k velkým hustým částicím, je výsledný efekt kondenzovaných přípravků vzhledem k nízké rozpustnosti při použití nevyhovující.

Dále lze zdůraznit obtíže spojené se "slepováním" nebo "hrudkováním" granulovaných detergentů jak běžných, připravených vstříkovacím-vysoušecím postupem, tak kondenzovaných, pokud obsahují směsi různých povrchově aktivních látek a doprovodných povrchově aktivních látek. Křehká, volně tekutá forma granulovaných detergentů tedy zůstává výzvou pro výrobce.

Nedávno bylo objeveno, že určitá skupina látek třídy sekundárních alkylsulfátů, zde označovaná jako sekundární (2,3) alkylsulfáty ("SAS"), přináší postatné výhody pro výrobce i spotřebitele detergentních přípravků. Sekundární (2,3) alkylsulfáty lze například získat jako suché práškovité pevné látky, které jsou rozpustnější ve vodném prostředí než odpovídající primární alkylsulfáty o srovnatelných délkách řetězce. Z toho vyplývá, že je lze použít pro přípravu snadno rozpustných "vysoce účinných" částic pro granulované prací prostředky. Nedávno bylo potvrzeno, že rozpustnost

sekundárních (2,3) alkylsulfátů ve formě částic umožňuje přípravu koncentrovaných granulí o vysoké hustotě, což odpovídá současnému trendu výroby granulovaných pracích prostředků. Náležitým pracovním postupem lze připravit sekundární (2,3) alkylsulfáty ve formě pevných částic, které lze za sucha smísit s granulovanými detergentními přípravky a vyhnout se tak jinak nezbytné vstřikovací-vysoušecí operaci. K uvedeným výhodným vlastnostem sekundárních (2,3) alkylsulfátů přistupuje nedávno pozorovaný další přínos, sice aerobní i anaerobní degradabilita, což vyhovuje podmínkám ekologického použití. Dále tyto látky vykazují zvýšenou kompatibilitu s enzymovými detergenty, zvláště v přítomnosti vápenatých iontů.

Nedávno bylo objeveno, že částicovou formu sekundárních (2,3) alkylsulfátů lze kombinovat s různými doprovodnými povrchově aktivními látkami, což umožňuje tvorbu vysoce účinných směsí částic povrchově aktivních látek, které jsou volně tekuté a mají snížený sklon k vytváření slepenin nebo hrudkování. Dále bylo zjištěno, že podstatný vliv na vysokou rozpustnost ve studené vodě má smísení sekundárních (2,3) alkylsulfátů (SAS) s různými doprovodnými povrchově aktivními látkami, jako jsou například amidy polyhydroxylových mastných kyselin (PFAS), alkylethoxyláty (AE) a primární alkylsulfáty (AS), tedy tvorba směsných částic SAS/PFAS/AE/AS. Zdá se, bez ohledu na teorii, že vzrůst rozpustnosti je vyvolán schopností doprovodných povrchově aktivních látek narušovat tvorbu krystalů SAS. Ať už je příčina jakákoli, výrazným přínosem je podstatné zlepšení rozpustnosti ve studené vodě (tj. při teplotách v rozmezí 5 až 30 °C), tedy v podmínkách kde je rozpustnost běžných granulovaných detergentů problematická. Je zřejmé, že uvedené zlepšení rozpustnosti je přínosem i v oblasti tvorby moderních kompaktních detergentních granulí o vysoké hustotě, kde je rozpustnost rovněž problémem. Směsné částice, které poskytuje předkládaný vynález, lze použít k přípravě granulovaných pracích přípravků o nízké i vysoké hustotě.

Pro přípravu granulí existují různé prostředky

a aparatury jak je uvedeno v literatuře a některé z nich byly použity i v oblasti detergentů. Viz například: U.S. 5 133 924; EP-A-367 339; EP-A-390 251; EP-A-340 013; EP-A-327 963; EP-A-337 330; EP-B-229 671; GB-B-2 191 396; JP-A-6 106 990; EP-A-342 043; GB-B-2 221 695; EP-B-240 356; EP-B-242 138; EP-A-242 141; U.S. 4 846 409; EP-A-420 317; U.S. 2 306 698; EP-A-264 049; U.S. 4 238 199; DE 4 021 476.

Detergentní přípravky obsahující různé "sekundární" a rozvětvené alkylsulfáty jsou popsány v různých patentech; např. U.S. 2 900 346, Fowkes a kol., 18.8.1959, U.S. 3 468 805, Grifo a kol., 23.9.1969, U.S. 3 480 556, DeWitt a kol., 25.11.1969, U.S. 3 681 424, Bloch a kol., 1.8.1972; U.S. 4 052 342, Fernley a kol., 4.10.1977; U.S. 4 079 020, Mills a kol., 14.3.1978; U.S. 4 235 752, Rossall a kol., 25.11.1980; U.S. 4 529 541, Wilms a kol., 16.7.1985; U.S. 4 614 612, Reilly a kol., 30.9.1986; U.S. 4 880 569, Leng a kol., 14.11.1989; U.S. 5 075 041, Lutz a kol., 24.12.1991; U.K. 818 367, Bataafsche Petroleum, 12.8.1959; U.K. 1 585 030, Shell, 18.2.1981; GB 2 179 054A, Leng a kol., 25.2.1987 (vztahující se k GB 2 155 031). U.S. Patent 3 234 258, Morris, 8.2.1966 se týká sulfatace alfa olefinů provedené reakcí H_2SO_4 s olefinickým reaktantem v nízkovroucím neiontovém organickém krystalizačním mediu.

Podstata vynálezu

Předkládaný vynález se týká použití pevných povrchově aktivních sekundárních (2,3) alkylsulfátů k přípravě "vysoce účinných" povrchově aktivních částic rozpustných ve vodě, obsahujících podle jednoho provedení vynálezu nejméně 80 % hmot. a podle jiného provedení vynálezu nejméně 35 % hmot. směsi čistících povrchově aktivních látek, které zahrnují uvedené povrchově aktivní sekundární (2,3) alkylsulfáty v kombinaci s jednou nebo více doprovodnými povrchově aktivními látkami napomáhajícími rozpustnosti ve vodě.

Předkládaný vynález tedy zahrnuje povrchově aktivní

částice obsahující z nejméně 80 % hmot. celkového množství povrchově aktivních látek uvedeně povrchově aktivní látky, tvořené směsí:

- (a) C₁₀-C₂₀ sekundární (2,3) alkylsulfátové povrchově aktivní látky; a
- (b) nejméně 1 % hmot. doprovodných povrchově aktivních látek napomáhajících rozpustnosti ve vodě.

Výhodné částice uvedeného typu výhodně obsahují nejméně 40 % hmot., výhodněji nejméně 75 % hmot., C₁₄-C₁₈ sekundárních (2,3) alkylsulfátových povrchově aktivních látek nebo jejich směsí.

Jeden typ částic předkládaného vynálezu obsahuje jako doprovodnou povrchově aktivní látku neiontovou povrchově aktivní látku, která výhodně obsahuje maximálně 25 % hmot. směsi povrchově aktivních látek. Vhodné neiontové doprovodné povrchově aktivní látky pocházejí ze skupiny zahrnující ethoxylované alkoholy, ethoxylované alkylfenoly, amidy polyhydroxylových mastných kyselin, alkylpolyglykosidy a mastné ethanolamidy.

Mezi další vhodné doprovodné povrchově aktivní látky obsažené ve zmiňovaných částicích patří např. alkylethoxysulfáty a primární alkylsulfáty. Podle jiného provedení může doprovodná povrchově aktivní látka obsahovat směs amidů polyhydroxylových mastných kyselin, primární alkylsulfát a alkylethoxysulfát, typicky v poměru 1:1:1.

Výhodné nelepivé, volně tekuté částice předkládaného vynálezu obsahují méně než 20 % hmot. vody v povrchově aktivních složkách.

Lze poznamenat, že je někdy žádoucí použít ve směsi povrchově aktivních látek větší množství neiontové povrchově aktivní látky (nad 20 % hmot.). Začlenění tohoto vyššího množství může pozitivně ovlivnit rozpustnost přípravku, ale je často obtížné realizovatelné vzhledem ke kapalně povaze neiontové povrchově aktivní látky, nebo omezené rozpustnosti pevné neiontové povrchově aktivní látky.

Použití suchých pevných sekundárních (2,3) alkylsulfátových povrchově aktivních látek v přípravcích

s vyšším obsahem (nad 20 % hmot.) neiontových povrchově aktivních látek, usnadňuje tvorbu částic a rozpustnost obou složek, ale často vyžaduje přísadu dalších pomocných suchých složek napomáhajících vzniku volně tekutých částic. V takových případech bývá nutné použít 20 % až 50 % hmot. nadbytek těchto látek vzhledem ke hmotnosti částic.

Předkládaný vynález dále zahrnuje aglomerované povrchově aktivní částice rozpustné ve vodě obsahující nejméně 35 % hmot. složek (vzhledem k celkovému množství povrchově aktivních látek), které zahrnují:

- (a) nejméně 35 % hmot., výhodně nejméně 40 % hmot. z celkového množství povrchově aktivních látek $C_{10}-C_{20}$, výhodně $C_{14}-C_{18}$ sekundárních (2,3) alkylsulfátových povrchově aktivních látek;
- (b) nejméně 20 % hmot. z celkového množství povrchově aktivních látek doprovodné povrchově aktivní látky usnadňující rozpustnost;
- (c) rovnovážné zastoupení složek v aglomerovaných částicích obsahujících běžné práškové detergentní přísady a plnidla.

Tyto aglomerované částice obsahují doprovodné povrchově aktivní látky pocházející ze skupiny zahrnující neiontové ethoxylované alkoholy, ethoxylované alkylfenoly, amidy polyhydroxylových mastných kyselin, alkylpolyglykosidy, mastné ethanolamidy a jejich směsi, nebo aniontové primární alkylsulfáty, alkylethoxysulfáty a jejich směsi nebo směsi uvedených neiontových i aniontových doprovodných povrchově aktivních látek.

Výhodně aglomeráty obsahují jako práškovou složku (c) látku volenou ze skupiny obsahující zeolitové stavební složky, vrstevnaté silikátové stavební složky a jejich směsi. Jako prášková složka (c) slouží dále běžná pevná plnidla jako je talek, různé nehygroskopické silikáty, uhličitan sodný, síran sodný a pod.

Předkládané povrchově aktivní částice výhodně obsahují povrchově aktivní látku a doprovodnou povrchově aktivní látku v poměrech mezi 10:1 a 1:1, výhodně 7:1 až 3:1.

Jako materiál "narušující krystalizační schopnosti" a zvyšující rozpustnost přípravků lze použít řadu doprovodných povrchově aktivních látek. Jsou to například různé ethoxylované C_{12} - C_{18} alkoholy jako jsou $C_{14}(EO)_5$ a $C_{16}(EO)_3$ a pod. Takovéto materiály jsou však bohužel často kapalné a mají sklon k vytváření lepivých směsných částic. Pokud jsou tyto materiály použity, nesmí jejich množství přesahovat 20 % hmot. vzhledem k celkové hmotnosti částic.

Mezi obzvláště výhodnou skupinu neiontových doprovodných povrchově aktivních látek patří amidy polyhydroxylových mastných kyselin (PFAS), např. C_{12} - C_{18} NC_1 - C_6 alkylglukamidy, které jsou podrobněji popsány dále. Tato třída neiontových povrchově aktivních látek má při laboratorní teplotě výhodnou formu mírně voskovitých pevných látek. Ve směsi s pevnými sekundárními (2,3) alkylsulfáty nezvyšují materiály PFAS lepivost konečných směsných částic. Další vhodné doprovodné povrchově aktivní látky z hlediska zvýšení rozpustnosti jsou primární C_{12} - C_{18} alkylsulfáty. Řadu konkrétních vhodných příkladů lze nalézt ve standardních recepturách. Rovněž lze použít binární, ternární, kvartérní atd. směsi sekundárních (2,3) alkylsulfátů a doprovodných povrchově aktivních látek.

Uvedené částice jsou volně tekuté. Podle jednoho způsobu provedení mohou být ještě navíc potaženy jemně mletými částicemi činidla napomáhajícímu volné tekutosti. Potah bývá tvořen činidly volenými ze skupiny látek obsahující zeolity, vrstevnaté silikáty, silikáty, sekundární (2,3) alkylsulfátové povrchově aktivní látky ve formě částic a směsi uvedených látek, potah může být též nečásticové povahy například želatina a polyvinylalkohol.

Všechny údaje v procentech, poměry a podíly se vztahují k hmotnosti, pokud není určeno jinak. Všechny citované dokumenty jsou uvedeny v odkazech.

Podrobný popis vynálezu

Sekundární (2,3) alkylsulfátové povrchově aktivní látky

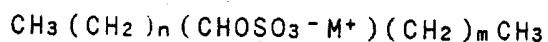
Pro pohodlí výrobce, následující údaje identifikují

a zdůrazňují rozdíly mezi předkládanými a běžnými alkylsulfátovými povrchově aktivními látkami. Běžné alkylsulfátové povrchově aktivní látky jsou sloučeniny obecného vzorce



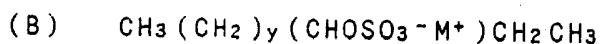
kde R je typicky lineární C₁₀-C₂₀ uhlovodíková skupina a M je kationt způsobující rozpustnost ve vodě. Známé jsou rovněž rozvětvené alkylsulfátové povrchově aktivní látky (tj. rozvětvené "PAS") obsahující 10-20 atomů uhlíku; viz např. Evropská patentová přihláška 439 316, Smith a kol., podaná 21.01.91.

U běžných sekundárních alkylsulfátových povrchově aktivních látek je sulfátová skupina distribuována náhodně podél uhlovodíkové kostry molekuly. Takové látky lze znázornit obecným vzorcem



kde m a n jsou celá čísla od 2 výše a součet m+n je typicky 9 až 17, M je kationt způsobující rozpustnost ve vodě.

Narozdíl od výše uvedených údajů mají předkládané sekundární (2,3) alkylsulfátové povrchově aktivní látky struktury obecných vzorců A a B



pro 2-sulfáty respektive 3-sulfáty. Lze použít i směs 2- a 3-sulfátů. V obecných vzorcích A a B představují x a (y+1) celá čísla rovna nejméně 6, nebo pocházející z intervalu 7 až 20, výhodně 10 až 16. M představuje kationt, jako je kationt alkalického kovu, amonný, alkanolamonný, kovu alkalické zeminy a podobně. Typickým kationtem ve vodě rozpustných (2,3) alkylsulfátů je sodný ion, ale lze též použít ionty ethanolamonné, diethanolamonné, triethanolamonné, draselné, amonné a podobně. Jako (2,3) alkylsulfáty jsou vhodné látky obsahující 10 až 20 atomů uhlíku. Pro účely prací prostředků jsou vhodné C₁₄-C₁₈ sloučeniny.

Předkládaný vynález ukazuje, jak překvapivě různorodé jsou fyzikální vlastnosti uváděných alkylsulfátů, zejména z některých hledisek podstatných pro výrobce granulovaných

detergentních přípravků. Například primární alkylsulfáty mohou nevýhodně interagovat (dokonce být vysráženy) s kovovými kationty jako jsou např. ionty vápenaté a hořečnaté. Tvrdost vody tedy podstatně výrazněji negativně reaguje s primárními alkylsulfáty než se sekundárními (2,3) alkylsulfáty. Z toho vyplývá, že sekundární (2,3) alkylsulfáty jsou výhodnější pro použití v prostředí vápenatých iontů a obecně v prostředí s vyšší tvrdostí vody, nebo v tzv. "under-built" situaci, která může nastat při aplikaci monofosfátových činidel.

Navíc rozpustnost primárních alkylsulfátů je nižší než rozpustnost sekundárních (2,3) alkylsulfátů. Bylo tedy dokázáno, že je výhodnější vycházet při tvorbě vysoce účinných, volně tekutých, rozpustných povrchově aktivních částic ze sekundárních (2,3) alkylsulfátů než z primárních alkylsulfátů.

Náhodné sekundární alkylsulfáty (alkylsulfáty obsahující sulfátovou skupinu v polohách 4, 5, 6, 7, atd.) jsou lepkavé pevné látky nebo častěji pasty. Tyto sekundární alkylsulfáty tedy nepřinášejí při tvorbě směsných detergentních částic výhody charakteristické pro sekundární (2,3) alkylsulfáty ve smyslu předkádání vynálezu. Je výhodné, pokud sekundární (2,3) alkylsulfáty v podstatě neobsahují (tj. obsahují méně než 20 % hmot., výhodně méně než 10 % hmot., nejvýhodněji méně než 5 % hmot.) náhodných sekundárních alkylsulfátů.

Další výhodnou vlastností sekundární (2,3) alkylsulfátů ve srovnání s jinak polohovanými nebo náhodnými sekundárními alkylsulfáty je lepší schopnost redeponovat nečistoty při praní tkanin. Jak je uživateli dobře známo, prací detergenty uvolňují nečistoty z tkanin a suspedují ji v pracích roztocích. Jak je však výrobcům dobře známo, určitá část nečistot se může ukládat na tkaninu zpět. Tedy někdy během praní nastává přerozdělení nebo-li redeponování nečistot na všechny prané tkaniny. Tento jev, samozřejmě velmi nežádoucí, bývá nazýván "šednutím" tkanin. (Jednoduchý test redeponování nečistot při použití konkrétního prostředku se provádí vložením bílé neznečištěné "stopovací" tkaniny do praných znečištěných tkanin. Po vyprání lze fotometricky, nebo prostým

pozorováním stanovit rozdíl ve zbarvení "stopovací" tkaniny od původní bílé barvy. Čím bělejší zůstane "stopovací" tkanina, tím menší nastalo redeponování nečistot.)

Nedávno bylo uvedeným postupem "stopovací" tkaniny potvrzeno, že předkládané sekundární (2,3) alkylsulfáty jako součásti pracích přípravků vykazují menší sklon k redeponování nečistot, než jiné sekundární polohové nebo náhodné izomery. Volba sekundárních (2,3) alkylsulfátů z hledisek předkládaného vynálezu tedy překvapivě řeší i problém redeponování nečistot, a to v dosud nepoznaném rozsahu.

Je nutno poznamenat, že zde uváděné sekundární (2,3) alkylsulfáty se v několika důležitých rysech podstatně liší od sekundárních olefinických sulfonátů (např. U.S. Patent 4 064 076, Klisch a kol, 12/20/77); sekundární sulfonáty tedy nejsou předmětem zájmu předkládaného vynálezu.

Příprava sekundárních (2,3) alkylsulfátů zde uváděného typu zahrnuje adici H_2SO_4 na olefiny. Typický syntetický postup vycházející z α -olefinů a kyseliny sírové je uveden v U.S. Patentu 3 234 258, Morris nebo v U.S. Patentu 5 075 041, Lutz, uděleném 24.12.1991. Výsledkem syntézy, prováděné v prostředí rozpouštědel, z kterých se při ochlazení vylučují sekundární (2,3) alkylsulfáty a po odstranění nezreagovaných materiálů, náhodně sulfatovaných produktů, nesulfatovaných vedlejších produktů jako jsou alkoholy C_{10} a vyšší, sekundárních olefinických sulfonátů a jiných, jsou z více než 90 % hmot. 2- a 3-sulfáty (z 10 % hmot. bývá přítomen síran sodný), látky pevného skupenství, bílé barvy, nelepivé, zjevně krystalické. Dále mohou být přítomny 2,3-disulfáty, ale v množství nepřesahujícím 5 % hmot. vzhledem k celkovému množství sekundárních (2,3) alkyl mono-sulfátů. Tyto materiály jsou dostupné pod obchodním názvem "DAN", např. "DAN 200" Shell Oil Company.

Pokud je požadována zvýšená rozpustnost "krystalických" sekundárních (2,3) alkylsulfátových povrchově aktivních látek, může výrobce použít směsi povrchově aktivních látek s různě dlouhými alkylovými řetězci. Směs C_{12} - C_{18} alkylových řetězců má vyšší rozpustnost než sekundární (2,3) alkylsulfáty

s jednotnou délkou alkylových řetězců, např. výhradně C_{16} .

Pokud je to nutné, lze sekundární (2,3) alkylsulfáty dále purifikovat odstraněním nežádoucího síranu sodného. Ke snížení obsahu síranu sodného v sekundárních (2,3) alkylsulfátech vede několik postupů. Například po ukončení adice H_2SO_4 na olefiny se nezreagovaná H_2SO_4 pečlivě odstraní před krokem neutralizace sekundárních (2,3) alkylsulfátových skupin. Podle jiného postupu lze síran sodný odstranit promytím sodné soli sekundárních (2,3) alkylsulfátů vodou při teplotě blízké nebo nižší než je Kraftova teplota. Tato operace odstraňuje síran sodný s minimální ztrátou žádaných sodných solí sekundárních (2,3) alkylsulfátů. Samozřejmě lze oba postupy kombinovat, napřed provést pre-neutralizační krok a poté post-neutralizační krok.

Zde použitý výraz "Kraftova teplota" je běžný termín známý pracovníkům v oblasti techniky povrchově aktivních látek. Kraftova teplota byla popsána K. Shinodou v práci "Principles of Solution and Solubility - Podstata rozpouštění a rozpustnosti" přeložené ve spolupráci s Paul Becherem, vydané Marcel Dekker, Inc. 1978, str. 160-161. Stručně řečeno, rozpustnost povrchově aktivních činidel ve vodě pomalu roste se vzrůstající teplotou až do Kraftova bodu, tj. Kraftova teplota, a po jeho překročení se rozpustnost náhle výrazně zvýší. Při teplotě přibližně $4^\circ C$ nad Kraftovou teplotou vede rozpouštění téměř jakékoli sloučeniny ke vzniku homogenní fáze. Výše Kraftovy teploty pro daný typ povrchově aktivní látky, jako jsou například uváděné sekundární (2,3) alkylsulfáty obsahující aniontovou hydrofilní sulfátovou skupinu hydrofobní uhlovodíkovou skupinu, závisí na délce řetězce uhlovodíkové skupiny. Tato závislost je dána změnou rozpustnosti ve vodě způsobenou uhlovodíkovou částí povrchově aktivní molekuly.

Podle předkládaného vynálezu může výrobce promývat vodou sekundární (2,3) alkylsulfáty kontaminované síranem sodným při teplotě nepřevyšující nebo mírně nižší, než je Kraftova teplota pro konkrétní sekundární (2,3) alkylsulfáty. Tyto podmínky postačí k dostatečnému odstranění síranu sodného při

minimálních ztrátách sekundárních (2,3) alkylsulfátů.

V případě že sekundární (2,3) alkylsulfátové povrchově aktivní látky jsou tvořeny směsí alkylových řetězců různých délek, není Kraftova teplota jeden bod, ale spíše se jedná o Kraftovo teplotní rozmezí. Uvedené souvislosti jsou odborníkům v oboru rozpustností povrchově aktivních látek dobře známy. V každém případě je vhodnější promývat směs sekundárních (2,3) alkylsulfátů od síranu sodného při teplotách pod Kraftovým teplotním rozmezím, výhodně pod Kraftovou teplotou pro nejkratší alkylový řetězec povrchově aktivní látky přítomné ve směsi, neboť se tak lze vyhnout nadměrným ztrátám sekundárních (2,3) alkylsulfátů v promývacím roztoku. Například C_{18} sekundární (2,3) alkylsulfátové povrchově aktivní látky je vhodné promývat při teplotě nižší než $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, výhodně nižší než $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dále je nutné si uvědomit, že se změnou kationtu se mění rovněž Kraftova teplota sekundárních (2,3) alkylsulfátů; promývací teplotu je tedy nutné pečlivě adjustovat.

Promývací operace lze provádět dávkově, suspendováním suchých sekundárních (2,3) alkylsulfátů v dostatečném množství vody, tj. tak aby suspenze obsahovala 10 až 50 % pevných látek, typicky po dobu 10 minut při teplotě $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ (pro C_{18} sekundární (2,3) alkylsulfáty) a konečnou tlakovou filtrací. Výhodné je, pokud suspenze obsahuje poněkud méně než 35 % hmot. pevné fáze, neboť tato konsistence je volně tekutá a lze ji během promývání dobře míchat.

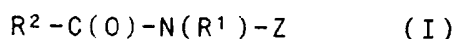
Další výhodou promývací operace je též snížení množství organických kontaminujících složek jako jsou náhodné sekundární alkylsulfáty zmiňované již výše.

Doprovodné povrchově aktivní látky

Uváděné směsné detergentní částice obsahují různé aniontové, neiontové, atd. doprovodné povrchově aktivní látky. Tyto doprovodné povrchově aktivní látky typicky tvoří 5 až 50 % hmot. z celkového množství částic. Příkladem těchto doprovodných povrchově aktivních látek jsou běžné C_{11} - C_{18}

alkylbenzensulfonáty a primární a náhodné alkylsulfáty (nezanedbatelné pro rozpustnost a sklon k lepivosti, jak bylo zmíněno výše), C₁₀-C₁₈ alkylalkoxysulfáty (zvláště EO 1-5 ethoxysulfáty), C₁₀-C₁₈ alkylalkoxykarboxyláty (zvláště EO 1-5 ethoxykarboxyláty), C₁₀-C₁₈ alkyl polyglykosidy a odpovídající sulfatované polyglykosidy, C₁₂-C₁₈ alfa-sulfonylované estery mastných kyselin, C₁₂-C₁₈ alkyl a alkylfenolalkoxyláty (zvláště ethoxyláty a směsné ethoxy/propoxy), C₁₂-C₁₈ betainy a sulfobetainy ("sultainy"), C₁₀-C₁₈ aminoxidy, apod. Ostatní běžné používané povrchově aktivní látky jsou uvedeny ve standartní literatuře. Výhodné částice předkládaného vynálezu v podstatě neobsahují alkylbenzensulfonáty. Tento rys je ve skutečnosti výhodným přínosem předkládaného vynálezu, sice že poskytuje náhradu těchto povrchově aktivních látek v pracích přípravcích.

Jednou zvláště výhodnou třídou neiontových doprovodných povrchově aktivních látek předkládaného vynálezu jsou amidy polyhydroxylových mastných kyselin (PFAS) obecného vzorce:



kde R¹ je H, C₁-C₈ uhlovodík, 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, nebo jejich směs, výhodně C₁-C₄ alkyl, výhodněji C₁ nebo C₂ alkyl, nejvýhodněji C₁ alkyl (tj. methyl); a R² je uhlovodíkový zbytek C₅-C₃₂, výhodně přímý řetězec C₇-C₁₉ alkyl nebo alkenyl, výhodněji přímý řetězec C₁₁-C₁₉ alkyl nebo alkenyl, nebo jejich směs; a Z je polyhydroxylový uhlovodíkový zbytek obsahující lineární uhlovodíkový řetězec s nejméně 2 (glyceraldehyd) nebo nejméně 3 hydroxylovými skupinami (jiné redukující cukry) přímo spojený s řetězcem nebo jeho alkoxylovaným derivátem (výhodně ethoxylovaným nebo propoxylovaným). Z je výhodně odvozeno od redukujícího cukru reduktivní aminací; výhodněji je Z glycitylová skupina. Vhodnými redukujícími cukry jsou glukóza, fruktóza, maltóza, laktóza, galaktóza, manóza a xylóza, stejně jako glyceraldehyd. Stejně jako uvedené jednotlivé cukry lze použít surové materiály, např. obilný sirup s vysokým obsahem

dextrózy, obilný sirup s vysokým obsahem fruktózy, obilný sirup s vysokým obsahem maltózy. Uvedené obilné sirupy mohou poskytovat směs cukerných složek představujících Z. Uvedený výčet nevylučuje použití i dalších vhodných surových materiálů. Z lze výhodně volit ze skupiny obsahující $-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_n-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}-(\text{CH}_2\text{OH})-(\text{CHOH})_{n-1}-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_2-(\text{CHOR}')(\text{CHOH})-\text{CH}_2\text{OH}$, kde n je celé číslo z intervalu 1 až 5 včetně a R' je H, nebo cyklický mono- nebo polysacharid a jeho alkoxylový derivát. Nejvýhodnější jsou glycityly, kde n je 4, konkrétně $-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$.

Ve vzorci I je R^1 např. N-methyl, N-ethyl, N-propyl, N-isopropyl, N-butyl, N-isobutyl, N-2-hydroxyethyl nebo N-2-hydroxypropyl. Pro vyšší pěnivost je R^1 výhodně methyl nebo hydroxyalkyl. Pokud je vyžadována nižší pěnivost je R^1 výhodně C_2 - C_8 alkyl, zvláště n-propyl, iso-propyl, n-butyl, iso-butyl, pentyl, hexyl a 2-ethyl hexyl.

$R^2-\text{C}-\text{N}<$ může být např. kokamid, stearamid, oleamid, lauramid, myristamid, kaprikamid, palmitamid, tallowamid, atd.

Při přípravě amidů polyhydroxylových mastných kyselin postupem dle Schwarze, U.S. 2 703 798, může nastat problematická kontaminace cyklickými vedlejšími produkty a jinými barevnými materiály. Tento problém řeší alternativní postupy příprav uvedené ve WO-9 206 154 a WO-9 206 984, které vedou k vysoce kvalitním amidům polyhydroxylových mastných kyselin. Tyto postupy zahrnují: reakci N-alkylaminopolyolů s výhodně methylestery mastných kyselin v rozpouštědle, s alkoxylovým katalyzátorem, při teplotě 85 °C, s výtěžkem 90 až 98 % hmot. amidů polyhydroxylových mastných kyselin, které mají nízký obsah nežádoucích (typicky méně než 1,0 % hmot.) cyklických vedlejších produktů s nevyhovující degradabilitou, zlepšenou barvu a barevnou stabilitu, např. Gardner Colors níže než 4, výhodně mezi 0 a 2. (V případě použití sloučenin jako jsou butyl, iso-butyl a n-hexyl poskytuje methanol zaváděný do reakční směsi jako součást katalyzátoru nebo vznikající během reakce dostatečně fluidní prostředí, takže použití dalších reakčních rozpouštědel není nutné.) Pokud je to žádoucí lze libovolný nezreagovaný N-alkylaminopolyol

přítomný v produktu acylovat anhydridem kyseliny, např. anhydridem kyseliny octové, maleinové a pod., kvůli snížení celkového obsahu residuálních aminů v produktu. Zbylé výchozí mastné kyseliny, které mohou potlačovat pěnivost, lze ze směsi produktů odstranit například reakcí s triethanolaminem.

Výrazem "cyklické vedlejší produkty" jsou míněny nežádoucí reakční produkty primární reakce, při níž zřejmě mnohočetné hydroxylové skupiny amidu polyhydroxylové mastné kyseliny mohou vytvářet kruhové struktury, většinou málo biodegradabilní. Odborníci v oboru jistě ocení že uváděná příprava amidů polyhydroxylových mastných kyselin vycházející z di- a vyšších sacharidů, jako je maltóza, vede k tvorbě amidů polyhydroxylových mastných kyselin v nichž lineární substituent Z (který obsahuje mnohočetné hydroxylové substituenty) je přirozeně "kapován" polyhydroxylovými kruhovými strukturami. Tyto struktury však nejsou výše zmiňovanými cyklickými vedlejšími produkty.

Popisované amidy polyhydroxylových mastných kyselin lze též sulfatovat, např. reakcí s SO_3 v pyridinu a výsledné sulfáty použít jako aniontové doprovodné povrchově aktivní látky.

Směsné částice

Vynikající vlastnosti sekundárních (2,3) alkylsulfátů týkající se volné tekutosti a rozpustnosti ve vodě, dovolují výrobci připravovat vysoce účinné detergentní částice obsahující směs sekundárních (2,3) alkylsulfátů s jednou nebo dvěma doprovodnými povrchově aktivními látkami. Tyto "vysoce účinné" částice mohou obsahovat 35 % hmot. a více, výhodně 81 % hmot. a více směsi sekundárních (2,3) alkylsulfátů s doprovodnými povrchově aktivními látkami. Takové směsi používané pro přípravu částic typicky tvoří nejméně 40 % hmot., výhodně nejméně 50 % hmot. vzhledem k hmotnosti sekundárních (2,3) alkylsulfátů, doprovodné povrchově aktivní látky a směsi doprovodných povrchově aktivních látek spolu vytvářejí vyvážený obsah přípravku.

Výrobce samozřejmě pozná, že některé určité typy povrchově aktivních látek mají sklon k lepivosti. Jiné povrchově aktivní látky jsou hygroskopické a vystaveny vysoké vlhkosti se mohou stát lepivými. V takových případech mohou výsledné směsné vysoce účinné částice vykazovat sníženou tekutost. Výrobce tento problém může překonat potažením povrchu částic činidlem podporujícím volnou tekutost, jako je jemně mletý zeolitový prášek nebo dokonce nedávno objevené jemně mleté práškové sekundární (2,3) alkylsulfáty.

Výrobce též pozná, že některé doprovodné povrchově aktivní látky způsobují, že celková rozpustnost vysoce účinných částic vyžaduje další zvýšení, zvláště ve velmi chladné vodě nebo v případě granulí s vysokou hustotou. V takových případech lze do částic inkorporovat další solubilizační činidla, typicky v množství 5 až 20 % hmot. vzhledem k celkové hmotnosti částic. Pro tento účel lze použít libovolný vysoce rozpustný materiál, typické jsou neškodné anorganické soli jako je síran sodný, hydrogenuhličitan sodný, výše uvedená stavební činidla, apod.

Uváděné směsné částice mohou obsahovat například: sekundární (2,3) alkylsulfáty a primární C_{10} - C_{18} alkylsulfáty; sekundární (2,3) alkylsulfáty a alkylethoxykarboxyláty; sekundární (2,3) alkylsulfáty a povrchově aktivní amidy polyhydroxylových mastných kyselin popsané dále; sekundární (2,3) alkylsulfáty a alkylethoxysulfáty; sekundární (2,3) alkylsulfáty a primární alkylsulfáty a amidy polyhydroxylových mastných kyselin; sekundární (2,3) alkylsulfáty a alkylethoxysulfáty a amidy polyhydroxylových mastných kyselin; sekundární (2,3) alkylsulfáty a primární alkylsulfáty a alkylethoxysulfáty a amidy polyhydroxylových mastných kyselin; sekundární (2,3) alkylsulfáty a α -sulfonované methylestery mastných kyselin; sekundární (2,3) alkylsulfáty a C_{10} - C_{18} alkylpolyglykosidy; a sekundární (2,3) alkylsulfáty a α -sulfonované methylestery mastných kyselin a amidy polyhydroxylových mastných kyselin. Dále lze připravit částice obsahující sekundární (2,3) alkylsulfáty a běžná C_{10} - C_{18} mýdla. Předcházející příklady jsou ilustrativními příklady

uváděných smésných částic nikterak neomezující další možnosti, jaké mohou napadnout zkušeného výrobce.

Uváděné částice obsahující sekundární (2,3) alkylsulfáty lze připravit řadou dobře známých postupů. Částice lze například připravovat aglomerací, při níž jsou pevné látky (včetně sekundárních (2,3) alkylsulfátů) ztláčovány, míchány a spojovány pojivem. Vhodnými aparaturami pro aglomeraci jsou mixery na suché prášky, fluidní lože a turbilizery, dostupné u výrobců jako je Lödige, Eric, Bepex a Aeromatic.

Jiný postup přípravy částic spočívá v protlačování. Podle tohoto postupu jsou pevné látky jako sekundární (2,3) alkylsulfáty ztláčovány dohromady pumpováním vlhkého prášku při relativně vysokých tlacích a vysokých energetických vstupech malými otvory razidlové desky. Výsledkem tohoto postupu jsou tyčinkovité částice, které lze dělit na částice libovolné požadované velikosti. Aparatura zahrnuje axiální nebo radiální protlačovací stroje, například stroje výrobců Fuji, Bepex a Teledyne/Readco.

Jiným postupem přípravy částic je hrudkování. Podle tohoto postupu je kapalná směs obsahující požadované složky (tj. jednou složkou jsou sekundární (2,3) alkylsulfátové částice) pumpována pod vysokým tlakem a rozprašována do chlazeného vzduchu. Při ochlazování rozstříkované kapičky tuhnou a tak vznikají částice. Tuhnutí nastává díky fázovému přechodu roztaveného pojiva na pevnou látku, nebo díky vázání volné vlhkosti do krystalicky vázané formy některými hydratovatelnými látkami obsaženými v původní kapalné směsi.

Další postup přípravy částic spočívá v lisování. Tento postup připomíná přípravu tablet; částice (tj. sekundární (2,3) alkylsulfátové) vznikají vtlačováním zdrojového prášku pevných látek do matrice/formy na válcích nebo plochých deskách.

Jiný postup přípravy částic spočívá v chladnutí taveniny. Podle tohoto postupu vznikají částice ochlazením taveniny sekundárních (2,3) alkylsulfátů a libovolné vhodné přísady, například ve formě nebo jako kapičky.

Pro zvýšení integrity a pevnosti částic lze někdy

předcházející postupy doplnit o přísadu pojiva. Vhodným pojivem pro sekundární (2,3) alkylsulfáty je samotná voda, neboť vede k rozpouštění některých sekundárních (2,3) alkylsulfátů a tím k projevu jejich vazebné schopnosti. Dalšími vhodnými pojivy jsou např. škroby, polyakryláty, karboxymethylcelulóza a pod. V literatuře zabývající se tvorbou částic je uvedena řada pojiv. Pokud jsou pojiva použita, jejich obsah se typicky pohybuje v rozmezí 0,1 až 5 % hmot. vzhledem k hmotnosti hotových částic.

Jak bylo uvedeno výše, podle jednoho provedení vynálezu lze do směsi částic přidat různé přísady, jako např. plnidla jako hydratovatelné a nehydratovatelné soli, krystalické a sklovité pevné látky, různé přísady s čistícími účinky jako jsou zeolity apod. Uvedená plnidla jsou typicky obsažena v množství do 40 % hmot. vzhledem k hmotnosti částic.

Částice připravené uvedenými postupy lze následně sušit nebo chladit kvůli adjustování pevnosti, fyzikálním vlastnostem a konečnému obsahu vody, podle přání výrobce.

Tvorba částic

Jeden způsob přípravy částic obsahujících sekundární (2,3) alkylsulfátové povrchově aktivní látky a doprovodné povrchově aktivní látky zahrnuje smíchání taveniny sekundárních (2,3) alkylsulfátů s taveninou jedné nebo více doprovodných povrchově aktivních látek a tvarování výsledné tuhnoucí taveniny do částic nebo hrudek požadované velikosti. Vhodné velikosti lze dosáhnout např. v míchadlech např. obchodní značky OSTER nebo ve velkokapacitních mlýnech např. obchodní značky WILEY.

Podle alternativního postupu lze taveninu obsahující směsné povrchově aktivní látky a doprovodné povrchově aktivní látky rozstříkovat tryskou za vzniku kapiček, které tuhnou na částice požadované velikosti.

Jiný postup zahrnuje rotující disk, který rozstříkuje kapičky taveniny obsahující směsné povrchově aktivní látky a doprovodné povrchově aktivní látky. Kapičky chladnutím

tuhnou a mohou být dále prosávány síty k zajištění požadované velikosti. Podle jiného postupu lze použít hrudkovací věže, která poskytuje částice v rozmezí velikostí blížícímu se k určené hodnotě.

Další postup zahrnuje tuhnutí homogenní taveniny obsahující směsné povrchově aktivní látky a doprovodné povrchově aktivní látky a rozdrcení ztuhlé směsi na částice. Při vysoce účinném drcení lze použít kladiva, tyčí a kulových mlýnů. Jiný postup používá méně účinné drcení, např. protlačování síty o určité velikosti ok.

Pokud směsné povrchově aktivní látky a doprovodné povrchově aktivní látky tvoří hlavní část detergentního přípravku, pohybuje se velikost částic typicky v rozmezí 400 až 1 600 μm . Pokud se částice sekundárních (2,3) alkylsulfátů používají k potahování větších částic tvořených uvedenými směsnými povrchově aktivními látkami a doprovodnými povrchově aktivními látkami, bývají podstatně jemnější, typicky 0,1 až 5 μm . Ve všech případech lze výslednou velikost částic upravit použitím standartních sít.

Granulovací zařízení

Přípravě granulovaných částic a detergentních přípravků předkládaného vynálezu slouží různé prostředky a zařízení. Podle současné průmyslové praxe v této oblasti jsou vhodnými prostředky rozprašovací-sušicí věže, které vyrábějí granulované prací prášky s hustotou nižší než 550 g/l. Běžnou techniku rozstřikování a sušení lze tedy považovat za obecný postup v rámci předkládaného vynálezu. Pokud se chce výrobce vyhnout rozstřikovacímu a sušicímu postupu, může použít komerčně dostupná míchací, zahušťovací a granulovací zařízení. Následující popis zahrnuje příklady zařízení vhodných pro předkládané účely, v žádném případě není omezujícím výčtem.

Pro předkládané postupy lze použít vysokootáčkový mixer/zahušťovadlo. Vyhovující je například zařízení prodávané pod obchodní značkou "Lödige CB30" Recycler, které obsahuje statický cylindrický mixovací buben s centrální rotační osou

vybavenou míchacími/řezacími čepelími. Při použití jsou složky detergentního přípravku umístěny do bubnu a rotační osa s čepelími je spuštěna na rychlost 100 až 2500 ot/min, což vede k důkladnému promíchání/zahuštění. Další vyhovující zařízení je prodáváno pod obchodní značkou "Shugi Granulator" nebo "Drais K-TTP 80". Podle požadovaného stupně zahuštění a/nebo aglomerace mohou zahrnovat výrobní stupně ještě další zahušťovací operace. Vybavení pro tyto kroky je dostupné pod obchodní značkou "Lödige KM300 Mixer" nebo "Lödige Ploughshare". Takové zařízení typicky pracuje v rozmezí otáček 40 až 160 ot/min. Další vhodné zařízení je "Drais K-T 160".

Jinou vhodnou možnost provádění granulace dává zařízení využívající míchání na fluidním loži. Podle tohoto postupu jsou různé složky finálního přípravku spojeny do husté vodné suspenze a rozstříkovány do fluidního lože částic obsahujících sekundární (2,3) alkylsulfáty a doprovodné povrchově aktivní látky, což vede k tvorbě finálních detergentních granulí. Podle alternativního provedení lze hustou suspenzi rozstříkovat do fluidního lože zeolitových částic nebo částic vrstevnatého silikátu, nebo do směsi částic obsahujících sekundární (2,3) alkylsulfáty a doprovodné povrchově aktivní látky a zeolit a/nebo vrstevnatý silikát. V těchto postupech je prvním krokem mixování husté suspenze v přístrojích "Lödige CB30" nebo "Flexomix 160", dodávaných firmou Shugi. Dále lze použít fluidní nebo pohyblivé lože vyráběné pod obchodní značkou "Escher Wyss". Další typy vhodných granulačních zpracujících strojů jsou uvedeny v U.S. Patentu 2 306 898, G. L. Heller, 29.12.1942.

Podmínky pro zahušťovací operace

Výhodným rysem předkládaného vynálezu při formování částicového charakteru částic obsahujících sekundární (2,3) alkylsulfáty a doprovodné povrchově aktivní látky je možnost využít široké spektrum zpracujících strojů a výrobních postupů vedoucích k detergentním přípravkům s nízkou hustotou, nebo výhodněji s vysokou hustotou, vysokou rozpustností a volnou

tekutostí granulí. Uvedené výrobní postupy umožňují přípravu granulí o hustotě vyšší než 550 g/l (pod touto hranicí lze hovořit jako o nízkohustotních částicích), výhodně vyšší než 650 g/l.

Podle jiného provedení lze předkládané přípravky vyrábět kombinací rozstřikovacího/sušicího postupu s míchacím/zahušťovacím postupem. Podle tohoto postupu je vodná hustá suspenze různých tepelně stálých složek finálního detergentního přípravku formována do homogenních granulí běžným postupem v rozstřikovací/sušicí věži. Vzniklé granule se poté smísí s částicemi obsahujícími sekundární (2,3) alkylsulfáty a doprovodné povrchově aktivní látky v rotačním mixeru/zahušťovací aparatuře, mísení probíhá 1 až 5 min při rychlosti otáček 500 až 1500 ot/min. Modifikace tohoto postupu umožňuje přidání tepelně stálých složek detergentního přípravku jako jsou čisticí enzymy a bělidla až ve stupni míchání/zahušťování.

Podle jiného provedení lze přípravky vyrábět a zahušťovat v soustavě po sobě následujících zařízení pro míchání a pro zahušťování. Tak lze například zvolené složky přípravku mísit v mixeru Lödige po dobu 0,1 až 1,0 min a potom zahušťovat v jiném mixeru Lödige po dobu 1 až 5 minut.

Ještě jiný postup přípravy zahuštěných granulí přípravku využívá kterýkoliv z předcházejících postupů a doplňuje je krokem přidání jemně mletých částic (typicky v rozmezí velikostí 0,1 až 10 μm) obsahujících buď čisté sekundární (2,3) alkylsulfáty nebo jejich směs s doprovodnými povrchově aktivními látkami. Tento postup vede k přítomnosti částic sekundárních (2,3) alkylsulfátů na povrchu zahuštěných granulí, což zvyšuje jejich volnou tekutost a snižuje spékání.

Ještě dalším alternativním postupem je rozstřikování vodné husté suspenze (obsahující typicky 80 % hmot. pevných složek) obsahující zvolené detergentní složky do fluidního lože částic obsahujících sekundární (2,3) alkylsulfáty a doprovodné povrchově aktivní látky (o typické velikosti 400 až 1 200 μm). Vzniklé částice lze dále zahustit v aparatuře Lödige, jak již bylo uvedeno výše.

Dodatečné přísady

Předkládané detergentní přípravky obsahují kromě částic sekundárních (2,3) alkylsulfátů a doprovodných povrchově aktivních látek různé další dodatečné přísady. Následují příklady těchto přísad, konkrétní výběr se však nemusí omezovat pouze na ně.

Enzymy - enzymy lze přidávat do detergentních přípravků kvůli mnoha výhodám jež přinášejí v oblasti pracích účinků, což představuje odstraňování skvrn na bázi bílkovin, uhlovodíků nebo triglyceridů, zabránění odbarvování barevných tkanin a regeneraci vláken. Vhodnými enzymy jsou proteázy, amylázy, lipázy, celulózy a peroxidázy a jejich směsi. Lze zařadit i další typy enzymů, různého původu, např. rostlinného, živočišného, bakteriálního, enzymů pocházejících z hub nebo droždí. Výběr enzymů však musí respektovat určitá kritéria, například závislost aktivity na pH a/nebo optimum stability, tepelnou stabilitu, stabilitu v prostředí aktivních detergentů, stavebních složek přípravku atd. Z tohoto hlediska jsou výhodné enzymy pocházející z bakterií a hub, například bakteriální amylázy a proteázy a celulózy z hub.

Enzymy jsou obvykle obsaženy v množství do 5 mg, výhodněji 0,01 až 3 mg aktivního enzymu v jednom gramu přípravku. Vyjádřeno jinak přípravky obsahují 0,001 až 5 % hmot., výhodněji 0,01 až 1 % hmot. komerčního enzymového preparátu. Proteázy jsou obvykle obsaženy v množství poskytujícím aktivitu 0,005 až 0,1 Ansonových jednotek (AU) na gram přípravku.

Vhodnými proteázami jsou subtilsiny připravované z některých kmenů *B. subtilis* a *B. licheniformis*. Jiné vhodné proteázy mají maximum aktivity při pH 8 až 12, pocházejí z kmene *Bacillus*. Tyto proteázy vyvinula a prodává firma Novo Industries A/S pod registrovanou obchodní značkou ESPERASE. Přípravu těchto a analogických enzymů uvádí v popise Britská patentová přihláška č. 1 243 784, Novo. Mezi vhodné komerčně dostupné proteolytické enzymy patří enzymy prodávané pod

obchodními značkami ALCALASE a SAVINASE vyráběné Novo Industries A/S (Dánsko) a MAXATASE vyráběné International Bio-Synthetics, Inc. (Nizozemsko). Další vhodné proteázy jsou Proteáza A (viz Evropská patentová přihláška 130 756, vydaná 9.1.1985) a Proteáza B (viz Evropská patentová přihláška poř. č. 87303761.8, podaná 28.4.1987 a Evropská patentová přihláška 130 756, Bott a kol., vydaná 9.1.1985).

Vhodnými amylázami jsou např. α -amylázy popsané v popise Britské patentové přihlášky č. 1 296 839 (Novo), RAPIDASE, International Bio-Synthetics, Inc a TERMAMYL, Novo Industries.

Celulázy vhodné pro předkládaný vynález jsou jak bakteriální celulázy, tak celulázy pocházející z hub. Je výhodné pokud jejich aktivitní maximum spadá do rozmezí pH 5 až 9,5. Vhodné celulázy jsou popsány v U.S. Patentu 4 435 307, Barbesgoard a kol., vydaném 6.3.1984. Patent popisuje houbové celulázy produkované kmenem *Humicola insolens* a *Humicola* DSM1800, nebo celulázy 212 - produkované houbami rodu *Aeromonas* a celulázy extrahované z hepatopankreasu mořských měkčáků (*Dolabella Auricula Solander*). Vhodné celulázy jsou rovněž popsány v GB-A-2 075 028; GB-A-2 095 275 a DE-OS-2 247 832.

Lipázy vhodné pro použití v detergentních přípravcích jsou lipázy produkované mikroorganismy skupiny *Pseudomonas*, např. *Pseudomonas stutzeri* ATTC 19.154, jak uvádí Britský patent 1 372 034. Dále lipázy uvedené v Japonské patentové přihlášce 53-20487, uveřejněné 24.2.1978. Tuto lipázu vyrábí Amano Pharmaceutical Co. Ltd., Nagoya, Japonsko, pod obchodní značkou Lipase P "Amano", dále zmiňována jako "Amano-P". Další komerční lipázy zahrnují Amano-CES, lipázy pocházející z *Chromobacter viscosum*, např. *Chromobacter viscosum* var. *lipolyticum* NRRLB 3673, dodávané Toyo Jozo Co., Tagata, Japonsko; a dále lipázy z *Chromobacter viscosum* z U.S. Biochemical Corp., USA a Disoynt Co., Nizozemsko a lipázy pocházející z *Pseudomonas gladioli*. Výhodnou lipázou pro předkládaný vynález je LIPOLASE pocházející z *Humicola lanuginosa* vyráběná Novo (viz též EPO 341 947).

Peroxidázy se používají v kombinaci se zdroji kyslíku,

např. peroxyuhličitany, peroxyboritany, peroxysířany, peroxid vodíku, atd. Jsou používány jako "bělicí roztok" tj. roztok zabraňující přenosu barev nebo pigmentů mezi různými substráty během praní. Mezi peroxidázy známé v příslušné oblasti techniky patří například peroxidáza z křenu, lignináza, haloperoxidázy jako jsou chloro- a bromo-peroxidáza. Detergentní přípravky obsahující peroxidázy jsou uvedeny např. v PCT mezinárodní přihlášce WO 89/099813, vydané 19.10.1989, O. Kirk, Novo Industries A/S.

Řada enzymů a způsoby jejich začlenění do syntetických detergentních granulí je též uvedena v U.S. Patentu 3 553 139, vydaném 5.1.1971, McCarty a kol. Oblastí enzymů se dále zabývají dokumenty: U.S. Patent 4 101 457, Place a kol., vydaný 18.7.1978 a U.S. Patent 4 507 219, Hughes a kol., vydaný 26.3.1985. Enzymatickými materiály použitelnými do detergentních přípravků a způsoby jejich začlenění do těchto přípravků se též zabývá U.S. Patent 4 261 868, Horn a kol., vydaný 14.4.1981. Enzymy určené do detergentních přípravků lze stabilizovat různými způsoby. Postupy stabilizace enzymů se zabývají U.S. Patent 4 261 868, Horn a kol., vydaný 14.4.1981, U.S. Patent 3 600 319, Gedge a kol., vydaný 17.8.1971 a vydání Evropské patentové přihlášky č. 0 199 405, přihláška č. 86200586.5, publikovaná 29.10.1986, Venegas. Enzymové stabilizační systémy jsou též popsány např. v U.S. Patentech 4 261 868, 3 600 319 a 3 519 570.

Stabilizátory enzymů - enzymy využívané v předkládaném vynálezu jsou stabilizovány přítomností ve vodě rozpustných zdrojů vápenatých iontů ve finálních výrobcích, jež dodávají enzymům vápenaté ionty. Dodatečný stabilizační efekt může poskytovat přítomnost různých dalších stabilizátorů známých v této oblasti techniky, zvláště látky na bázi boritanů: viz Severon U.S. 4 537 706, jak je uvedeno výše. Typický detergent obsahuje 1 až 30, výhodně 2 až 20, výhodněji 5 až 15 a nejvýhodněji 8 až 12 mmol/l vápenatých iontů ve finálním přípravku. Aktuální obsah se může měnit podle množství přítomného enzymu a jeho odpovědi na vápenaté ionty. Hladina vápenatých iontů v přípravku by měla být volena tak, aby bylo

stále k dispozici minimální množství iontů pro enzym, po komplexaci stavebními složkami, mastnými kyselinami atd. Zdrojem vápenatých iontů může být libovolná ve vodě rozpustná vápenatá sůl, např. chlorid vápenatý, síran vápenatý, hydroxid vápenatý, mravenčan vápenatý a octan vápenatý. Malé množství vápenatých iontů, běžně 0,05 až 0,4 mmol/l, je vždy v přípravku přítomno ve vodě jež je součástí enzymové suspenze a složkou přípravku. Pevné detergentní přípravky předkládaného vynálezu obsahují dostatečné množství ve vodě rozpustných zdrojů vápenatých iontů, aby poskytovaly uvedené vhodné hladiny pro práci prostředky. Alternativně může postačovat přirozená tvrdost vody.

Je nutné si uvědomit, že uváděná množství vápenatých iontů jsou postačující pro stabilizaci enzymů. Další přídavky vápenatých iontů se do přípravků zavádějí, aby se zvýšila schopnost odstraňování mastných nečistot. Z toho tedy vyplývá, že přípravky obsahují 0,5 až 2 % hmot. ve vodě rozpustných zdrojů vápenatých iontů. Aktuální obsah se může měnit s množstvím a typem enzymu použitého v přípravku.

Předkládané přípravky případně, ale výhodně, dále obsahují různé další stabilizátory, zvláště stabilizátory na bázi boritanů. Typicky bývají tyto stabilizátory zastoupeny v přípravku v množství 0,25 až 10 % hmot., výhodně 0,5 až 5 % hmot., výhodněji 0,75 až 3 % hmot. kyseliny borité nebo jiného boritanu schopného uvolňovat v přípravku kyselinu boritou (vypočteno pro kys. boritou). Kyselina boritá je výhodná, i když vhodné jsou i další sloučeniny bóru jako je oxid boritý, borax a boritany alkalických kovů (např. ortho-, meta- a pyroboritan sodný a pentaboritan sodný). Místo kyseliny borité lze též použít substituované kyseliny borité (např. kyselina fenyloboritá, butanboritá a p-bromfenylboritá).

Vedle enzymů, mohou předkládané přípravky dále obsahovat jednu nebo více přídavných detergentních látek, nebo jiných materiálů, které zvyšují čisticí vlastnosti, zlepšují praní čištěného substrátu, nebo modifikují estetické vlastnosti detergentního přípravku (např. parfémy, barviva, atd.). V následující části jsou uvedeny ilustrativní příklady

přídavných materiálů.

Stavební složky - předkládané přípravky někdy obsahují detergentní stavební složky ovlivňující tvrdost vody. Lze použít stavební složky anorganické i organické povahy. Stavební složky v pracích přípravných napomáhají odstraňování nečistot částicového charakteru.

Množství stavební složky v přípravku je proměnlivé, závisí na konečném použití přípravku a požadované finální formě. Pokud jsou stavební složky v přípravku zahrnuty, představují množství nejméně 1 % hmot. vzhledem k hmotnosti přípravku. Granulované přípravky typicky obsahují 10 až 80 % hmot., typičtěji 15 až 50 % hmot. detergentní stavební složky. Přípustné jsou však nižší i vyšší hladiny.

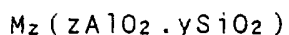
Mezi anorganické stavební složky patří např. (ale nejen tyto) látky: soli alkalických kovů, amonné a alkanolamonné s polyfosfáty (např. trifosfáty, pyrofosfáty a sklovité polymerní meta-fosfáty), fosfonáty, kyselina fytová, silikáty, uhličitany (včetně kyselých uhličitánů a semiuhličitánů), sírany a hlinitokřemičitany. V některých oblastech jsou vyžadovány nefosfátové stavební složky. Je podstatné, že předkládané přípravky jsou funkční i v případě, že obsahují tzv. "slabé" stavební složky (ve srovnání s fosfáty), jako je např. citrát, nebo v tzv. "underbuilt" podmínkách, které nastávají v případech kdy přípravek obsahuje zeolit nebo vrstevnatou silikátovou stavební složku. Sekundární (2,3) sulfáty spolu s enzymovými složkami mají dokonce lepší vlastnosti v přítomnosti slabých nefosfátových stavebních složek, které umožňují přítomnost volných vápenatých iontů.

Příkladem silikátových stavebních složek jsou silikáty alkalických kovů, zvláště sloučeniny s poměrem SiO_2 ku Na_2O v rozmezí 1,61 až 3,2:1 a vrstevnaté silikáty, jako je např. vrstevnatý silikát sodný popsáný v U.S. Patentu 4 664 839, vydaný 12.5.1987, H.P. Rieck. NaSKS-6 je obchodní značka pro krystalický vrstevnatý silikát vyráběný firmou Hoechst (běžně označovaný jako "SKS-6"). Narozdíl od zeolitových stavebních složek Na SKS-6 silikátová stavební složka neobsahuje hliník. Na SKS-6 má delta- Na_2SiO_5 morfologickou formu vrstevnatého

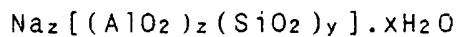
silikátu. Lze jej připravit postupy uvedenými v Německém DE-A-3 417 649 a DE-A-3 742 043. SKS-6 je pro předkládané přípravky velmi výhodný, lze však použít i jiné vrstevnaté silikáty jako např. sloučeniny obecného vzorce $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$, kde M představuje sodík nebo vodík, x je číslo od 1,9 do 4, výhodně 2 a y je číslo od 0 do 20, výhodně 0. Mezi různé další vrstevnaté silikáty firmy Hoechst patří NaSKS-5, NaSKS-7 a NaSKS-11, v alfa, beta a gama formách. Jak již bylo uvedeno výše, nejvýhodnější pro předkládaný vynález jsou delta- Na_2SiO_5 (NaSKS-6 forma). Vhodné jsou i další silikáty, například magnezium silikát, který způsobuje křehkost granulovaných přípravků, stabilizuje kyslíkatá bělidla a je složkou systému ovlivňujícího pěnivost přípravku.

Příkladem uhličitanových stavebních složek jsou uhličitaný alkalických kovů a kovů alkalických zemin, uvedené v Německé patentové přihlášce č. 2 321 001, vydané 15.11.1973.

Pro předkládaný vynález mají velmi vhodné vlastnosti aluminosilikátové stavební složky. V současné době mají tyto aluminosilikáty velký význam ve vysoce účinných granulovaných detergentních přípravcích. Mezi aluminosilikátové stavební složky lze zahrnout látky empirického vzorce:



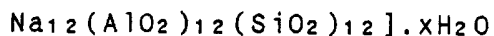
kde M představuje iont sodný, draselný, amonný, nebo substituovaný amonný, z je číslo z intervalu 0,5 až 2, a y je 1, tento materiál má kapacitu pro výměnu hořčnatých iontů nejméně 50 miligramekvivalentů tvrdosti CaCO_3 na gram bezvodého aluminosilikátu. Výhodnými aluminosilikáty jsou zeolitové stavební složky vzorce:



kde z a y jsou celá čísla nejméně 6, molární poměr z ku y je v rozmezí 1 až 0,5 a x je celé číslo v intervalu 15 až 264.

Vhodné aluminosilikátové iontoměniče jsou komerčně dostupné. Ze strukturního hlediska mohou být ve formě krystalické nebo amorfni. mohou být původu přírodního i syntetické. Postupem přípravy aluminosilikátových iontoměničů se zabývá U.S. Patent 3 985 669, Krummel a kol. 12.10.1976. Krystalické syntetické aluminosilikáty vhodné pro

předkládaný vynález jsou komerčně dostupné pod názvem Zeolit A, Zeolit P (B), a Zeolit X. Velmi výhodného provedení vynálezu používá aluminosilikátový iontoměnič vzorce:



kde x je 20 až 30, výhodně 27. Tento materiál je znám pod označením Zeolit A. Výhodně mají aluminosilikáty částice o průměru 0,1 až 10 μm .

Mezi organické detergentní stavební složky vhodné pro předkládaný vynález lze zahrnout (ale nejen tyto) řadu různých polykarboxylových sloučenin. Zde užívaný výraz "polykarboxyláty" se týká sloučenin, které nesou více karboxylových skupin, výhodně nejméně 3. Polykarboxylové stavební složky lze do přípravku přidávat ve formě kyselin nebo neutralizované jako soli. Pokud je volena forma solí, vhodné jsou soli alkalických kovů jako sodné, draselné, lithné nebo alkanolamonné.

Mezi karboxylátové stavební složky lze zahrnout různé kategorie vhodných materiálů. Jednou důležitou kategorií jsou etherové polykarboxyláty, včetně oxysukcinátu uvedeného Bergem v U.S. Patentu 3 128 287, 7.4.1964 a Lambertim a kol. v U.S. Patentu 3 635 830, 18.1.1972. Viz též stavební složky "TMS/TDS" uvedené Bushem a kol. v U.S. Patentu 4 663 071, 5.5.1987. Další vhodné etherové polykarboxyláty jsou cyklické sloučeniny, konkrétně alicyklické sloučeniny uvedené např. U.S. Patentech 3 923 678, 3 835 163, 4 158 635, 4 120 875 a 4 102 903.

Další vhodné stavební složky detergentů jsou etherové hydroxypolykarboxyláty, kopolymery maleinanhydridu s ethylen- nebo vinylmethyl-etherem, kyselina 1,3,5,-trihydroxybenzen-2,4,6-trisulfonová, kyselina karboxymethyloxyjantarová, různé alkalické, amonné a substituované amonné soli polyacetátů jako je např. kyselina ethylendiamintetraoctová a kyselina nitrilotrioctová, dále polykarboxyláty jako kyselina melitová, jantarová, oxydijantarová, polymaleinová, benzen-1,3,5-trikarboxylová, karboxymethyloxyjantarová a rozpustné soli uvedených kyselin.

Významnými polykarboxylátovými stavebními složkami

předkládaného vynálezu jsou citrátové stavební složky, např. kyselina citrónová a její rozpustné soli (hlavně sodná), vzhledem ke snadné dostupnosti z obnovitelných zdrojů a biodegradabilitě. Citráty lze v granulovaných přípravcích použít v kombinaci se zeolitovými stavebními složkami, nebo složkami vrstevnatého silikátu. Oxidiskucináty jsou rovněž velmi vhodné pro uvedené přípravky a kombinace.

Další vhodné složky pro předkládané detergentní přípravky jsou 3,3-dikarboxy-4-oxa-1,6-hexandioáty a příbuzné sloučeniny uvedené v U.S. Patentu 4 566 984, Bush, 28.1.1986. Mezi vhodné sukcinátové stavební složky lze zahrnout kyseliny C₅-C₂₀ alkyl a alkenyl jantarové a jejich soli. Velmi výhodnou sloučeninou tohoto typu je kyselina dodecenylijantarová. Specifickými příklady sukcinátových stavebních složek jsou laurylsukcinát, myristylsukcinát, palmitylsukcinát, 2-dodecenylsukcinát (výhodný), 2-pentadecenylsukcinát, apod. Velmi výhodnou stavební složkou uvedené skupiny je laurylsukcinát, uvedený v Evropské patentové přihlášce 86200690.5/0 200 263, 5.11.1986.

Další vhodné polykarboxyláty jsou uvedeny v U.S. Patentu 4 144 226, Crutchfield a kol., 13.3.1979 a U.S. Patentu 3 308 067 Diehl, 7.3.1967. Viz též Diehl, U.S. Patent 3 723 322.

K posílení stavební aktivity lze do přípravků dále včlenit mastné kyseliny, buď samotné nebo v kombinaci s výše uvedenými stavebními složkami, zvláště s citráty a/nebo sukcináty. Výrobce by měl vzít v úvahu, že použití mastných kyselin obecně vede ke snížení pěnivosti.

V situacích, které umožňují použití stavebních složek na bázi fosforu lze volit různé alkalické fosfáty, jako dobře známý tripolyfosforečnan sodný, pyrofosforečnan sodný a ortofosforečnan sodný. Též lze použít ethan-1-hydroxy-1,1-difosfonát a jiné známé fosfonáty (viz např. U.S. Patenty 3 159 581, 3 213 030, 3 422 021, 3 400 148 a 3 422 137).

Bělidla - bělicí činidla a aktivátory

Předkládané detergentní přípravky případně dále obsahují bělicí činidla nebo bělicí přípravky obsahující bělicí činidlo a jeden nebo více bělicích aktivátorů. Pokud jsou bělidla v přípravku obsažena, jejich množství se pohybuje v rozmezí 1 až 30 % hmot., typičtěji 5 až 20 % hmot. vzhledem k hmotnosti přípravku, zvláště v případě přípravků určených na praní. Pokud jsou v přípravku obsaženy bělicí aktivátory, jejich množství se pohybuje v rozmezí 0,1 až 60 % hmot., typičtěji 0,5 až 40 % hmot. vzhledem k bělicímu přípravku zahrnujícímu bělicí činidlo plus aktivátor.

Bělicí činidla vhodná pro předkládaný vynález jsou činidla určená pro čištění textilu, tvrdých povrchů a pro další čistící účely. Mezi tato bělicí činidla patří kyslíkatá činidla a další. Vhodné jsou perboritany, např. perboritan sodný (např. mono-, nebo tetra-hydrát).

Zvláštní kategorií bělicích činidel, jež lze použít bez jakýchkoli omezení jsou perkarboxylové kyseliny a jejich soli. Vhodnými příklady této třídy činidel jsou magnezium monoperoxyftalát hexahydrát, hořečnatá sůl meta-chlorperbenzoové kyseliny, kyselina 4-nonylamino-4-oxoperoxymásečná a kyselina diperoxydodekandiová. Tato bělicí činidla jsou uvedena v U.S. Patentu 4 483 781, Hartman, 20.11.1984, U.S. Patentové přihlášce 740 446, Burns a kol., 20.2.1985 a v U.S. Patentu 4 412 934, Chung a kol. 1.11.1983. Vysoce výhodným bělicím činidlem je 6-nonylamino-6-oxoperoxykapronová kyselina uvedená v U.S. Patentu 4 634 551, Burns a kol., 6.1.1987.

Dalšími vhodnými bělicími činidly jsou peroxidová činidla. Příkladem těchto činidel jsou uhličitán sodný peroxyhydrát a ekvivalentní peruhličitánová bělidla, pyrofosfát sodný peroxyhydrát, močovina peroxyhydrát a peroxid sodný. Též lze použít persulfátová bělidla (např. OXONE, vyráběný firmou DuPont).

Dále lze použít směsi bělicích činidel.

Peroxidová bělidla, perboritany, peruhličitany atd. lze výhodně kombinovat s bělicími aktivátory, které vedou ve

vodném prostředí k in situ uvolňování perkyseliny odpovídající použitému aktivátoru. Různé příklady aktivátorů (neomezující možný výběr) jsou uvedeny v U.S. Patentu 4 915 854, Mao a kol., 10.4.1990 a v U.S. Patentu 4 412 934. Typickými aktivátory jsou nonanoyloxybenzen sulfonát (NOBS) a tetraacetyl diamin (TAED), vhodná je i jejich směs. Další typické aktivátory pro předkládané přípravky jsou uvedeny v U.S. Patentu 4 634 551.

V této oblasti techniky jsou dále známa bělicí činidla, nepůsobící na bázi peroxidů, vhodná pro předkládaný vynález. Jedním významným typem nekyslíkatých bělidel jsou činidla na bázi sulfonátů zinku a/nebo aluminium ftalocyaniny, viz U.S. Patent 4 033 718, Holcombe a kol., 5.7.1977. Pokud jsou tyto látky v přípravku obsaženy, jejich množství se pohybuje v rozmezí 0,025 až 1,25 % hmot., zvláště vhodný je ftalocyanin zinku.

Polymerní činidla uvolňující nečistoty

Přípravky předkládaného vynálezu mohou obsahovat kterékoliv polymerní činidlo uvolňující nečistoty známé odborníkům v oboru. Polymerní činidla uvolňující nečistoty mají hydrofilní část, která způsobuje hydrofilitu povrchu hydrofobních vláken např. polyesterových a nylonových, a hydrofobní část, která se ukládá na povrchu hydrofobních vláken a zůstává na nich adherována v průběhu všech prací a máchacích cyklů a tak slouží jako kotva hydrofilních částí. Díky této vlastnosti lze skvrny, které odolají činidlu uvolňujícímu nečistoty v prvním pracím cyklu, snadněji odstranit v následujících cyklech.

Polymerní činidla uvolňující nečistoty použitelná v předkládaném vynálezu zahrnují taková činidla uvolňující nečistoty, která mají: (a) jednu nebo více neiontových hydrofilních složek obsahující především (i) polyoxyethylenové segmenty o stupni polymerace nejméně 2, nebo (ii) oxypropylenové nebo polyoxypropylenové segmenty o stupni polymerace 2 až 10, přičemž uvedený hydrofilní segment

neobsahuje žádnou oxypropylenovou jednotku která by nebyla na obou koncích vázána se sousední skupinou etherovou vazbou, nebo (iii) směs oxyalkylenových jednotek obsahujících oxyethylenové jednotky a 1 až 30 oxypropylenových jednotek, přičemž uvedená směs obsahuje dostatečné množství oxyethylenových jednotek k zajištění zvýšené hydrofility povrchu běžných polyesterových syntetických vláken při deponování činidla uvolňujícího nečistoty na povrchu vláken, uvedené hydrofilní segmenty výhodně obsahují nejméně 25 % hmot. oxyethylenových jednotek, výhodněji, speciálně u složek obsahujících 20 až 30 oxypropylenových jednotek, nejméně 50 % hmot. oxyethylenových jednotek; nebo (b) jednu nebo více hydrofobních jednotek obsahujících (i) C_3 oxyalkylentereftalátové segmenty, které, pokud uvedené hydrofobní segmenty též obsahují oxyethylentereftalát, jsou zastoupeny v poměru oxyethylentereftalát ku C_3 oxyalkylentereftalátům 2:1 nebo nižším, (ii) C_4 - C_6 alkylenové nebo oxy C_4 - C_6 alkylenové segmenty nebo jejich směs, (iii) poly(vinylesterové) segmenty, výhodně poly(vinylacetát) o stupni polymerace nejméně 2, nebo (iv) C_1 - C_4 alkyl ethery nebo C_4 hydroxyalkyletherové substituenty, nebo jejich směs, přičemž uvedené substituenty jsou přítomny ve formě C_1 - C_4 alkyl etherových nebo C_4 hydroxyalkyletherových derivátů celulózy, nebo jejich směsi a uvedené celulózové deriváty jsou amfifilní, tj. mají dostatečné množství C_1 - C_4 alkyletherových a/nebo C_4 hydroxyalkyletherových jednotek které se mohou deponovat na povrchu běžných syntetických vláken pro zvýšení hydrofility povrchu; nebo uváděná polymerní činidla uvolňující nečistoty předkládaného vynálezu zahrnují kombinaci složek (a) a (b).

Typicky mají polyoxyethylenové segmenty zahrnuté pod bodem (a)(i) stupeň polymerace 2 až 200, i když lze použít i vyšší hladiny, výhodně 3 až 150, výhodněji 6 až 100. Vhodné C_4 - C_6 alkylenové hydrofobní segmenty zahrnují (ale nejen tyto) koncově keповané polymerní činidla uvolňující nečistoty jako např. $MO_3S(CH_2)_nOCH_2CH_2O-$, kde M je sodík a n je celé číslo z intervalu 4 až 6, jak je uvedeno v U.S. Patentu 4 721 580,

Gosselink, 26.1.1988.

Polymerní činidla uvolňující nečistoty použitelná v předkládaném vynálezu též zahrnují deriváty celulózy jako např. hydroxyether celulóзовé polymery, kopolymerní bloky ethylentereftalátu nebo propylentereftalátu s polyethylenoxid-nebo polypropylenoxid-tereftalátem, apod. Tato činidla jsou komerčně dostupná a zahrnují hydroxyethery celulózy jako je METHOCEL (Dow). Celulóзовá činidla uvolňující nečistoty použitelná v předkládaných přípravcích též zahrnují činidla vybraná ze skupiny obsahující C₁-C₄ alkyl a C₄ hydroxyalkyl celulózu; viz U.S. Patent 4 000 093, Nicol a kol., 28.12.1976.

Činidla uvolňující nečistoty charakteristická poly(vinylesterovými) hydrofobními estery zahrnují roubované kopolymery poly(vinylesteru), např. C₁-C₆ vinylestery, výhodně poly(vinylacetát) roubovaný na polyalkylenovou kostru, jako je např. polyethylenoxidová kostra. Viz Evropská patentová přihláška 0 219 048, vydaná 22.4.1987, Kud a kol. Komerčně dostupná činidla uvolňující nečistoty tohoto typu zahrnují SOKALANové materiály, např. SOKALAN HP-22 dostupný u BASF (Německo).

Vhodným typem činidla uvolňujícího nečistoty je kopolymer obsahující náhodně bloky ethylentereftalátu a polyethylenoxid (PED) tereftalátu. Molekulová hmotnost těchto polymerních činidel uvolňujících nečistoty se pohybuje v rozmezí 25 000 až 55 000, viz U.S. Patent 3 959 230, Hays, 25.5.1976 a U.S. Patent 3 893 929, Basadur, 8.7.1975.

Jiným vhodným typem činidla uvolňujícího nečistoty je polyester tvořený opakujícími se jednotkami ethylentereftalátu obsahujícími 10 až 15 % hmot. ethylentereftalátových jednotek spolu s 90 až 80 % hmot. polyoxyethylenových jednotek odvozených od polyoxyethylenglykolu o průměrné molekulové hmotnosti 300 až 5 000. Příkladem uvedeného materiálu jsou komerčně dostupné ZELCON 5126 (Dupont) a MILEASE T (ICI). Viz též U.S. Patent 4 702 857, 27.10.1987, Gosselink.

Jiným vhodným typem činidla uvolňujícího nečistoty je sulfonylovaný produkt v podstatě lineárních esterových oligomerů obsahujících oligomerní esterovou kostru opakujících

se tereftaloylových a oxyalkylenových jednotek a terminální skupiny kovalentně vázané ke kostře. Tento typ činidel uvolňujících nečistoty je podrobně popsán v U.S. Patentu 4 968 451, 6.11.1990, J.J. Scheibel a E.P. Gosselink.

Mezi další činidla uvolňující nečistoty patří tereftalátové polyesteru uvedené v U.S. Patentu 4 711 730, 8.12.1987, Gosselink a kol., aniontové koncově keřované oligomerní estery uvedené v U.S. Patentu 4 721 580, 26.1.1988, Gosselink, a blokové polyesterové oligomerní sloučeniny uvedené v U.S. Patentu 4 702 857, 27.10.1987, Gosselink.

Mezi výhodná činidla uvolňující nečistoty též patří aniontové, konkrétně sulfoaroylové koncově keřované tereftalátové estery uvedené v U.S. Patentu 4 877 896, 31.10.1989, Malonado a kol..

Pokud jsou zmiňovaná činidla uvolňující nečistoty použita v předkládaných detergentních přípravcích, tvoří většinou 0,01 až 10,0 % hmot. vzhledem k celkové hmotnosti přípravku, typicky 0,1 až 5 % hmot., výhodně 0,2 až 3,0 % hmot..

Chelatační činidla

Předkládané detergentní přípravky dále případně obsahují jedno nebo více činidel chelatuřících kovy a/nebo mangan. Tato chelatační činidla jsou vybírána ze skupiny látek zahrnuřících aminokarboxyláty, aminofosfonáty, polyfunkčně-substituovaná aromatická chelatační činidla a jejich směsi, jak bude definováno níže. Nehledě na teorii lze předpokládat, že přínosem těchto materiálů je jejich vyjimečná schopnost odstraňovat kovové a manganové ionty z pracích roztoků ve formě rozpustných chelátů.

Mezi vhodná aminokarboxylová chelatační činidla patří látky jako jsou ethylendiamintetraacetáty, N-hydroxyethylen-diamintetraacetáty, nitrilotriacetáty, ethylendiamin-tetrapropionáty, triethylentetraaminhexaacetáty, diethylen-triaminpentaacetáty a ethanoldiglyciny a alkalické, amonné a substituované amonné soli uvedených látek a jejich směsi.

Mezi vhodná chelatační činidla dále patří aminofosfonáty, zvláště pro ty detergentní přípravky, které mohou obsahovat alespoň nízké množství fosforu. Jde například o látky jako ethylendiamintetrakis(methylenfosfonáty), nitrilotris-(methylenfosfonáty) a diethylentriaminpentakis(methylenfosfonáty) jako je DEQUEST. Tyto aminofosfonáty výhodně neobsahují alkylové nebo alkenylové skupiny s více než 6 atomy uhlíku.

Mezi vhodná chelatační činidla dále patří polyfunkčně-substituovaná aromatická chelatační činidla, viz U.S. Patent 3 812 044, 21.5.1974, Connor a kol.. Výhodnými sloučeninami tohoto typu v kyselé formě jsou dihydroxysulfobenzény jako je 1,2-dihydroxy-3,5-disulfobenzen.

Výhodným biodegradabilním chelatačním činidlem je ethylendiamindisukcinát ("EDDS") uvedený v U.S. Patentu 4 704 233, 3.11.1987, Hartman a Perkins.

Pokud jsou zmiňovaná chelatační činidla použita v předkládaných detergentních přípravcích, tvoří většinou 0,01 až 10,0 % hmot. vzhledem k celkové hmotnosti přípravku, výhodněji 0,1 až 3,0 % hmot..

Odstraňování hlinitých nečistot/anti-redepozitní činidla

Přípravky předkládaného vynálezu dále případně obsahují ethoxylované aminy rozpustné ve vodě, které mají schopnost odstraňovat hlinité nečistoty a působí jako anti-redepozitní činidla. Granulované přípravky, které tyto sloučeniny zahrnují, typicky obsahují 0,01 až 10,0 % hmot. těchto ethoxylovaných ve vodě rozpustných aminů.

Nejvýhodnějším anti-redepozitním činidlem uvolňujícím nečistoty je ethoxylovaný tetraethylenpentin. Příklady dalších ethoxylovaných aminů lze nalézt v U.S. Patentu 4 597 898, VanderMeer, 1.7.1986. Jinou skupinou anti-redepozitních činidel odstraňujících hlinité nečistoty jsou kationtové sloučeniny popsané v Evropské patentové přihlášce 111 965, Oh a Gosselink, 27.6.1984. Další anti-redepozitní činidla odstraňující hlinité nečistoty

zahrnují polymerní ethoxylované aminy uvedené v Evropské patentové přihlášce 111 984, Gosselink, 27.6.1984; zwitteriontové polymery uvedené v Evropské patentové přihlášce 112 592, Gosselink, 4.6.1984; a aminosy uvedené v U.S. Patentu 4 548 744, Connor, 22.10.1985. V předkládaných přípravcích lze užít i další anti-redepozitní činidla odstraňující hlinité nečistoty známé v této oblasti techniky. Jiným typem výhodných anti-redepozitních činidel odstraňujících hlinité nečistoty jsou karboxymethylcelulózy (CMC) materiály, v této oblasti techniky rovněž dobře známé.

Polymerní disperzní činidla

Polymerní disperzní činidla lze výhodně použít v množství 0,1 až 7 % hmot. vzhledem k celkové hmotnosti předkládaných přípravků, zvláště v přítomnosti zeolitových a/nebo vrstevnatých silikátových stavebních složek. Mezi vhodná polymerní disperzní činidla patří polymerní polykarboxyláty a polyethylenglykoly, i když lze použít i další látky známé v této oblasti techniky. Nehledě na teorii lze předpokládat, že polymerní disperzní činidla zvyšují celkové účinky stavebních složek, zvláště pokud jsou použity v kombinaci s jinými stavebními složkami (včetně nízkomolekulárních polykarboxylátů), tím, že inhibují růst krystalů, působí jako peptizační činidlo při uvolňování částicových nečistot a jako anti-redepozitní činidlo.

Polymerní polykarboxylátové materiály lze připravit polymerací nebo kopolymerací vhodných nenasycených monomerů, výhodně v kyselé formě. Mezi nenasycené monomerní kyseliny, které lze polymerovat na vhodné polymerní polykarboxyláty patří kyselina akrylová, maleinová (nebo maleinanhydrid), fumarová, itakonová, akonitová, mesakonová, citrakonová a methylenmalonová. Je vhodné, pokud jsou v monomerních segmentech polymerních předkládaných polykarboxylátů eventuelně přítomny karboxylátové radikály typu vinylmethylether, styren, ethylen atd., aby množství těchto segmentů nepřesahovalo 40 % hmot..

Zvláště vhodnými polymerními polykarboxyláty jsou deriváty kyseliny akrylové. Vhodnými kyselými polymery na bázi akrylátů jsou polyakrylátové soli rozpustné ve vodě. Průměrná molekulová hmotnost těchto polymerů se pohybuje v rozmezí 2 000 až 10 000, výhodněji 4 000 až 7 000, nejvýhodněji 4 000 až 5 000. Tyto ve vodě rozpustné polyakryláty zahrnují např. soli alkalických kovů, amonné a substituované amonné soli. Rozpustné materiály uvedeného typu jsou v oblasti techniky známé. Jejich použití v detergentních přípravcích bylo popsáno např. v U.S. Patentu 3 308 067, 7.3.1967, Diehl.

Výhodnými disperzními/anti-redepozitními činidly jsou rovněž akrylové/maleinové kopolymery. Tyto materiály zahrnují ve vodě rozpustné soli kopolymerů akrylové a maleinové kyseliny. Průměrná molekulová hmotnost uvedených kopolymerů se pohybuje v rozmezí 2 000 až 100 000, výhodněji 5 000 až 75 000, nejvýhodněji 7 000 až 65 000 h.j. Poměr akrylátových ku maleinátovým segmentům se obvykle pohybuje v rozmezí 30:1 až 1:1, výhodněji 10:1 až 2:1. Ve vodě rozpustné soli uvedených akrylátových/maleinátových kopolymerů zahrnují např. soli alkalických kovů, amonné a substituované amonné soli. Rozpustné akrylátové/maleinátové kopolymery uvedeného typu jsou popsány v Evropské patentové přihlášce č. 66915, 15.12.1982.

Jiným vhodným polymerním materiálem je polyethylenglykol (PEG). PEG vykazuje účinky disperzního činidla i vlastnosti anti-redepozitního činidla odstraňujícího hlinité nečistoty. PEG vhodné pro zmiňované účely mají typicky molekulovou hmotnost v rozmezí 500 až 100 000, výhodně 1 000 až 50 000, výhodněji 1 500 až 10 000 h.j.

Dále lze použít i polyaspartáty a polyglutamáty, zvláště ve spojení se zeolitovými stavebními složkami.

Optická zjasňovadla

Předkládané detergentní přípravky mohou obsahovat libovolné zjasňovadlo nebo bělicí činidlo známé v této oblasti techniky, v množství 0,05 až 1,2 % hmot. vzhledem k hmotnosti

přípravku. Komerční optická zjasňovadla použitelná pro předkládané přípravky lze roztrždit do podskupin, které zahrnují (ale nejen tyto látky): deriváty stilbenu, pyrazolin, kumarin, karboxylové kyseliny, methincyaniny, dibenzothifen-5,5-dioxid, azoly, heterocykly s 5- a 6-ti členným kruhem a další rozmanitá činidla. Příklady zjasňovadel jsou uvedeny v publikaci "The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents (Výroba a aplikace fluorescentních zjasňovadel)", M. Zahradnik, vyd. John Wiley and Sons, New York (1982).

Konkrétní příklady optických zjasňovadel vhodných pro předkládané přípravky jsou látky uvedené v U.S. Patentu 4 790 856, Wixon, 13.12.1988. Mezi uvedená zjasňovadla patří serie látek PHORWHITE, firmy Verona; Tinopal UNPA, Tinopal CBS a Tinopal 5BM firmy Ciba-Geigy; Arctic White CC a Arctic White CWD firmy Hilton-Davis (Itálie); 2-(4-styryl-fenyl)-2H-naftol[1,2-d]-triazoly; 4,4'-bis(styryl)bisfenyly a amino-kumariny. Konkrétními příklady jsou např. látky 4-methyl-7-diethylaminokumarin; 1,2-bis(benzimidazol-2-yl)ethylen; 1,3-difenylfrazoliny; 2,5-bis(benzoxazol-2-yl)thiofen; 2-styryl-naft-[1,2-d]oxazol; a 2-(stilben-4-yl)-2H-nafto[1,2-d]-triazol. Viz též U.S. Patent 3 646 015, 29.2.1972, Hamilton.]

Činidla snižující pěnovost

Předkládané přípravky dále případně obsahují činidla snižující pěnovost. Činidla snižující pěnovost nabývají zvláštního významu v podmínkách praní v pračkách evropského typu s předním plněním, nebo v případě výroby koncentrovaných detergentních přípravků U.S. Patent 4 489 455 a 4 489 574, nebo pokud detergentní přípravky obsahují relativně velké množství pěnivých přídatných povrchově aktivních látek.

Jako činidla snižující pěnovost lze použít řadu materiálů, tento typ látek je v oblasti techniky dobře znám. Viz např. Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, třetí vyd. díl 7, str. 430-447 (John Wiley and Sons, Inc., 1979). Obzvláště významnou kategorií činidel snižujících

pěnivost jsou mastné monokarboxylové kyseliny a jejich rozpustné soli. Viz U.S. Patent 2 954 347, 27.9.1960, Wayne St. John. Mastné monokarboxylové kyseliny a jejich soli používané jako činidla snižující pěnivost mají uhlovodíkový řetězec obsahující 10 až 24 atomů uhlíku, výhodně 12 až 18 atomů uhlíku. Mezi vhodné soli patří soli alkalických kovů jako je sodík, draslík a lithium, soli amonné a alkanolamonné.

Předkládané detergentní přípravky mohou též obsahovat činidla snižující pěnivost, která nejsou povrchově aktivní. Jsou to například látky: vysokomolekulární uhlovodíky jako je parafín, estery mastných kyselin (např. triglyceridy mastných kyselin) estery mastných kyselin s monovalentními alkoholy, C₁₈-C₄₀ alifatické ketony (např. stearon), atd. Dalšími činidly snižujícími pěnivost jsou N-alkyl aminotriaziny jako např. tri- až hexa-alkylmelaminy nebo di- až tetra-alkyldiaminchlortriaziny připravené jako produkty reakce kyanurchloridu s dvěma nebo třemi moly primárního nebo sekundárního aminu obsahujícího 1 až 24 atomů uhlíku, propylenoxid a monostearylfosfáty jako např. monostearyl alkohol fosfátový ester a dvojsytná alkalická (Na, K, Li) sůl monostearylfosfátu nebo fosfátových esterů. Uhlovodíky jako je parafín a halogenparafín lze použít v kapalně formě. Kapalně uhlovodíky jsou kapalně při laboratorní teplotě a atmosferickém tlaku, jejich teplota tečení se pohybuje v rozmezí -40 až 5 °C a minimální bod varu není nižší než 110 °C (při atmosferickém tlaku). Též je známo využití voskovitých uhlovodíků, výhodně o bodu tání pod 100 °C. Uhlovodíky jsou výhodnou kategorií látek mezi činidly snižujícími pěnivost určenými do detergentních přípravků. Uhlovodíková činidla snižující pěnivost jsou uvedena např. v U.S. Patentu 4 265 779, 5.5.1981, Gandolfo a kol.. Uhlovodíky tedy zahrnují alifatické, alicyklické, aromatické a heterocyklické nasycené nebo nenasycené uhlovodíky obsahující 12 až 70 atomů uhlíku. Výraz "parafín" používaný v souvislosti s činidly snižujícími pěnivost představuje směs skutečných parafínů a cyklických uhlovodíků.

Jinou výhodnou kategorií činidel snižujících pěnivost,

která nejsou povrchově aktivní, jsou činidla na bázi silikonu. Sem patří látky typu polyorganosiloxanových olejů, např. polydimethylsiloxan, disperse nebo emulze polyorganosiloxanových olejů nebo pryskyřic a kombinace polyorganosiloxanů s křemičitými částicemi na něž jsou zmiňované polyorganosiloxany chemisorbovány nebo nataveny. Silikonová činidla snižující pěnivost jsou v oblasti techniky dobře známa a jsou např. uvedena v U.S. Patentu 4 265 779, 5.5.1981, Gandolfo a kol., a v Evropské patentové přihlášce č. 89307851.9. 7.2.1990, Starch, M.S..

Další silikonová činidla snižující pěnivost jsou uvedena v U.S. Patentu 32 455 839, který se týká přípravků a postupů odstraňování pěn z vodných roztoků vycházejících z použití malých množství polydimethylsiloxanových kapalin.

Směsi silikonů a silanizovaných křemičitanů jsou uvedeny např. v Německé patentové přihlášce DOS 2 124 526. Silikonové odpěňovače a činidla ovlivňující pěnivost určená pro použití v granulovaných detergentních přípravcích jsou uvedena v U.S. Patentu 3 933 672, Bartolotta a kol. a v U.S. Patentu 4 652 392, Baginski a kol., 24.3.1987.

Typické silikonové činidlo snižující pěnivost pro předkládaný vynález obsahuje vhodné množství:

- (i) polydimethylsiloxanové kapaliny o viskozitě v rozmezí $20 \cdot 10^{-6}$ až $1500 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ při 25°C ;
- (ii) 5 až 50 dílů na 100 dílů hmot. vzhledem k složce
 - (i) siloxanových pryskyřic obsahujících jednotky $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ a jednotky SiO_2 v poměru 0,6:1 až 1,2:1; a
- (iii) 1 až 20 dílů na 100 dílů hmot. vzhledem k složce
 - (i) pevného silikagelu.

Výhodná silikonová činidla snižující pěnivost pro předkládaný vynález obsahují rozpouštědlo zajišťující fázovou homogennost na bázi polyethylen glykolů nebo kopolymerů polyethylenglykol/polypropylenglykol nebo jejich směsi (výhodné), nikoliv na bázi polypropylenglykolu. Základní silikonová činidla snižující pěnivost jsou rozvětvená a/nebo zesíťovaná, nelineární.

Typický prací prostředek obsahující činidla snižující pěnivost obsahuje 0,001 až 1, výhodně 0,01 až 0,7, nejvýhodněji 0,05 až 0,5 % hmot. těchto činidel, sestávajících z: (1) nevodnou emulzi základního protipěnového činidla což je směs (a) polyorganosiloxanu, (b) siloxanové pryskyřice nebo silikonové sloučeniny tvořící silikonovou pryskyřici, (c) jemně mletého plnidla a (d) katalyzátoru vyvolávajícího reakci složek (a), (b) a (c) vedoucí k silanolátům; (2) nejméně jednu neiontovou silikonovou povrchově aktivní látku; a (3) polyethylenglykol nebo kopolymer polyethylenglykolu s polypropylenglykolem, který je z více než 2 % hmot. při laboratorní teplotě rozpustný ve vodě; a neobsahuje polypropylenglykol. Obdobná množství lze použít v granulovaných přípravcích, gelech atd. Viz též U.S. Patenty 4 978 471, Starch, 18.12.1990, 4 983 316 Starch, 8.1.1991 a U.S. Patenty 4 639 489 a 4 749 740, Aizawa a kol., odst. 1, řádka 46 až odst. 4, řádka 35.

Vhodná silikonová činidla snižující pěnivost výhodně obsahují polyethylenglykol a kopolymer polyethylenglykolu s polypropylenglykolem, oba o průměrné molekulové hmotnosti menší než 1 000, výhodně 100 až 800 h.j.. Zde použitelné polyethylenglykol a kopolymer polyethylenglykolu s polypropylenglykolem mají rozpustnost ve vodě při laboratorní teplotě vyšší než 2 % hmot., výhodně vyšší než 5 % hmot.

Výhodné rozpouštědlo pro použití v předkládaných přípravcích je polyethylenglykol o průměrné molekulové hmotnosti menší než 1 000, výhodně 100 až 800, výhodněji 200 až 400 h.j. a kopolymer polyethylenglykolu s polypropylenglykolem výhodně PPG 200/PEG 300. Výhodný hmotnostní poměr složek polyethylenglykol ku kopolymeru polyethylenglykol s polypropylenglykolem je 1:1 až 1:10, výhodněji 1:3 až 1:6.

Vhodná silikonová činidla snižující pěnivost pro použití v předkládaných přípravcích neobsahují propylenglykol zejména o molekulové hmotnosti 4 000 h.j.. Též je vhodné, pokud neobsahují blokové kopolymery ethylenoxidu s propylenoxidem

jako je PLURONIC L101.

Jiná vhodná činidla snižující pěnivost pro použití v předkládaných přípravcích obsahují sekundární alkoholy (např. 2-alkylalkanol) a směsi těchto alkoholů se silikonovými oleji, jako jsou silikony popsané v U.S. Patentu 4 798 679, 4 075 118, a EP 150 872. Sekundární alkoholy zahrnují C_6-C_{16} alkylalkoholy o řetězci C_1-C_{16} . Výhodný alkohol je 2-butylalkanol, dostupný u firmy Condea pod obchodní značkou ISOFOL 12. Směsi sekundárních alkoholů jsou dostupné u firmy Enichem pod obchodní značkou ISALCHEM 123. Směsná činidla snižující pěnivost typicky obsahují směsi alkoholu + silikonu o hmotnostním poměru 1:5 až 5:1.

Každý detergentní přípravek určený pro praní v automatických pračkách by měl mít sníženou pěnivost, aby vlivem pění nedocházelo k přetékání pračky. Množství použitých činidel snižujících pěnivost je v těchto přípravcích nazýváno "množstvím potlačujícím pěnivost". Výrazem "množství potlačující pěnivost" je míněno, že výrobce může zvolit takové množství činidla snižujícího pěnivost jaké dostatečně ovlivňuje pěnivost přípravku tak, aby výsledkem byl přípravek pro automatické pračky se sníženou pěnivostí.

Předkládané přípravky obsahují 0 až 5 % hmot. činidla snižujícího pěnivost. Pokud jsou jako činidla snižující pěnivost použity monokarboxylové mastné kyseliny a jejich soli, jsou typicky obsaženy v množství 5 % hmot., výhodně 0,5 až 3 % hmot. vzhledem k hmotnosti detergentního přípravku. Silikonová činidla snižující pěnivost jsou typicky obsažena v množství do 2 % hmot. vzhledem k hmotnosti detergentního přípravku, i když možná jsou i vyšší množství. Horní hranice je praktická z hlediska minimalizace ceny výrobku při účinnosti činidel efektivně snižovat pěnivost. Je výhodné použít silikonová činidla v množství 0,01 až 1 % hmot., výhodněji 0,25 až 0,5 %. Uvedená hmotnostní procenta zahrnují všechny silikonový materiál použitý v kombinaci s polyrganosiloxany, stejně jako libovolný přídatný materiál, který je eventuelně použit. Monostearylfosfátová činidla snižující pěnivost bývají obsažena v množství 0,1 až 2 % hmot.

vzhledem k hmotnosti přípravku. Uhlovodíková činidla snižující pěnovost bývají typicky obsažena v množství 0,01 až 5 % hmot. vzhledem k hmotnosti přípravku, i když možná jsou i vyšší množství. Alkoholická činidla snižující pěnovost bývají typicky obsažena v množství 0,2 až 3 % hmot. vzhledem k hmotnosti finálního přípravku.

Vedle výše uvedených přísad obsahují předkládané přípravky případně řadu dalších přídatných složek přinášející přípravkům další výhodné vlastnosti v rámci předkládaného vynálezu. V následující části jsou uvedeny ilustrativní příklady těchto přídatných složek.

Změkčovadla tkanin

Předkládané přípravky mohou obsahovat různá změkčovadla tkanin působící během celého pracovního cyklu, zejména jemné smektitové jíly uvedené v U.S. Patentu 4 062 647, Storm a Nirschl, 13.12.1977, podobně i další jíly známé v této oblasti techniky. Tyto složky jsou typicky přítomny v množství 0,5 až 10 % hmot. vzhledem k hmotnosti přípravku a funkčnímu přínosu při praní. Jílovitá změkčovadla lze použít v kombinaci s aminovými a kationtovými změkčovadly, jak je např. uvedeno v U.S. Patentu 4 375 416, Crisp a kol. 1.3.1983 a U.S. Patentu 4 291 071, Harris a kol., 22.9.1981.

Ostatní složky

Předkládané přípravky mohou dále obsahovat řadu dalších užitečných složek, tj. jiná aktivní činidla, nosiče, pomocná činidla při výrobě, barviva nebo pigmenty. Pokud jsou žádoucí přípravky se zvýšenou pěnovostí, lze do přípravku zahrnout činidla podporující pěnovost jako jsou C₁₀-C₁₆ alkanolamidy, typicky v množství 1 až 10 % hmot. Typickým příkladem třídy činidel podporujících pěnovost jsou C₁₀-C₁₄ monoethanol a diethanol amidy. Výhodné je použití těchto činidel podporujících pěnovost v kombinaci s vysoce pěnivými přídatnými povrchově aktivními látkami jako jsou aminoxidy,

betainy a sultainy uvedené výše. Pokud je to žádoucí, lze přidat další pěnové přísady, typicky rozpustné hořčičnaté soli jako je $MgCl_2$, $MgSO_4$ a pod., v množství 0,1 až 2 % hmot.

Různé čistící složky obsažené v předkládaných přípravcích lze dále stabilizovat absorpcí těchto složek na pórzní hydrofobní substrát a potažením tohoto substrátu hydrofobním potahem. Je výhodné čistící složku smísit s povrchově aktivní složkou před absorpcí na pórzní substrát. Při použití se čistící složka ze substrátu uvolňuje do vodných pracích roztoků, kde plní zamýšlenou čistící funkci.

Příklad podrobnější ilustrace uvedeného postupu: pórzní hydrofobní křemík (obchodní značka SIPERNAT D10 DeGussa) se smíchá s roztokem proteolytického enzymu obsahujícím 3 až 5 % hmot. C_{13-15} ethoxylovaných alkoholických EO(7) neiontových povrchově aktivních látek. Typicky tvoří roztok enzym/povrchově aktivní složka 2,5 násobek hmotnosti křemíku. Výsledný prášek je dále dispergován mícháním v silikonovém oleji (vhodné jsou různé silikonové oleje o viskozitě v rozmezí $500 \cdot 10^{-6}$ až $12 \cdot 500 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$). Vzniklá silikonová disperze je emulsifikována nebo jiným způsobem přidána do finální detergentní matrice. Uvedený způsob zaručuje "ochranu" nestabilních složek jako jsou výše zmíněné enzymy, bělidla, bělicí aktivátory, bělicí katalyzátory, fotoaktivátory, barviva, fluorescenční složky, kondicionery a povrchově aktivní látky podléhající hydrolýze, při použití v detergentech.

Příklady provedení vynálezu

Částice rozpustné ve vodě připravené podle předkládaného vynálezu obsahují:

Příklad 1

Vysoce účinné, vysoce ve vodě rozpustné detergentní částice byly připraveny společným tavením následujících složek

a rozmělněním ztuhlé taveniny.

Složka	% (hmot.)
C ₁₆ SAS	80
C ₁₆ primární alkylsulfát	6
C ₁₄₋₁₆ N-methylglukamid	10
C ₁₂₋₁₄ alkoholethoxylát (E05)	4

Příklad 2

Vysoce účinné, vysoce ve vodě rozpustné detergentní částice byly připraveny aglomerací následujících složek. Obsah volné vlhkosti nepřesahuje 10 %.

Složka	% (hmot.)
C ₁₄₋₁₆ SAS	20
C ₁₄₋₁₆ N-methylglukamid	10
C ₁₆ primární alkylsulfát	10
Zeolit A (1-10 μ m)	40
SKS-6.	15
Křemík* a minoritní složky	do 100

* Křemík (1 μ m) je rozprášen po povrchu částic pro usnadnění volné tekutosti.

Detergentní přípravky připravené podle předkládaného vynálezu jsou výhodně připravovány ze směsných částic povrchově aktivní látka/doprovodná povrchově aktivní látka a přídatných složek tak, aby během pracích operací měly práci vodné roztoky pH 6,5 až 11, výhodně 7,5 až 10,5. Udržovat pH na doporučené hladině lze pomocí pufrů, alkalií, kyselin atd., tyto způsoby jsou v oblasti techniky dobře známé.

Následuje typický příklad (neomezující rozsah vynálezu)

ilustrující použití sekundárních (2,3) alkylsulfátů k přípravě detergentních přípravků podle předkládaného vynálezu.

Výhodný postup přípravy částicového přípravku zahrnuje tři hlavní stupně: (1) aglomerace složek vedoucí k vytvoření základního složení přípravku, (2) přimísení různých přísad do aglomerátů vytvořených ve stupni (1) (např. peruhličitanové bělidlo, bělicí aktivátory, apod.); případně ale výhodně (3) postřík finálního výrobku materiály jako jsou např. parfémy.

Postup aglomerace vedoucí k základnímu složení výrobku je výhodnější než postup rozstříkávání/sušení, vzhledem k tomu, že předchází možné tepelné degradaci některých termolabilních povrchově aktivních složek. Výsledným produktem je volně tekutá detergentní směs o vysoké hustotě (600 až 800 g/l), využitelná místo běžných pracích přípravků připravovaných obvyklým postupem rozstříkávání/sušení.

Aglomerační postup podle stupně (1) zahrnuje čtyři kroky:

- (A) příprava pasty povrchově aktivních látek s využitím mixerů jako jsou Readco Standard Sigma Mixer, T-Series;
- (B) aglomerování práškových složek s pastou povrchově aktivních látek s využitím mixerů jako jsou Eirich Mixer, R-Series;
- (C) sušení aglomerátů v aparaturách jako je vsádkové fluidní lože Aeromatic nebo kontinuální typ statického nebo vibračního fluidního lože (NIRO, Bepex nebo Carrier Companies); a
- (D) potahování aglomerátů v mixerech jako jsou Eirich Mixer, R-Series.

V následující části je uveden podrobnější popis aglomeračního postupu:

Krok (A), příprava pasty povrchově aktivních látek. Předmětem operace je spojení povrchově aktivních látek a kapalin v přípravku do směsi, která napomáhá rozpustnosti povrchově aktivních látek a aglomeraci. V tomto kroku vznikají z povrchově aktivních látek směsné částice. Ostatní kapalné složky přípravku jsou míseny s těmito částicemi v Sigma Mixeru při 60 °C při 40 ot/min po dobu 15 až 30 min, za vzniku pasty

o konsistenci 20 000 až 40 000 centipoise. Pečlivě promíchaná pasta je uchována při 60 °C až do počátku kroku (B). Složkami přípravku vstupujícími do kroku (A) jsou směs sekundárních (2,3) alkylsulfátových povrchově aktivních látek a doprovodných povrchově aktivních látek, akrylátový/maleinátový polymer (o molekulové hmotnosti 70 000 h.j.) a polyethylen glykol "PEG" 4 000-8 000.

Krok (B), aglomerace práškových složek s pastou povrchově aktivních složek. Účelem tohoto kroku je transformace složek základního složení přípravku do volně tekutých částic o střední velikosti v rozmezí 300 až 600 μm . V tomto kroku jsou práškové složky (materiály jako je zeolit, citrát, citrátová stavební složka, vrstevnatá silikátová stavební složka jako je SKS-6, uhličitan sodný, ethylendiamindisukcinát, síran hořečnatý a optická zjasňovadla) vneseny do Eirich Mixeru (R-Series) a krátce míchány (asi 5 až 10 s) při 1 500 až 3 000 ot/min, což vede k úplnému promíchání směsi. Poté je do mixeru přidána pasta povrchově aktivních látek připravená v kroku (A) a směs je dále míchána při 1 500 až 3 000 ot/min po dobu 1 min, výhodně 1 až 3 min při teplotě okolí. Míchání je přerušeno při vzniku hrubých aglomerátů (průměrná velikost částic 800 až 1 600 μm).

Krok (C) - účelem tohoto kroku je snížit lepivost aglomerovaných částic snížením/vysušením vlhkosti a zmenšit velikost částic na požadovanou finální úroveň (střední velikost finálních částic se pohybuje v rozmezí 300 až 600 μm , analyzováno pomocí sít). V tomto kroku jsou aglomeráty vneseny do fluidního lože při teplotě proudu vzduchu 41 až 60 °C a sušeny tak, aby konečný obsah vlhkosti byl v rozmezí 4 až 10 % hmot.

Krok (D) - potahování aglomerátů a ovlivnění volné tekutosti částic. Účelem tohoto kroku je dosáhnout finální velikosti částic pohybující se v rozmezí 300 až 600 μm a přimísit materiály k potahování aglomerátů, snížit sklon částic ke spékání a hrudkování a zajistit přijatelnou tekutost částic. V tomto kroku jsou vysušené aglomeráty z kroku (C) vneseny do Eirich Mixeru (R-Series) a míchány při rychlosti

1 500 až 3 000 ot/min, během míchání je přidáváno 2 až 6 % hmot. Zeolitu A (střední velikost částic 2 až 5 μm). Míchání pokračuje až k dosažení požadované střední velikosti částic pohybující se v rozmezí 1 200 až 400 μm (typicky po dobu 5 až 45 s). V tomto okamžiku je dále přidáno 0,1 až 1,5 % hmot. precipitovaného křemíku (o průměrné velikosti částic 1 až 3 μm) který napomáhá volné tekutosti částic a míchání je přerušeno.

Následující příklady ilustrují detergentní přípravky připravené uvedeným postupem.

Příklad 3

Aglomerovat:

Směsná povrchově aktivní látka/ doprovodná povrchově aktivní látka	% hmot. ve finálním výrobku	% hmot. v aglomerátu
C ₁₄₋₁₅ alkylsulfát, Na	5,8	6,8
C ₁₆ sekundární (2,3) alkylsulfát, Na	17,3	20,4
C _{12-C13} ethoxylovaný alkohol (E03)	4,7	5,5
C ₁₂₋₁₄ N-methylglukamid	4,7	5,5
Akrylát/maleát kopolymer	6,2	7,3
Polyethylenglykol (4000)	1,4	1,7

Příisady:

Aluminosilikát	8,8	10,3
Citrát sodný	1,9	2,2
Kys. citrónová/SKS-6 ¹	11,5	13,5
Uhličitan sodný	12,2	14,4
EDDS ²	0,4	0,5
Síran hořečnatý	0,4	0,5
Zjasňovadlo	0,1	0,1
Vlhkost	7,6	8,9
Křemík ³	0,4	0,5
Doplňek (nezreagovaný Na ₂ SO ₄)	1,6	1,9

<u>Celkem aglomerátu:</u>	85,0	100,0
---------------------------	------	-------

Suchá směs

Peruhličitan sodný (400-600 μ m)	7,8
NOBS ⁴	5,9
Silikon/PEG proti pění	0,3
Lipoláza	0,3
Savináza	0,3

Rozprašovát

Parfém	0,4
<u>Celkem hotového výrobku:</u>	100,0

¹ Směsné částice kyseliny citrónové a vrstevnatého siliátu
(poměr 2,0)

² Ethylendiamin disukcinát

³ Hydrofobní precipitovaný křemík (obchodní značka SIPERNAT
D-11)

⁴ Nonanoyloxybenzen sulfonát sodný

Příklad 4

Předkládaný granulovaný přípravek obsahuje následující složky:

Složka	% hmot.
Sekundární (2,3) alkylsulfát*	10,0
C ₁₂₋₁₄ primární alkylsulfát, Na sůl	5,0
Zeolit A (1-10 μ m)	26,0
Citrát sodný	5,0
Uhličitan sodný	20,0
Zjasňovadlo	0,1
Čistící enzym**	1,0
Síran sodný	15,0
Voda a minoritní složky	Doplňěk do 100

* Průměrná délka řetězce C₁₄₋₁₈; Na sůl. Kombinovaná s částicemi primárních alkylsulfátů

** směs LIPOLASE/ESPERASE 1:1

Příklad 5

Další příklady částicových pracích prostředků obsahujících směs směsné povrchově aktivní látky s doprovodnou povrchově aktivní látkou zvláště vhodné pro pračky s předním plněním běžně používané v Evropě

směsná povrchově aktivní látka/ doprovodná povrchově aktivní látka	A % hmot.	B % hmot.	C % hmot.
C ₁₆ sekundární (2,3) alkylsulfát, Na	6,92	9,00	7,60
C _{16/18} primární alkylsulfát	2,05	3,00	1,30
C ₁₂₋₁₅ alkylethoxy (1-3)sulfát	0,17	0,40	0,10
C ₁₄₋₁₅ alkylethoxylát (E07)	4,02	5,00	1,30
C ₁₆₋₁₈ AE11 alkylethoxylát (E011)	1,10	1,40	1,10
C ₁₆₋₁₈ AE25 alkylethoxylát (E025)	0,85	--	0,66
Dimethylmonoethoxy C ₁₂₋₁₄ alkyl- amoniumchlorid	--	--	1,40
<u>Stavební složky</u>			
Citrát	5,20	10,00	5,00
Zeolit 4A	20,50	37,20	17,90
Uhličitan (Na)	15,00	5,50	12,10
Amorfní silikát 2,0	3,00	2,00	3,10
SOKALAN CP5 ¹	4,00	4,90	3,20
Carboxymethylcelulóza	0,31	0,39	0,20
<u>Bělidla</u>			
Perboritan monohydrát	8,77	--	5,80

Perboritan tetrahydrát	11,64	--	7,40
Potahovaný peruhličitan CO ₃ /SO ₄	--	12,0	--
TAED ²	5,00	--	3,40
Ftalocyanin Zn	20 ppm	--	20 ppm
DEQUEST 2060 (Monsanto)	0,36	0,60	0,38
MgSO ₄	0,40	0,40	0,40
LIPOLASE (100 000 LU/g)	0,36	0,25	0,15
Savináza (4,0 KNPU)	1,40	1,60	1,40
Celuláza (1000 CEVU/g)	0,13	0,13	0,26
Polymer uvolňující nečistoty ³	0,20	0,20	0,15
Aniontové zjasňovaadlo	0,19	--	0,15
Polyvinylpyrrolidon	--	0,15	--
Bentonitový jíl	--	--	12,50
Polyethylenglykol ⁴	--	--	0,30
Glycerol	--	--	0,62
Parfém	0,43	0,43	0,43
Silikon + dispersní činidlo	0,49	0,60	0,49
(snižující pěnivost)			
Vlhkost, minoritní složky	- doplněk do 100 -		

¹ Kopolymer kys. akrylová/maleinová; mol. hmot. v oblasti 70 000; Na sůl.

² Tetraacetylethylendiamin

³ Aniontový polyesterový reakční produkt kys. sulfobenzoové, tereftalové, propan-1,2,1-diolu, ethylenglykolu, kys. sulfoisofthalové per Malonado, ibid.

⁴ Mol. hmot. v oblasti 4 000 000

Výše uvedené příklady ilustrují praktické využití sekundárních (2,3) alkylsulfátových povrchově aktivních látek a jiných, hlavně aniontových přídatných povrchově aktivních látek v detergentních přípravcích. Tyto přípravky případně dále obsahují různé přísady kationtových povrchově aktivních látek a směsi kationtových a neiontových přídatných povrchově aktivních látek. Mezi vhodné kationtové přídatné povrchově aktivní látky patří C₁₀₋₁₈ alkyltrimethylamonium halogenidy, C₁₀₋₁₈ alkyl dimethyl (C₁₋₆)hydroxyalkylamonium halogenidy,

C₁₀₋₁₈ cholinestery, apod. Pokud jsou uvedené kationtové povrchově aktivní látky používány, jsou v přípravcích obsaženy v množství 1 až 15 % hmot. vzhledem k hmotnosti přípravku.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Povrchově aktivní částice, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje nejméně 80 % hmot. z celkového množství povrchově aktivních látek, směsi povrchově aktivních látek sestávající z:
 - (a) C₁₀-C₂₀ sekundárních (2,3) alkylsulfátových povrchově aktivních látek; a
 - (b) nejméně 1 % hmot. solubilizační doprovodné povrchově aktivní látky.
2. Povrchově aktivní částice podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje nejméně 40 % hmot. C₁₄-C₁₈ sekundárních (2,3) alkylsulfátových povrchově aktivních látek, nebo jejich směsi.
3. Povrchově aktivní částice podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje nejméně 75 % hmot. sekundárních (2,3) alkylsulfátů.
4. Povrchově aktivní částice podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že doprovodná povrchově aktivní látka je vybrána z neiontových povrchově aktivních látek, alkylethoxysulfát, primární alkylsulfát a jejich směsi.
5. Povrchově aktivní částice podle kteréhokoliv z nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že doprovodná povrchově aktivní látka je neiontová povrchově aktivní látka obsahující ne více než 25 % hmot. směsi povrchově aktivních látek, vybrané ze skupiny látek zahrnující ethoxylované alkoholy, ethoxylované alkylfenoly, amidy polyhydroxylových mastných kyselin, alkylpolyglykosidy a mastné ethanolamidy.