

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2021-349
(22) Přihlášeno: 21.07.2021
(40) Zveřejněno: 01.02.2023
(Věstník č. 5/2023)
(47) Uděleno: 27.04.2023
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: 07.06.2023
(Věstník č. 23/2023)

C07C 229/76 (2006.01)
C07C 229/24 (2006.01)
C07C 229/26 (2006.01)
C11D 3/33 (2006.01)
C11D 3/395 (2006.01)
D21C 9/16 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
GANGODA, Chula K.; WILLIAMS, David R. Linear free energy relationships and the chemical speciation of amino-carboxylate ligand complexes. Chemical Speciation & Bioavailability, 1997, 9.3: 101-111. ISSN: 0954-2299, DOI:10.1080/09542299.1997.11083294.
WO 9730208 A1; WO 9403553 A1; CN 101683601 A; JP 2000192091 A; WO 2009013534 A1.

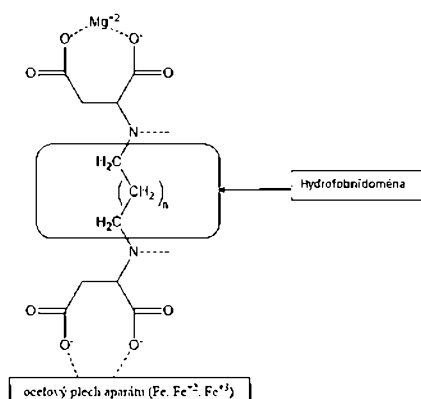
(73) Majitel patentu:
Univerzita Pardubice, Pardubice, Polabiny, CZ

(72) Původce:
Ladislav Burgert, Pardubice, Zelené Předměstí, CZ
Radim Hrdina, Pardubice, Bílé Předměstí, CZ
Petra Bayerová, Pardubice, Zelené Předměstí, CZ
Fouzy Ramadan Ali Alafid, Pardubice, Bílé
Předměstí, CZ
Anna Krejčová, Pardubice, Bílé Předměstí, CZ
Michal Černý, Pardubice, Cihelna, CZ
Jan Vališ, Sezemice, CZ

(74) Zástupce:
HARBER IP s.r.o., Dukelských hrdinů 567/52,
170 00 Praha 7, Holešovice

(54) Název vynálezu:
**Hořečnaté sole derivátů asparagové kyseliny
a jejich použití jako stabilizátorů peroxidu
vodíku**

(57) Anotace:
Předkládané řešení poskytuje stabilizátory peroxidu
vodíku založené na hořečnatých solích derivátů
asparagové kyseliny, které mají vysokou stabilizační
účinnost, chelatační vlastnosti, antikoroziní vlastnosti, a
jsou biologicky odbouratelné. Předkládané řešení dále
popisuje jejich použití pro stabilizaci peroxidu vodíku, a
bělicí lázně je obsahující.



Hořčnaté sole derivátů asparagové kyseliny a jejich použití jako stabilizátorů peroxidu vodíku

5 Oblast techniky

Vynález se týká nových stabilizátorů peroxidu vodíku založených na hořčnatých solích derivátů asparagové kyseliny, které mají vysokou účinnost, chelatační vlastnosti, antikoroziní vlastnosti, jsou biologicky odbouratelné. Vynález se dále týká způsobu jejich přípravy a jejich použití.

10

Dosavadní stav techniky

15 Bavlňená vlákna patří mezi nejdůležitější textilní vlákna rostlinného původu a tvoří zhruba třetinu světové produkce textilních vláken a jsou nejzpracovávanější textilní surovinou. Používají se také ve směsích se syntetickými vlákny. Oděvní průmysl je z velké části založen na bavlně a zhruba 70 až 75 % spotřeby tvoří bavlna.

20 Bavlňená vlákna jsou dlouhé jednobuněčné útvary, které vznikají ze semeníku. Jakmile bavlna odkvete, buňky na epidermu semeníku začnou růst a po 20 dnech dochází k mnohonásobnému prodloužení v řádech tisíců. Bavlna zraje zhruba 35 až 50 dní.

Během této doby se tvoří sekundární stěna, která je z velké části složena z α -celulózy. Po dozrání bavlny dochází k morfologickým změnám a dojde ke smrštění lumenu a zbortí se sekundární stěna.

25

Celulóza je polysacharid, jehož základní stavební jednotka je tvořena β -glukopyranózou (β -glukóza) (Schéma 1), která je spojena 1,4-glykosidickými vazbami do polymeru. Disacharid celobióza je základní stavební jednotkou celulózy.

30 Necelulózové složky jsou umístěny v primární stěně a lumenu vlákna, kdežto sekundární stěna je složena převážně z α -celulózy. Primární stěna bavlny obsahuje méně než 30 % celulózy, necelulózových polymerů, uronových kyselin, cukrů a množství proteinů. Polymerační stupeň celulózy v primární stěně je mezi 2000 až 6000 s širokou distribuční křivkou. Necelulózový podíl zahrnuje proteiny. Sekundární stěna je tvořena skoro ze 100 % celulózu. Polymerační stupeň se pohybuje okolo 14 000 a distribuční křivka molekulových hmotností je podstatně užší.

35

Složení bavlňeného vlákna ukazuje tabulka 1.

Tabulka 1: Procentuální zastoupení látek tvořící bavlňené vlákno

40

α -celulóza	88 až 96,5 %
proteiny	1 až 1,9 %
vosky	0,4 až 1,2 %
pektiny	0,4 až 1,2 %
anorganické sloučeniny	0,7 až 1,6 %
ostatní látky	0,5 až 0,8 %

Celulóza pomalu degraduje slunečním zářením, protože obsahuje velmi málo skupin, které absorbují v oblasti ultrafialového záření. Po určité době ale dochází k zežloutnutí a ztrátě pevnosti.

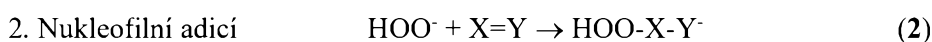
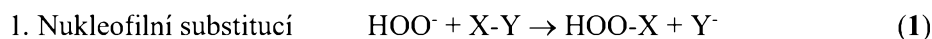
45 O vlastnostech bavlny ze všech pohledů se lze dočíst např. v knize Cotton: Science and Technology, Edited by S. Gordon and Y-L. Hsieh, CRC Press. Boca Raton Boston New York Washington, DC. WOODHEAD PUBLISHING LIMITED, Cambridge, 2007.

Cílem předúprav bavlněného textilního materiálu je příprava textilního materiálu pro následující procesy (např. barvení, tisk, finální úpravy) a zdokonalení již stávajících vlastností (zvýšení lesku, pevnosti, běli apod.). Bavlnu lze předupravovat ve všech stádiích zpracování, tj. volný materiál, v přádelnických polotovarech, přízi v přádenec nebo soukanou v cívkách či snovanou v osnovních válech anebo i ve formě plošných útvarů. Mezi základní technologické operace při předúpravě bavlny patří požehování, odšlichtování, vyvárka, mercerizace a bělení.

Bělení je důležitou součástí předúprav textilního materiálu. Peroxidové bělení patří mezi hojně používané, ale má řadu nevýhod, mezi které patří nekontrolovatelný rozklad peroxidu vodíku způsobený kovovými ionty přítomnými v běleném materiálu. Rozpad peroxidu může způsobit také poškození materiálu. Spolu s tvrdostí vody, za kterou jsou odpovědný především vápenaté a hořečnaté ionty, narušují kovové ionty přítomné v běleném materiálu bělicí proces. Stabilizátory, které mají i sekvestrační vlastnosti, se jeví jako ideální prostředek pro zabránění rozkladu peroxidu vodíku a případného poškození vlákna. Dochází tak ke zkvalitnění bělicího procesu, úspoře chemikálií a energií. Z ekologického hlediska je žádoucí, aby nově syntetizované látky poskytovaly uspokojivé výsledky a byly biodegradabilní. Důraz na ekologii v posledních letech nabývá na významu a je zde především snaha nahradit fosfáty, jež zapříčiňují eutrofizaci vod. Sekvestrace je proces, kdy dochází ke vzniku komplexní sloučeniny mezi iontem kovu a ligandem, která je v ale rozpustné nedisociované formě. Odstraňování tvrdosti vody a dalších kovových iontů pomocí sekvestrantů představuje elegantní řešení.

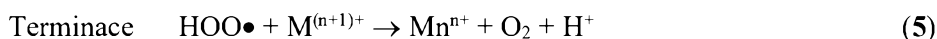
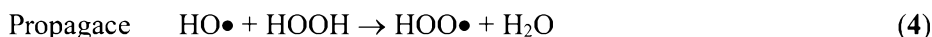
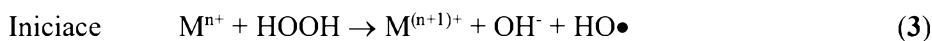
Je známo, že vodný roztok peroxidu vodíku má pouze minimální vliv na celulózu vlákna. Aby byl peroxid účinný, musí být aktivován a stabilizován. Peroxid vodíku je sice stabilní v kyselém prostředí, ale jeho bělicí účinek je patrný po přidavku alkálie, popřípadě zvýšením teploty. Aktivace se typicky provádí alkáliemi. Ve vodných a alkalických lázních peroxid reaguje homolyticky jako radikál nebo heterolyticky jako ion.

Heterolytické štěpení peroxidu vodíku se vyznačuje tím, že pokud se nenachází v blízkosti elektrofil, rozpadá se na elementární kyslík. Je-li akceptorem organická látka, může reagovat dvěma způsoby (1, 2):



Peroxidické sloučeniny mají omezenou stálost a rozpadají se polárním mechanismem.

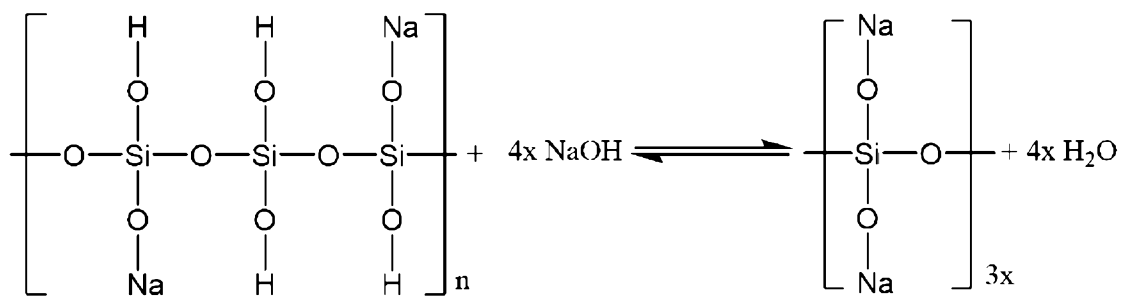
Homolytické štěpení peroxidu vodíku se vyznačuje tím, že homolytickým štěpením zaniká chemická vazba neutrální molekuly za vzniku dvou radikálů. Samotným varem ve vodném roztoku to není možné dosáhnout, neboť rozštěpení peroxidu vodíku vyžaduje poměrně vysokou aktivační energii. Ionty těžkých kovů i samotné kovy takovýto rozpad katalyticky urychlují. Jedná se především o ionty kovů Fe, Cu a Mn.



Správné bělení tedy probíhá pouze tehdy, je-li zabezpečena aktivace a stabilizace. Alkálie vystupují jako aktivátory a podílejí se na tvorbě hydrogenperoxidového aniontu. Pro správný chod je nutný přebytek alkálie v lázni, který ovšem nesmí být příliš velký, jinak by došlo k rozkladu peroxidu na vodu a kyslík. Výběr alkálie se odvíjí od typu běleného materiálu. Pro bělení celulózoového materiálu se nejčastěji používá hydroxid sodný a uhličitán sodný. Při pH vyšším než 10,8 dochází k rychlému uvolnění daného iontu a vytvoření kyslíku, který postrádá bělicí účinek.

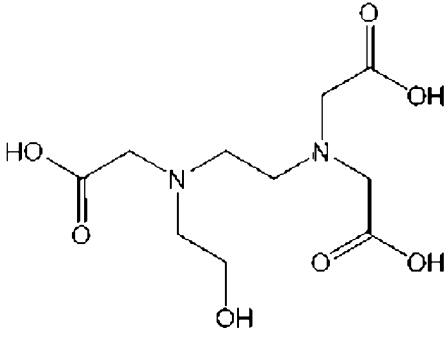
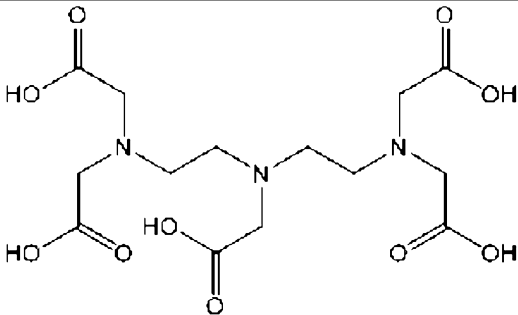
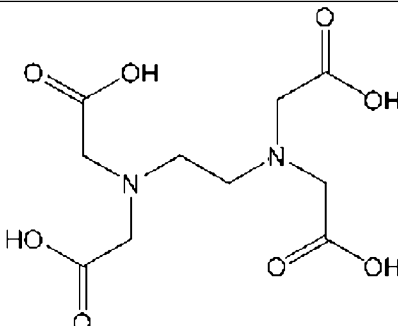
Proto ideální pH při bělení se pohybuje mezi hodnotami 10,5 až 10,8, kde rychlost tvorby hydroperoxidového iontu se rovná rychlosti spotřeby iontu při bělení. Překaktivace navíc vede k homolytickému štěpení a degradaci celulózy.

- 5 Stabilizátory jsou látky, které pomáhají snižovat rozklad peroxidu vodíku tím, že potlačují tvorbu radikálu $\cdot\text{OOH}$ a stabilizují peroxid vodíku. Velmi účinným stabilizátorem je vodní sklo, jež zajišťuje ochranu před katalytickým, homolytickým štěpením peroxidu vodíku. Vodní sklo je název pro rozpustný křemičitan sodný s poměrem $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:3,3$. Reakcí s NaOH vzniká metakřemičitan sodný (reakce 6). Vodní sklo má navíc pufovací schopnost v peroxidových lázních.

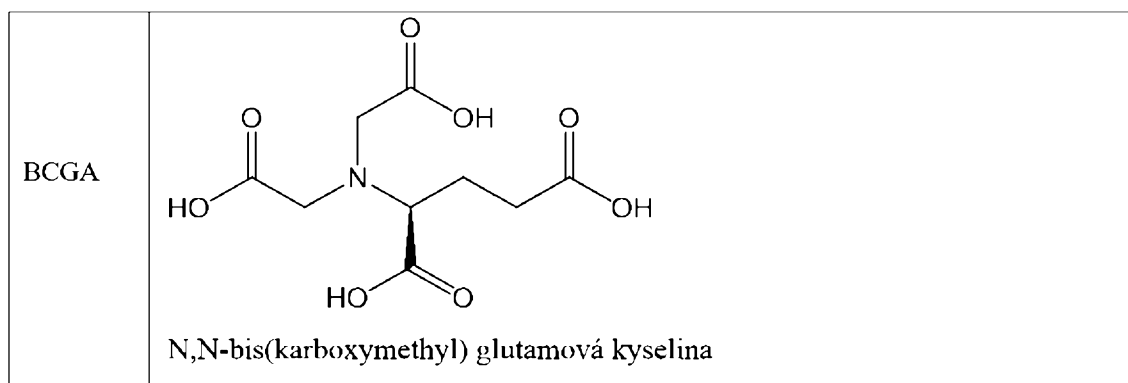


(6)

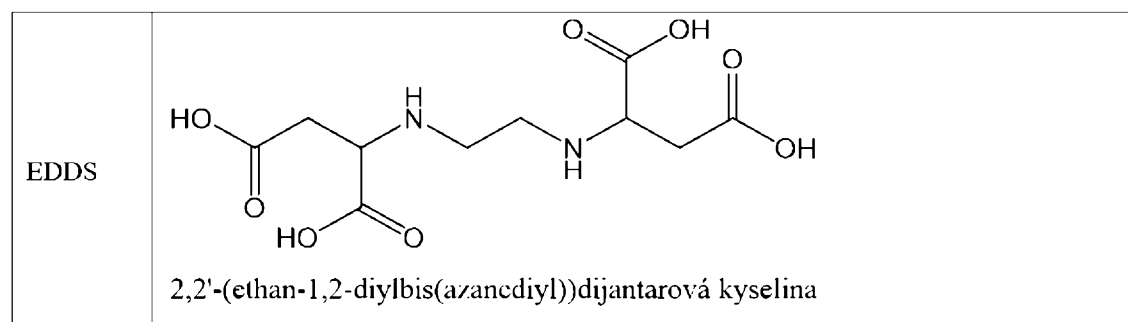
- 15 Nevýhodou je snadná dehydratace a tvorba málo rozpustných křemičitanů, které spolu s hořečnatými ionty vytváří usazeniny na bělicích zařízeních. Ty se pak velmi těžko odstraňují z povrchu zařízení. Navíc mohou nepříjemně působit i na omak běleného materiálu a snižovat jeho lesk.
- 20 Mezi stabilizátory na aminopolykarboxylátovém základě (HEDTA, DPTA a EDTA) byla s vodním sklem při peroxidovém bělení v přítomnosti iontů Cu^{2+} a Fe^{2+} shledána nejúčinnější DPTA. Bavlna bělená v lázni s DPTA měla rovněž nejvyšší index běli (ZUBAIR, Arif, KHAN, Fahran, A. a NASIR, M., Imran. Evaluating the effect of metal and the stabilization of peroxide bleaching by aminopolycarboxytes. African journal of science and research. 2013, 2 (5), 4-10. ISSN: 2306-5877).

HEDTA	 2,2'-(2-((karboxymethyl)(2-hydroxyethyl)amino)ethyl)azanediyl)dioctová kyselina
DPTA	 2,2',2'',2'''-(((karboxymethyl)azanediyl)bis(ethan-2,1-diyl))bis(azanetriyl))tetraoctová kyselina
EDTA	 2,2',2'',2'''-(ethan-1,2-diylbis(azanetriyl))tetraoctová kyselina

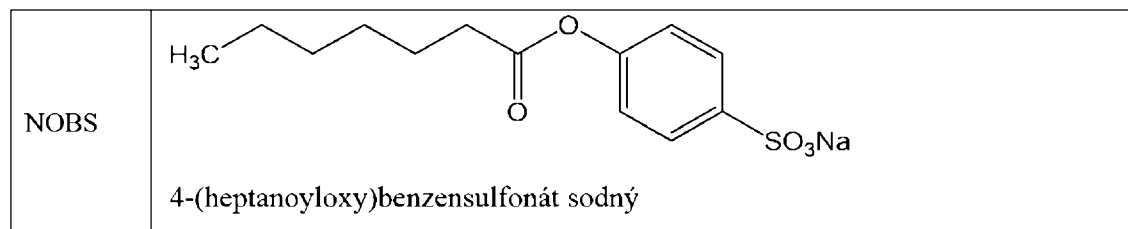
V posledních letech se dává přednost biodegradabilním stabilizátorům. Při použití stabilizátoru BCGA bylo dosaženo vyšší bělosti a menšího rozkladu peroxidu při zachování přibližně stejné pevnosti v tahu. BCGA má dobrou tepelnou stabilitu, rozpouští se při nízkém i vysokém pH a degraduje ze 60 % během čtyř týdnů. V 25% hydroxidu sodném je rozpustnost přibližně desetkrát větší v porovnání s EDTA (KHAN, Farhan, A. The effect of enviromentally friendly complexing agents used as stabilizers for hydrogen peroxide bleaching bath of cotton fabric. American-Eurasian journal of agricultural and enviromental science. 2014, 14 (3), 246-254. ISSN 1818-6769).



- Mezi výborné stabilizátory peroxidu vodíku, zvláště při teplotě vyšší než 60 °C, patří EDDS, která vykazuje lepší výsledky než EDTA (CN 1084560 A). Bělení probíhá v alkalickém prostředí, ideálně při pH 9,5 až 11,5. Koncentrace použitého stabilizátoru se odvíjejí od koncentrace peroxidu, pH a teploty.



- Kromě již zmíněné EDDS patří mezi anionické stabilizátory NOBS, který má negativní zeta potenciál na celulóзовých vláknech ve vodném prostředí.

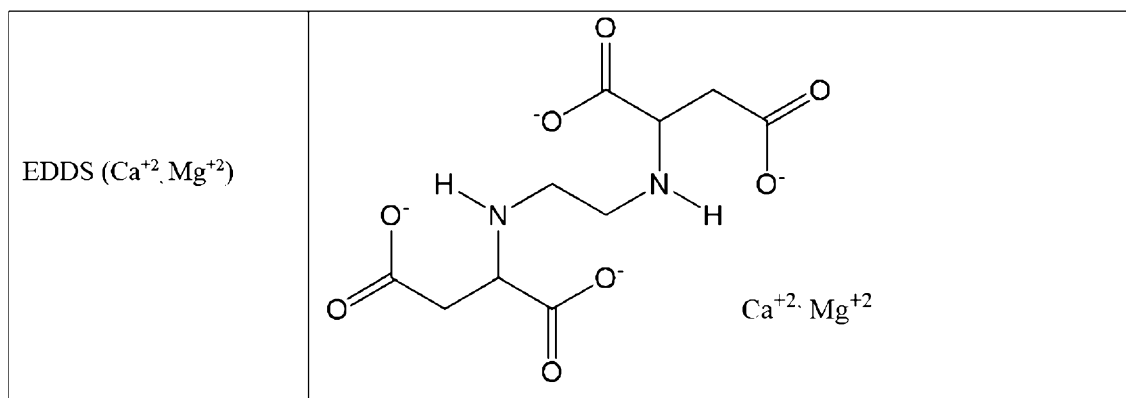


- V praxi se bělení peroxidem provádí při teplotě 90 až 100 °C, ale je možné také zvýšit teplotu na 120 °C v případě vyššího tlaku za cenu ušetření času. Při vyšší teplotě se zvyšuje účinnost bělení, ale také dochází k rozpadu peroxidu a poškození materiálu. Pod teplotou 80 °C naopak bělení neprobíhá v dostatečné míře a rychlosti. Koncentrace použitých stabilizátorů se odvíjejí od koncentrace peroxidu, pH a teploty.

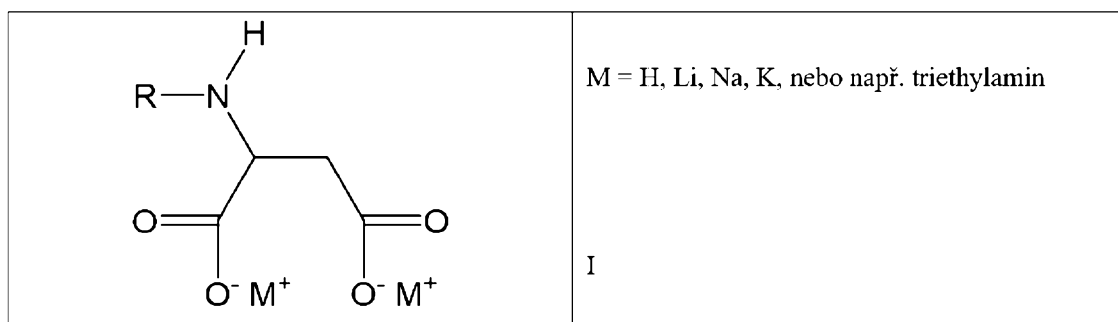
- Během bělení celulóзовých vláken jsou rovněž používány sekvestranty, a to ze dvou důvodů. Jednak je to potřeba pro změkčení vody, a především pak pro zabránění rozkladu peroxidů, který je katalyzován přítomností těžkých kovů, zejména železem, mědí a manganem. Stabilizace hydroperoxidů v bělicích lázních pomáhá k pomalejšímu a kontrolovanějšímu procesu bělení s lepšími výsledky a vyšší účinností bělení. Katalytická dekompozice hydrogenperoxidu může být zvláště poškozující, pokud nastává na povrchu celulóзовých vláken. Železo nejenom odbarvuje tkaninu, ale i rozkládá peroxid tak rychle, že může dojít k tvorbě oxycelulózy. Oxycelulóza způsobuje ztrátu pevnosti v tahu a vytvoření děr v tkanině.

Navíc přítomnost kovových iontů v následných barvicích lázních může způsobit i další problémy. Kovové ionty mohou interagovat s molekulami barviva. S anionickými barvivy tvoří kovové ionty nerozpustné soli a mají tendenci zvyšovat agregaci nebo srážení barviva. S barvivy chromovými se změní odstín, pokud je chromitý iont nahrazen iontem železitým. S azovými barvivy dochází ke srážení s vápenatými a hořečnatými ionty v nerozpustné soli, naopak stopy železa a mědi mohou podporovat rozklad diazoniových solí u barviv vyvíjených na vlákne. Pokud dojde ke srážení barviva, nedochází k rovnoměrnému vybarvení vláken.

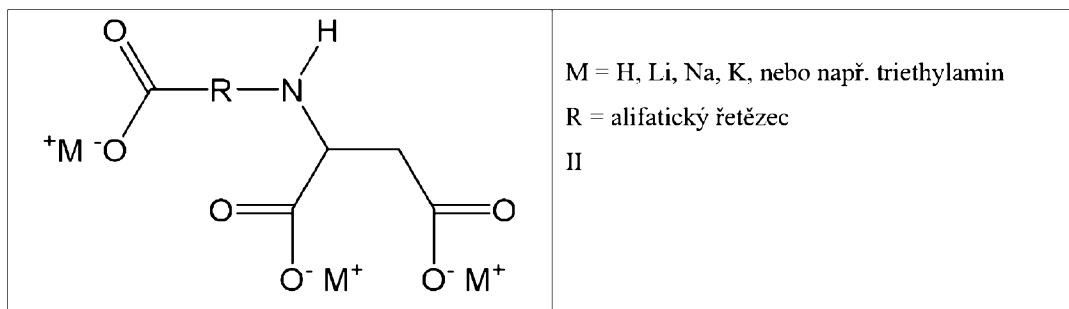
V patentové literatuře je popsána hořečnatá a vápenatá sůl *N,N*-1,2-ethandiylbis(asparagové kyseliny) (EDDS), pro použití při stabilizaci peroxidu vodíku (PCT Int. Appl. (2009), WO 2009013534 A1 20090129) a jako aditivum do pracích prášků (PCT Int. Appl. (2009), WO 2009117342 A1 20090924), které se prodávají v suché formě, kde soli EDDS (Ca^{+2} , Mg^{+2}) způsobí nespékavost prášku při jeho výrobě a sušení.



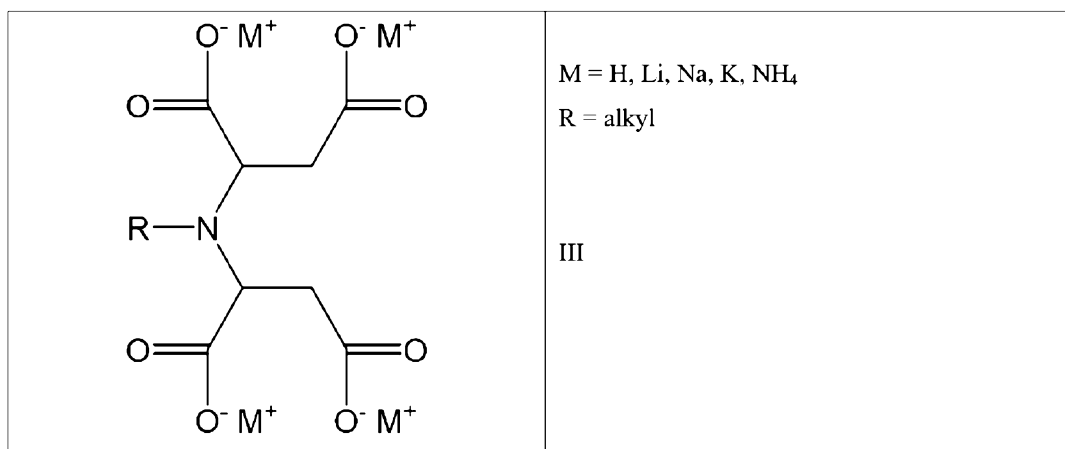
Stran syntézy chelátového uskupení založeného na asparagové kyselině je v odborné literatuře popsán postup přípravy *N*-alkylderivátu kyseliny asparagové, obecného vzorce I (Piispanen, Peter S. and Pihko, Petri M.: Direct synthesis of *N*-substituted, functionalized aspartic acids using alkali maleates and amines, Tetrahedron Letters, 46(16), 2751-2755; 2005).



Rovněž je popsán postup přípravy sekvstrující sloučeniny následujícího obecného vzorce II (Suzuki, Ryo et al: Preparation of biodegradable aminopolycarboxylic acids from amino acids and maleic acid, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 09157232, 17 Jun 1997).



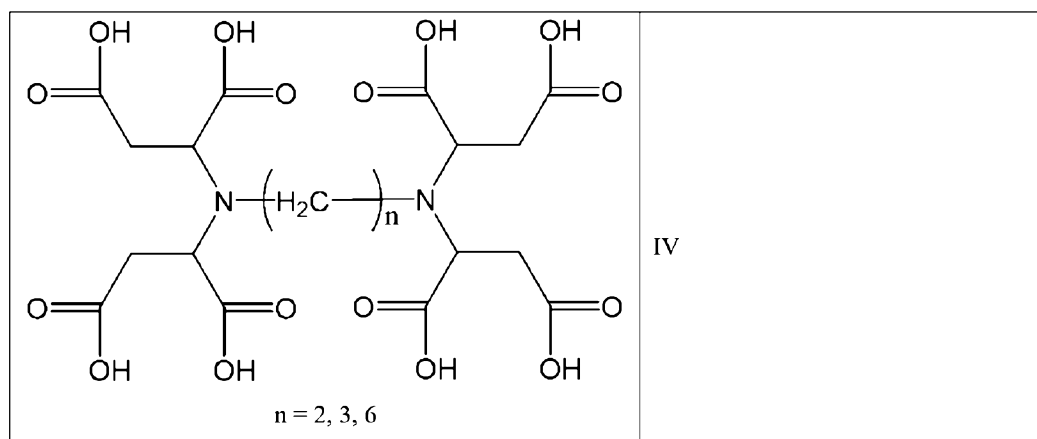
Co se týče přípravy chelátového uskupení, kde na dusíku jsou navázány dvě jantarové kyseliny, tak v čínském patentu CN 101683601 je popsána syntéza alkyliminodijantarové kyseliny, resp. jejích solí, následujícího vzorce III, kde Y je H, Na, K, NH₄, a R je alkyl.



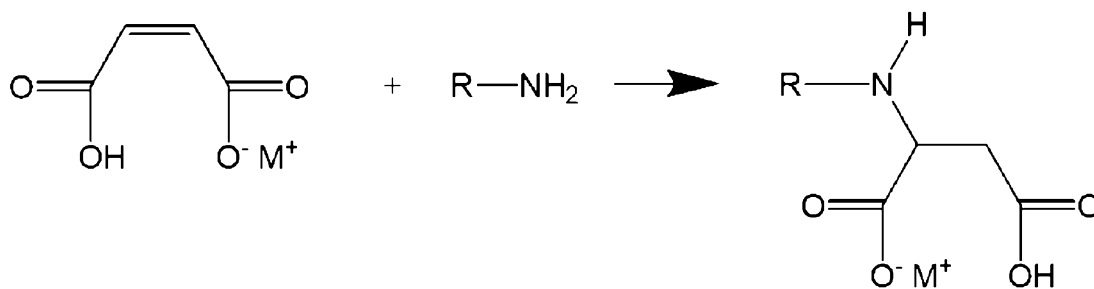
Syntéza je obecně prováděna ve směsi vody a ethanolu, kde výchozími komponentami jsou maleinanhydrid a primární amin (R-NH₂), za přítomnosti katalyzátoru (0,5 až 6 % z celkové hmotnosti reakční směsi). Jako katalyzátor se zde používají sloučeniny měďné a měďnaté (např. CuCl, CuCl₂).

Reakční teplota je popsána od 80 až 180 °C, reakční doba 5 až 20 hodin.

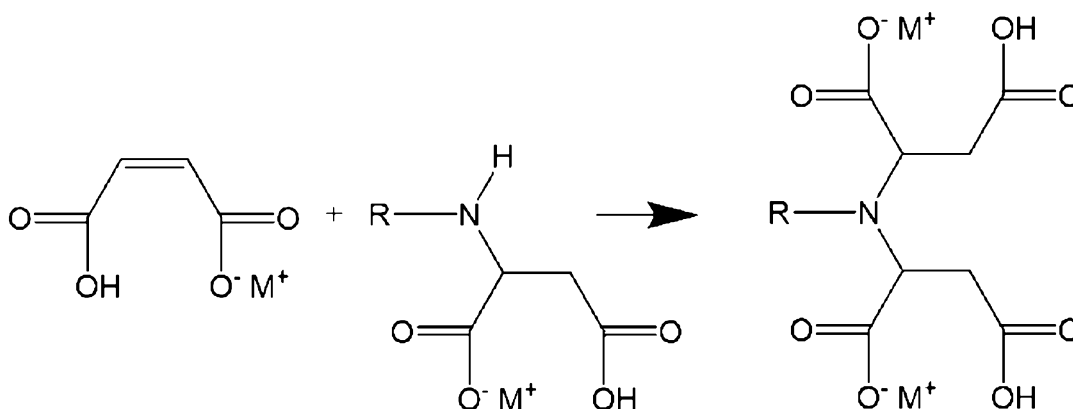
V Japonském patentu JP 09311422 A 19971202 jsou popsány vedle jiných sloučeniny vyznačené obecným vzorcem IV. Použití těchto sloučenin je jako stabilizátoru halo-stříbrných fotografických emulzí a pro „změkčení tvrdé vody“, tedy pro sekvestraci iontů vápníku, hořčíku a železa.



V odborné literatuře (P. Kopřivová, Hodnocení modifikovaných vývojových typů biodegradabilních chelatačních tenzidů a sekvestračních prostředků, Diplomová práce, Univerzita Pardubice, 2015) je také popsán způsob výroby sloučenin vzorce I, II, III a IV, kdy se známým postupem provede adice sloučeniny obsahující primární aminovou skupinu ($R-NH_2$) na aktivovanou dvojnou vazbu kyseliny maleinové nebo fumarové nebo jejich monosoli. Tento krok popisuje rovnice 7. Vzniklý intermediát („monoaddukt“) pak reaguje s druhou molekulou kyseliny maleinové nebo fumarové či jejich monosoli za vzniku „diaduktu“, tento krok je popsán rovnicí 8.



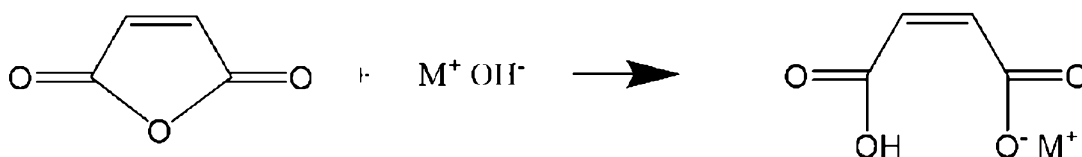
(7)



(8)

Vzniklý diadukt, přesněji řečeno „volné karboxylové skupiny“ ($-COOH$) mohou být libovolně neutralizovány alkálií ($LiOH$, $NaOH$, KOH), anebo aminovou bází (NH_4OH , triethanolamin, *N*-methylmorfolin, trialkylamin, obecně terciárními aminy).

Vstupní surovinou syntézy těchto sloučenin může být s výhodou relativně levná velkotonážní sloučenina maleinanhydrid, který snadno reaguje s jedním ekvimolárním množstvím alkálie ($LiOH$, $NaOH$, KOH , NH_4OH) za vzniku monosoli kyseliny maleinové (rovnice 9).



(9)

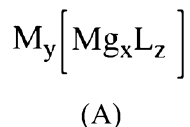
V průmyslové praxi se, aby se docílil vyšší stupeň bělosti materiálu, do bělicí lázně někdy přidává rovněž opticky zjasňující prostředek (OZP), který se sorpcí zabuduje do běleného materiálu. OZP je sloučenina, která absorbuje UV záření a emituje modré či zelené záření (světlo). Materiál se tak lidskému oku jeví jako „bělostně bílý“. Technický problém ale spočívá v tom, že zvolené OZP musí být odolné vůči oxidaci, což znamená, že se zde rovněž projevuje vliv stabilizátoru peroxidu vodíku. Navíc použitý stabilizátor peroxidu vodíku nesmí narušit sorpci OZP do běleného materiálu.

Nevýhodou současných řešení stabilizace peroxidu vodíku je fakt, že velmi účinné křemičitany spolu s hořečnatými ionty způsobují anorganické úsady na běleném zboží, které jsou následně z bělených vláken v podstatě neodstranitelné. Dále pak způsobují úsady i na zařízení. Bezsilikátové stabilizátory peroxidu vodíku nejsou tak účinné, obzvláště pak v případě, že do bělicí lázně je k dispozici pouze tvrdá voda s obsahem železa či manganu.

Předkládaný vynález nabízí nové sloučeniny pro účinnou stabilizaci peroxidu vodíku, včetně faktu, že působí současně rovněž jako sekvestranty a antikorozní prostředky, a jsou do vyšší míry biodegradabilní. Jsou použitelné jak pro bělení celulóзовých materiálů v destilované či demineralizované vodě, tak především ve vodě tvrdé s vysokým obsahem železa či manganu. Rovněž je lze použít do bělicích lázní obsahujících opticky zjasňující prostředek.

Podstata vynálezu

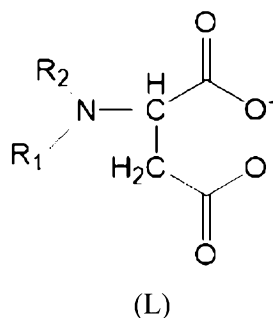
Předmětem předkládaného vynálezu jsou sloučeniny obecného vzorce A a jejich použití jako stabilizátorů peroxidu vodíku:



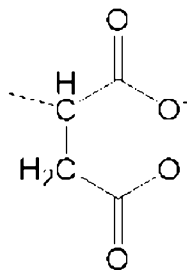
kde

M jsou nezávisle vybrány ze skupiny zahrnující H, Li, Na, K;

L je ligand obecného vzorce



R₁ je H nebo substituent obecného vzorce Y



(Y)

5 R_2 je vybráno ze skupiny sestávající z $-(CH_2)_r-X$, alifatický alkyl $-C_mH_{2m+1}$, cykloalkyl $-C_pH_{2p-1}$, $-(CH_2)_n-N(Y)_2$, $-(CH_2)_q-NH-Y$;

$m = 1$ až 28, $p = 3$ až 28, $r = 1$ až 18, $n = 4$ až 18, $q = 4$ až 18;

10 X je vybrán ze skupiny sestávající z $-N(CH_3)_2$, $-N(C_2H_5)_2$, $-N(C_3H_7)_2$;

$x = 1$ nebo 2, $y = 2$ až 30, $z = 1$ až 4, přičemž platí, že součet $(y + 2x)$ je roven dvojnásobku počtu substituentů Y v molekule + 2;

15 s vyloučením látek, kde R_1 je H a R_2 je $-(CH_2)_2-NH-Y$.

S výhodou jsou n a/nebo q v následujících rozmezích: $n = 4$ až 18, a $q = 4$ až 18.

20 Protiionty karboxylových skupin v ligandech jsou kovy, tedy M nebo Mg . Ionť hořčíku má v komplexu koordinační číslo 4, a je obvykle vázán ke dvěma karboxylátům a ke dvěma atomům dusíku koordinačně kovalentní vazbou.

25 Sloučeniny vzorce A jsou vysoce účinné stabilizátory peroxidu vodíku do bělicích lázní zboží na bázi celulózy (bavlna, len, buničina, a podobně), a to na úrovni vodního skla, a to jak pro vodu destilovanou, tvrdou, či vodu s vysokým obsahem železa či manganu. Jsou rovněž účinné sekvestranty. To jsou jejich obecné vlastnosti.

30 Sloučeniny, kde R_2 je alifatický alkyl či cykloalkyl, mají navíc účinky jako povrchově aktivní látky. Znamená to, že při použití těchto látek se do bělicích lázní nemusí přidávat žádná další povrchově aktivní látka. V případě, že R_1 je substituent vzorce Y, mají tyto sloučeniny rovněž antikoroziční účinky, což znamená, že chrání zařízení před korozi.

35 U sloučenin vzorce A, kde R_2 je $-(CH_2)_n-N(Y)_2$, $-(CH_2)_q-NH-Y$, bylo velmi překvapivě zjištěno, že prodloužení středového alkylového řetězce $-(CH_2)_n-$, resp. $-(CH_2)_q-$ ($n > 3$, resp. $q > 3$) vedlo kromě účinnosti jako stabilizátorů peroxidu vodíku do bělicích lázní, navíc k antikorozičním účinkům, které chrání zařízení.

40 Princip ochrany zařízení před korozi lze vysvětlit tím, že jedna „chelatační hlava“ stabilizátoru způsobí chemisorpci tohoto stabilizátoru na povrchu zařízení, které je zkonstruované ze železa či oceli a vytvoří tak v průběhu bělicího procesu na povrchu zařízení ochranný film (obr. 1).

45 Sloučeniny vzorce A lze připravit s využitím známých postupů, např. postupů uvedených v WO 2009/013539, kdy se výchozí lithná, sodná, či draselná, či amonná sůl derivátu asparagové kyseliny (jejichž příprava je známá ze stavu techniky) ponechá reagovat s halogenidem hořečnatým (zejména $MgCl_2$ nebo $MgBr_2$).

Nebo je výchozí derivát asparagové kyseliny volná kyselina (-COOH) a potom se reakce s výhodou provede s $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

5 Reakčním prostředím je typicky voda, kde ve 100 hmotnostních jednotkách vody se rozpustí výchozí derivát asparagové kyseliny tak, aby vznikl 5 až 50% (hmotn.) roztok, do kterého se za míchání přidá příslušné molární množství MgCl_2 anebo $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Reakční směs se míchá za teploty 10 až 80 °C po dobu 0,2 až 20 hodin. Posléze se produkt usuší (odpaří se voda) a to buď v sušárně při 50 až 110 °C anebo na rozprašovací sušárně, kde teplota na „hlavě sušárny“ je 110 až 160 °C.

10 S výhodou se vzniklý produkt neizoluje a koncentrát se destilovanou či deionizovanou vodou naředí na „sušinu“ 5 až 50 % hmotn., kterou lze přímo použít pro bělicí proces.

15 Předmětem předkládaného vynálezu je dále bělicí lázeň obsahující 0,05 až 2 % hmotn. peroxidu vodíku, 0,025 až 0,8 % hmotn. NaOH, 0,0075 až 0,3 % hmotnostních alespoň jedné sloučeniny obecného vzorce A, a popřípadě do 0,8 % hmotnostních povrchově aktivní látky, přičemž zbytek do 100 % hmotn. tvoří voda.

20 Poměr lázně k surovému zboží na bázi celulózy (tzv. poměr lázně) je obvykle v rozmezí 1:5 až 1:40.

S výhodou je poměr lázně 1:10 až 1:20. Pro takovýto poměr lázně je zejména vhodná bělicí lázeň obsahující 0,1 až 1 % hmotn. peroxidu vodíku, 0,05 až 0,4 % hmotn. NaOH, 0,015 až 0,15 % hmotn. alespoň jedné sloučeniny obecného vzorce A, a popřípadě do 0,4 % hmotn. povrchově aktivní látky, přičemž zbytek do 100 % hmotn. tvoří voda.

30 V mnoha případech je nejvhodnější poměr lázně 1:10 až 1:20. Pro takovýto poměr lázně je zejména vhodná bělicí lázeň obsahující 0,35 až 0,85 % hmotn. peroxidu vodíku, 0,125 až 0,16 % hmotn. NaOH, 0,05 až 0,1 % hmotn. alespoň jedné sloučeniny obecného vzorce A, a popřípadě do 0,1 % hmotn. povrchově aktivní látky, přičemž zbytek do 100 % hmotn. tvoří voda.

Objasnění výkresů

35 Obrázek 1: Princip ochrany povrchu železných či ocelových aparátů.

Příklady uskutečnění vynálezu

40 Použité přístroje a techniky

Barvicí aparát Ahiba G6BKD
Analytické váhy Kern 770
Digitální pH metr HANNA HI 8424
45 Digitální pH metr Mettler Toledo
Laboratorní váhy Kern KB
Spektrofotometr Spekol 11 (Carl Zeiss)
Spektrofotometr Datacolor 500

50 Měření reflektance a běli

Měření probíhalo na spektrofotometru Datacolor 500. Přístroj byl při každém měření nejprve kalibrován a poté měřeny bělené materiály vůči standardu při standardizovaném osvětlení D65 a 10° pozorovateli. Byly zjištěny hodnoty CIE L*, CIE a*, CIE b* a hodnoty běli.

55

Běl je číslo vyjadřující relativní stupeň běli nebo téměř bílých materiálů za konkrétních světelných podmínek. CIE Whiteness byla vytvořena mezinárodní komisí pro osvětlení a je to nejpoužívanější index běli. Používá se osvětlení D65, které reprezentuje denní světlo. Pro perfektně odražející materiál nefluorescentní povahy je hodnota 100. Stupeň běli je obvykle měřen podle stupně odchyly od dokonale bílé. Mezi dvě nejvíce používané metody pro stanovení běli jsou CIE Whiteness Index a Ganz-Griesser Whiteness Index. Aby měl index běli vypovídající hodnotu, musí být použit pro typ materiálu, pro který byl určen. [AMUTHA, K. *A practical guide to textile testing* [Online]. New Delhi: Woodhead Publishing India Pvt Ltd: 2016, s. 105-106. [cit. 5.5.2020] ISBN 978-9-385-05907-0]

Biologická rozložitelnost byla testována podle OECD 301 D (test v uzavřených lahvičkách) v Ekologických laboratořích EMPLA (EMPLA AG spol. s r.o.). Zkouška v uzavřených lahvičkách (akreditovaný postup č. 308 – SOP ET 8 – Naříz. Komise 440/2008 met. C4-E, ČSN ISO 10707/1996). Jako referenční látka snadno biologicky odbouratelná byl zvolen benzoan sodný.

Stanovení hořčíku

Vzorky jsou převedeny do roztoku v mikrovlnném mineralizátoru Speedwave™ MWS-2 (Berghof, Německo). Je naváženo přesně 0,05 až 0,2 g, přidáno 7 ml kyseliny dusičné (Penta, Chrudim, čistota p.p.), vzorek je ponechán 20 minut v otevřené mineralizační nádobě, poté probíhá rozklad (170 °C 15 minut, 200 °C 20 minut), mineralizát je převeden do 50 ml výsledného objemu. Vzorky jsou před analýzou ředěny tak, aby jejich přístrojová odezva byla v rozmezí kalibrační řady.

Stanovení hořčíku je provedeno pomocí sekvenčního optického emisního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES; Integra 6000, GBC Austrálie) vybaveného koncentrickým zmlžovačem a cyklonickou mlžnou komorou (obojí Glass Expansion, Austrálie) na spektrální čáře 280,270 nm. Pracovní podmínky pro ICP-OES analýzu jsou následující: průtok vzorku 1,5 ml.min⁻¹, příkon do plazmatu 1000 W, plazmový, vnější a vzorkový plyn 10, 0,6 and 0,65 l.min⁻¹, napětí na fotonásobiči 600 V, výška pozorování 6,5 mm, tři opakovaná měření při 1 s odečtu signálu, fixní korekce pozadí. Jsou použity kalibrační standardy 10 - 5 - 1 - 0,5 - 0,1 mg.dm⁻³, kalibrační standardy byly připraveny z komerčně dostupných standardních roztoků zinku a barya 1 g.dm⁻³ (SCP, Kanada). Limita detekce přístroje (koncentrace odpovídající trojnásobku směrodatné odchylky šumu v místě korekce pozadí) je za daných podmínek kolem 1 µg.dm⁻³, při respektování přípravy vzorku k analýze (navážka vzorku 0,05 g do 50 ml) je limita detekce pro celý analytický postup 1 mg.kg⁻¹.

Korozní test

Korozní test byl proveden podle normy ČSN 038120/1994: Vyhodnocení korozních zkoušek podle hmotnostních úbytků, kde postup byl modifikován následovně.

Do vody (voda použita z vodovodního řadu Univerzity Pardubice) bylo za míchání přidáno 10 ml 35% H₂O₂ a dále testovaný stabilizátor peroxidu vodíku vzorce A v množství 2 g sušiny na 1000 g lázně. Do 60 g této lázně byl vložen plíšek z nerez oceli třídy 11 – hluboko za studena tažený (ISO 1514), hmotnosti cca 2,2 g – váženo na čtyři desetinná čísla. Testovací lázeň byla periodicky ohřívána (12 hodin při 90 °C) a chlazená (12 hodin při 22 °C) a to po dobu 21 dní. Po této době byl železný plíšek z lázně vytažen. Po vytažení plíšku z lázně byly z povrchu lehce setřeny korozní zplodiny papírovým ubrouskem, poté byl zbytek korozních zplodin odstraněn krátkým (cca 10 s) oplachem v mořicí lázni (508,5 ml HCl 35 %, 450 ml destilované vody, 5 g urotropinu). Následoval krátký oplach destilovanou vodou a oplach bezvodým ethanolem. Poté byly plíšky usušeny v sušárně při 50 °C a zváženy s přesností na 4 desetinná místa, a byl stanoven hmotnostní úbytek.

Chemikálie a přípravky

Clarite one (CAS 1217183-08-8)

5

Vodný koncentrát obsahující 43 % sušiny.

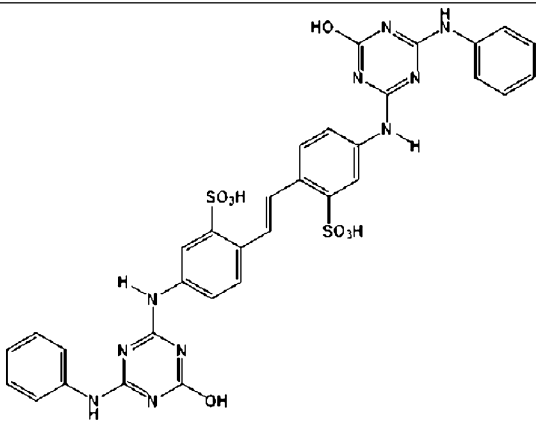
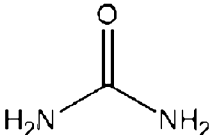
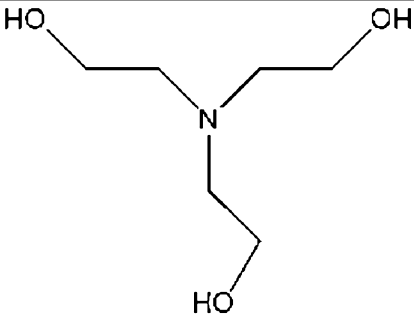
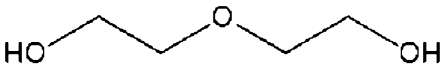
Bělicí prostředek obsahující 0,5 % diethylentriaminopenta(methylenfosfonové kyseliny) sodná sůl, 5 až 10 % alkylethoxylátu, 15 až 20 % ethoxylovaného isotridekanolu a <5 % Na polyakrylátu. Obsah hořčíku (Mg^{+2}) v sušině 1,6 % hmotn. (stanoveno na Univerzitě Pardubice).

10

Opticky zjasňující prostředek Rylux PRS TEK., Synthesia a.s.

Složení vodného koncentráту

15

Název	Vzorec	Obsah (% hmotn.)
Fluorescent Brightener 134		31
Močovina		23
2,2',2''-Nitrilotriethanol		15
Diethylenglykol		5

Tenzid ALTARAN S8, Chemotex Děčín a.s., 48 % vodný roztok sodné soli esteru kyseliny sulfojantarové.

20

Výchozí deriváty jantarové kyseliny pro přípravu hořečnatých komplexů byly syntetizovány na Univerzitě Pardubice podle: P. Kopřivová, Hodnocení modifikovaných vývojových typů

biodegradabilních chelatačních tenzidů a sekvestračních prostředků, Diplomová práce, Univerzita Pardubice, 2015.

Příprava bělicí lázně a postup bělení

5

Surová bavlna byla od firmy Mileta a.s., kde stupeň běli byl následující:

Měření	L* D65/10	a* D65/10	b* D65/10	457 nm Brightness D65/10	WI CIE D65/10
Surová bavlna 1	80,73	0,23	9,49	49,35	8,61
Surová bavlna 2	80,4	0,4	10,15	48,23	4,4
Surová bavlna 3	80,7	0,25	9,3	49,48	9,56
Surová bavlna 4	80,45	0,34	9,7	48,71	6,9
Surová bavlna 5	80,51	0,27	9,45	49,02	8,28
Průměr	80,56	0,30	9,62	48,96	7,55

10 Byly nastříhány kousky neupravené bavlny od firmy Mileta a.s. o délce 75 x 12 cm, aby hmotnost činila 10 g. Délka lázně, což je poměr hmotnosti materiálu k hmotnosti lázně, byla 1:20. Do lázně byly přidány jednotlivé komponenty v následujícím pořadí. Nejprve byl přidán jeden ze vzorků 1 až 6 nebo Clarite One, poté 50 % NaOH, Slovazol ZN (všechny vzorky kromě Claritu One) a peroxid vodíku 30 %. K vodnímu sklu byl přidán hexahydrát chloridu hořečnatého tak, aby sušina obsahovala 1,6 % Mg. Vzorky 1 až 4 byly naváženy tak, aby sušina odpovídala množství
15 v komerčním produktu Clarite One, který obsahuje 43 % sušiny. Celková doba bělení 95 minut. Maximální teplota bělicí lázně 85 °C.

Postup: nejprve proběhlo vyhřátí lázně v aparátu Ahiba během 35 minut na 85 °C a poté při této teplotě proběhlo bělení 60 minut. V tomto okamžiku byl z lázně odebrán vzorek na stanovení
20 obsahu peroxidu vodíku.

Tabulka 1: Složení bělicí lázně pro Clarite One

Délka lázně	1:20 (200 ml lázně)
Clarite One	0,327 g
NaOH 50%	0,55 ml
H ₂ O ₂ 35%	2 ml

25 Tabulka 2: Složení bělicí lázně pro Vzorky 1 až 6

Délka lázně	1:20 (200 ml lázně)
Vzorek 1 až 6	Navážka dle vzorku (Tab. 5)
NaOH 50%	0,55 ml
H ₂ O ₂ 35%	2 ml
Slovazol ZN	0,2 g

Tabulka 3: Složení bělicí lázně pro vodní sklo

Délka lázně	1:20 (200 ml lázně)
Vodní sklo	0,3278 g
NaOH 50%	0,55 ml
H ₂ O ₂ 35%	2 ml
Slovazol ZN	0,2 g

Tabulka 4: Složení bělicí lázně neobsahující stabilizátor

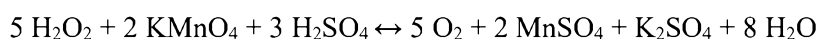
Délka lázně	1:20 (200 ml lázně)
NaOH 50%	0,55 ml
H ₂ O ₂ 35%	2 ml
Slovazol ZN	0,2 g
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0,05 g

Tabulka 5: Hmotnosti Vzorků 1 až 6, vodního skla a Clarite one přepočítaných na stejný obsah hořčíku

Vzorek	Hmotnost [g]
Vzorek 1	0,388
Vzorek 2	0,370
Vzorek 3	0,374
Vzorek 4	0,369
Vzorek 5	0,123
Vzorek 6	0,105
Vodní sklo	0,328
Clarite one	0,327

Stanovení peroxidu vodíku v bělicí lázni

Peroxid vodíku byl titrován roztokem manganistanu draselného v prostředí kyseliny sírové za teploty místnosti podle reakce:



Stanovení koncentrace peroxidu vodíku bylo prováděno na konci bělení. Odběr byl uskutečněn dvakrát a dvakrát také titrován.

Z 200 ml lázně bylo odpipetováno 5 ml do titrační baňky a zředěno 50 ml destilované vody. K roztoku se poté přidalo 5 ml H₂SO₄ (1:1) a bylo titrováno 0,02 M roztokem manganistanu draselného, než se roztok zabarvil do fialova, které trvalo aspoň 30 sekund. Vypočtené množství bylo porovnáváno s teoretickým množstvím peroxidu vodíku na začátku bělení a stanoveno na základě rovnice:

$$m_{\text{H}_2\text{O}_2} = c_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot f_{\text{zř.}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot f_{\text{KMnO}_4}$$

kde:

$m_{\text{H}_2\text{O}_2}$ = hmotnost peroxidu vodíku,

V_{KMnO_4} = objem titračního činidla,

f_{KMnO_4} = faktor manganistanu draselného,

$M_{\text{H}_2\text{O}_2}$ = molární hmotnost peroxidu vodíku,

$f_{zr.}$ = poměr celkového objemu k titrovanému (200/5).

Výpočet peroxidu vodíku Množství zbytkového peroxidu vodíku v lázních bylo vypočteno z pipetovaného objemu peroxidu vodíku. Množství peroxidu vodíku na začátku v každé lázni činil 0,791 g. Zbytkové množství bylo vypočteno podle rovnice:

$$m_{H_2O_2} = c \cdot f_{zr.} \cdot M_{H_2O_2} \cdot f_{KMnO_4} \cdot \frac{5}{2}$$

$$m_{H_2O_2} = 0,02 \cdot \frac{200}{5} \cdot 34,01 \cdot f_{KMnO_4} \cdot \frac{5}{2}$$

Příprava bělicí lázně s opticky zjasňujícím prostředkem (OZP) a postup bělení (provozní zkouška)

Ke zkoušce použita bavlněná keprovka 131 331 504, šíře 50 mm, hmotnost 18,6 kg/1000 m.

Osnova: ba AIm 50 dtex Z470-480x2 S380

Útek: ba AIm 29,5 dtex Z600-680 BD

Záchyt: ba MIIč 7,4 dtex Z1264-1342 x 2S1050

Bělení bylo provedeno na tlakovém aparátu LABWIN, program č. 20.

Byly navinuty dvě perforované cívky, á 140 m materiálu, hmotnost 5 kg celkem.

Objem lázně 50 litrů.

Poměr lázně 1:10.

Navážky

Chemikálie	Navážka (g)
OZP Rylux PRS TEK.	24,00

Chemikálie	Objem (ml)
Altaran S8	25
Peroxid vodíku 35%	600
Hydroxid sodný 50 %	80
Vzorek 1 až 6	60

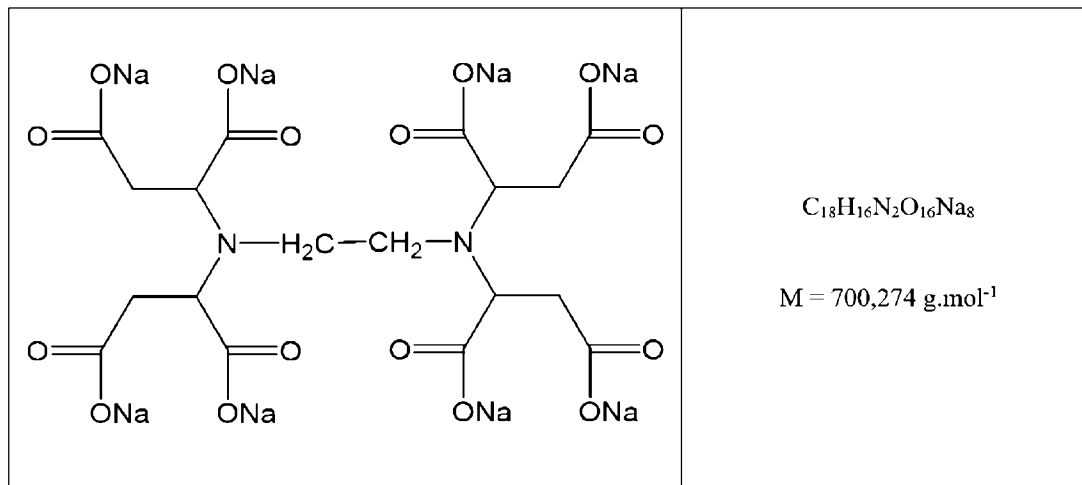
Postup bělení: materiál se 10 minut smáčel při 40 °C, poté byl přidán OZP a ostatní chemikálie. Lázeň v aparátu LABWIN byla ohřata s gradientem 2 °C.min⁻¹ na 95 °C a běleno 120 minut. Následovalo ochlazení na 78 °C (gradient 2 °C.min⁻¹). Posléze dvakrát praní vodou při 40 °C po dobu 10 minut a praní studenou vodou (15 °C) po dobu 10 minut.

Kvalita vody použité do bělicí lázně

Veličina	Hodnota
pH	6,9
Tvrдост	0,6 mmol.dm ⁻³
Obsah železa	0,02 mg.dm ⁻³
Obsah manganu	4,3 mg.dm ⁻³
Celkový chlor	11 mg.dm ⁻³
Chemická spotřeba kyslíku manganistanem draselným	0,5 mg.dm ⁻³

Příklad 1 – srovnávací příklad

- 5 V 900 g vody se rozmíchá 700,27 g (1 mol) oktasodné soli 2-[{2-[bis-(1,2-dikarboxy-ethyl)-amino]-ethyl}-(1,2-dikarboxy-ethyl)-amino]-jantarové kyseliny.



- 10 Posléze se za míchání přidá 0,5 molu chloridu hořečnatého – hexahydrátu ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $M = 203,30 \text{ g.mol}^{-1}$) rozpuštěného v 200 g vody. Reakční směs se za teploty místnosti (22°C) míchá po dobu 1 hodiny. Vznikne 1901,92 g roztoku obsahujícího 689,40 g produktu $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{MgN}_4\text{O}_{32}\text{Na}_{14}$ ($M = 1378,81 \text{ g.mol}^{-1}$), což představuje 36,24 % hmotn. Tento koncentrát byl označen jako vzorek 1.

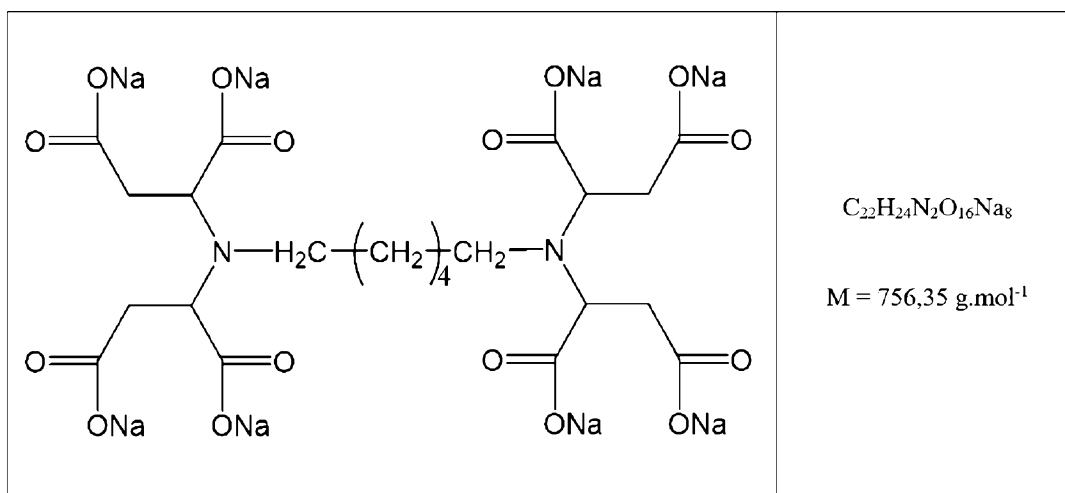
- 15 Produkt se nemusí izolovat a koncentrát se použije přímo do stabilizačních lázní. Sušina produktu obsahuje 1,76 % hmotn.

Schopnost stabilizovat peroxid vodíku v bělicí lázni ukazuje souhrnná tabulka 6, stupeň vybělení surové bavlny pak ukazují tabulky 7 až 10.

20 Souhrnná tabulka 11 následně ukazuje stupeň vybělení surové bavlny v bělicí lázni (provozní zkouška) obsahující opticky zjasňující prostředek.

25 Příklad 2

V 900 g vody se rozmíchá 756,35 g (1 mol) oktasodné soli 2,2',2'',2'''-(hexan-1,6-diylbis(azatriyl))tetrajantarové kyseliny.



Posléze se za míchání přidá 0,5 molu chloridu hořečnatého – hexahydrátu ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $M = 203,30 \text{ g.mol}^{-1}$) rozpuštěného v 200 g vody. Reakční směs se za teploty místnosti (22°C) míchá po dobu 1 hodiny. Vznikne 1958 g viskózního roztoku obsahujícího 745,51 g produktu $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{Mg}_{0,5}\text{N}_2\text{O}_{16}\text{Na}_7$ ($M = 745,51 \text{ g.mol}^{-1}$), což představuje 38 % hmotn. Tento koncentrát byl označen jako vzorek 2.

Produkt se nemusí izolovat a koncentrát se použije přímo do stabilizačních lázní. Sušina produktu obsahuje 1,63 % hmotn. hořčíku (Mg^{+2}). U sušiny produktu byla stanovena biologická rozložitelnost.

Produkt označený jako vzorek 2 je komplex 2:1, tedy $\text{Na}_{14}[\text{MgL}_2]$ o sumárním vzorci $\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{MgN}_4\text{O}_{32}\text{Na}_{14}$ a molekulové hmotnosti $M = 1491,03 \text{ g.mol}^{-1}$.

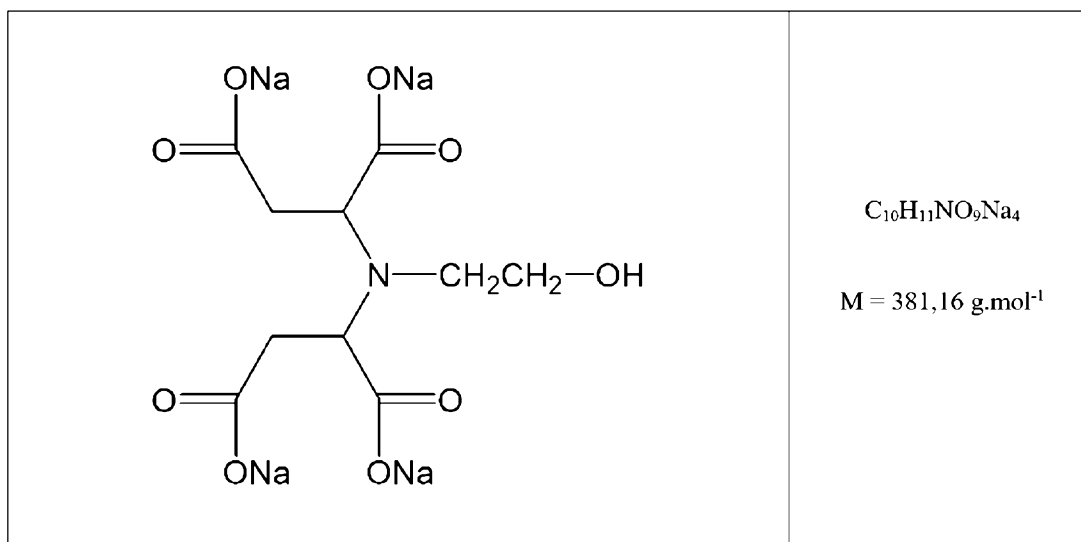
Látka	Biologická rozložitelnost po 28 dnech
Benzoan sodný	80,8 %
Vzorek 2	22,6 %

Schopnost stabilizovat peroxid vodíku v bělicí lázni ukazuje souhrnná tabulka 6, stupeň vybělení surové bavlny pak ukazují tabulky 7 až 10.

Souhrnná tabulka 11 následně ukazuje stupeň vybělení surové bavlny v bělicí lázni (provozní zkouška) obsahující opticky zjasňující prostředek.

Příklad 3 – srovnávací příklad

V 900 g vody se rozmíchá 762,32 g (2 moly) tetrasodné soli 2,2'-((2-hydroxyethyl)-azadiyl)dijantarové kyseliny.



Posléze se za míchání přidá 0,5 molu chloridu hořečnatého – hexahydrátu ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $M = 203,30 \text{ g.mol}^{-1}$) rozpuštěného v 236 g vody. Reakční směs se za teploty místnosti (22°C) míchá po dobu 1 hodiny. Vznikne 1999,97 g viskózního roztoku obsahujícího 751,48 g produktu $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{MgN}_4\text{O}_{36}\text{Na}_{14}$ ($M = 1502,95 \text{ g.mol}^{-1}$), což představuje 37,6 % hmotn. Tento koncentrát byl označen jako vzorek 3.

Produkt se nemusí izolovat a koncentrát se použije přímo do stabilizačních lázní. Sušina produktu obsahuje 1,62 % hmotn. hořčíku (Mg^{+2}). U sušiny produktu byla stanovena biologická rozložitelnost.

Produkt označený jako vzorek 3 je komplex 4:1, tedy $\text{Na}_{14}[\text{MgL}_4]$ o sumárním vzorci $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{MgN}_4\text{O}_{36}\text{Na}_{14}$ a molekulové hmotnosti $M = 1502,95 \text{ g.mol}^{-1}$.

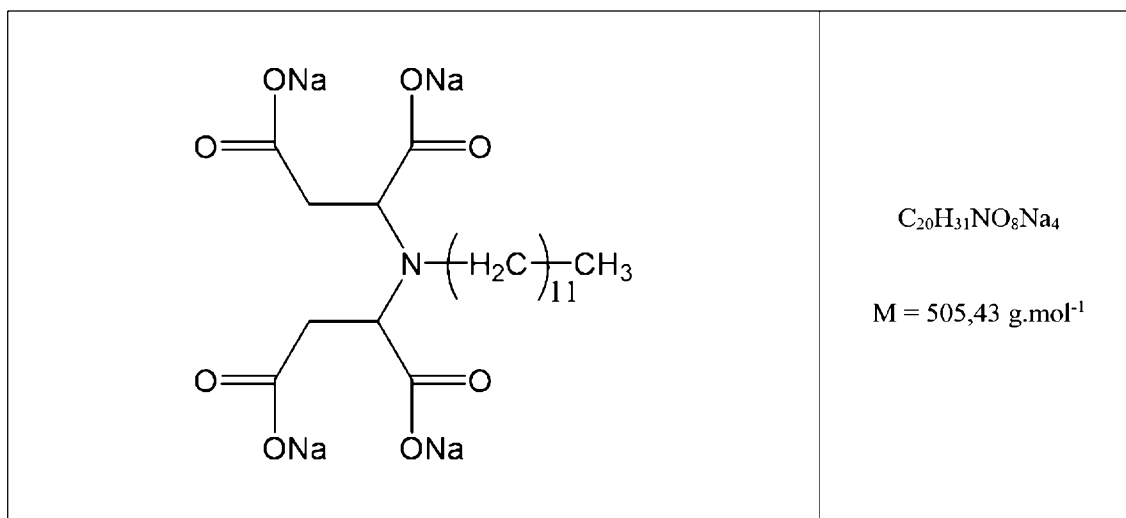
Látka	Biologická rozložitelnost po 28 dnech
Benzoan sodný	80,8 %
Vzorek 3	26,2 %

Schopnost stabilizovat peroxid vodíku v bělicí lázni ukazuje souhrnná tabulka 6, stupeň vybělení surové bavlny pak ukazují tabulky 7 až 10.

Souhrnná tabulka 11 následně ukazuje stupeň vybělení surové bavlny v bělicí lázni (provozní zkouška) obsahující opticky zjasňující prostředek.

Příklad 4

V 1800 g vody se rozmíchá 1516,29 g (3 moly) tetrasodné soli 2,2'-(dodecylazadiyl)dijantarové kyseliny.



Posléze se za míchání přidá 1 mol chloridu hořečnatého – hexahydrátu ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $M = 203,30 \text{ g.mol}^{-1}$) rozpuštěného v 400 g vody. Reakční směs se za teploty místnosti (22°C) míchá po dobu 1 hodiny. Vznikne 3919,59 g viskózního roztoku obsahujícího 1494,57 g produktu $\text{C}_{60}\text{H}_{93}\text{MgN}_3\text{O}_{24}\text{Na}_{10}$ ($M = 1494,60 \text{ g.mol}^{-1}$), což představuje 38,1 % hmotn. Tento koncentrát byl označen jako vzorek 4.

Produkt se nemusí izolovat a koncentrát se použije přímo do stabilizačních lázní. Sušina produktu obsahuje 1,63 % hmotn. hořčíku (Mg^{+2}). U sušiny produktu byla stanovena biologická rozložitelnost.

Produkt označený jako vzorek 4 je komplex 3:1, tedy $\text{Na}_{10}[\text{MgL}_3]$ o sumárním vzorci $\text{C}_{60}\text{H}_{93}\text{MgN}_3\text{O}_{24}\text{Na}_{10}$ a molekulové hmotnosti $M = 1494,60 \text{ g.mol}^{-1}$.

Látka	Biologická rozložitelnost po 28 dnech
Benzoan sodný	80,8 %
Vzorek 4	38,7 %

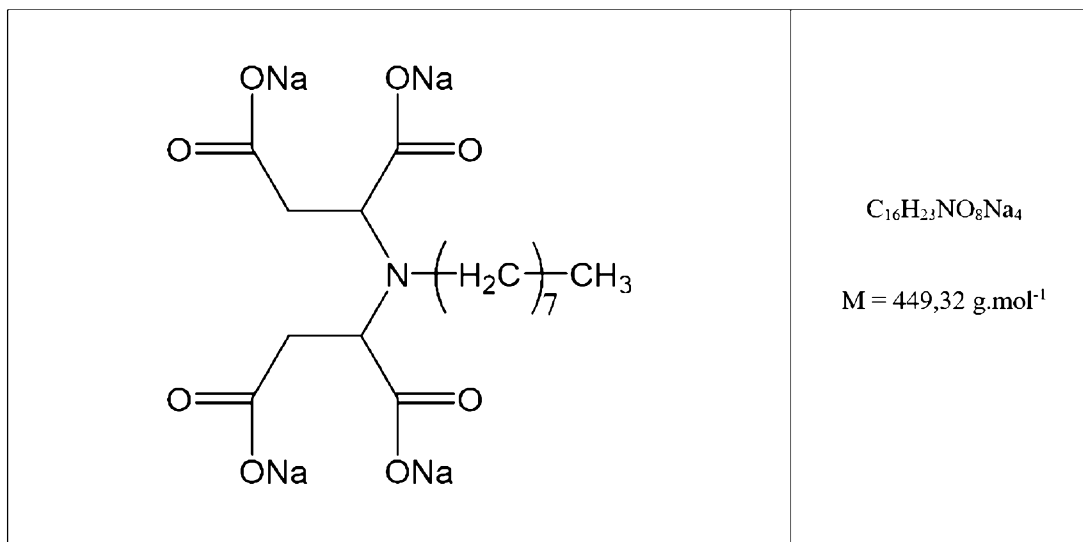
Schopnost stabilizovat peroxid vodíku v bělicí lázni ukazuje souhrnná tabulka 6.

Stupeň vybělení surové bavlny pak ukazují tabulky 7 až 10.

Souhrnná tabulka 11 následně ukazuje stupeň vybělení surové bavlny v bělicí lázni (provozní zkouška) obsahující opticky zjasňující prostředek.

Příklad 5

V 1800 g vody se rozmíchá 1347,96 g (3 moly) tetrasodné soli 2,2'-(oktylazadiyl)dijantarové kyseliny.



Posléze se za míchání přidá 1 mol chloridu hořečnatého – hexahydrátu ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $M = 203,30 \text{ g.mol}^{-1}$) rozpuštěného v 400 g vody. Reakční směs se za teploty místnosti ($22^\circ C$) míchá po dobu 1 hodiny. Vznikne 3751,26 g viskózního roztoku obsahujícího 1326,28 g produktu $C_{48}H_{69}MgN_3O_{24}Na_{10}$ ($M = 1326,28 \text{ g.mol}^{-1}$), což představuje 35,35 % hmotn. Tento koncentrát byl označen jako vzorek 5.

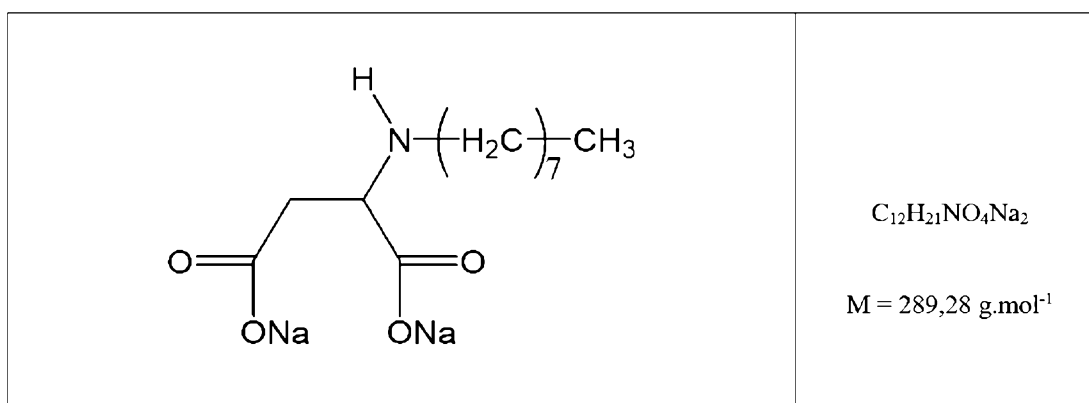
Produkt se nemusí izolovat a koncentrát se použije přímo do stabilizačních lázní. Sušina produktu obsahuje 1,83 % hmotn. hořčíku (Mg^{+2}).

Produkt označený jako vzorek 5 je komplex 3:1, tedy $Na_{10}[MgL_3]$ o sumárním vzorci $C_{48}H_{69}MgN_3O_{24}Na_{10}$ a molekulové hmotnosti $M = 1326,28 \text{ g.mol}^{-1}$.

Látka	Biologická rozložitelnost po 28 dnech
Benzoan sodný	80,8 %
Vzorek 5	38,5 %

Příklad 6

V 1800 g vody se rozmíchá 1157,12 g (4 moly) disodné soli oktylasparagové kyseliny.



Posléze se za míchání přidá 1 mol chloridu hořečnatého – hexahydrátu ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $M = 203,30 \text{ g.mol}^{-1}$) rozpuštěného v 400 g vody. Reakční směs se za teploty místnosti ($22^\circ C$) míchá po dobu 1 hodiny. Vznikne 3560,42 g viskózního roztoku obsahujícího 1135,46 g produktu

$C_{48}H_{84}MgN_4O_{16}Na_6$ ($M = 1135,46 \text{ g.mol}^{-1}$), což představuje 31,89 % hmotn. Tento koncentrát byl označen jako vzorek 6.

- 5 Produkt se nemusí izolovat a koncentrát se použije přímo do stabilizačních lázní. Sušina produktu obsahuje 2,14 % hmotn. hořčíku (Mg^{+2}).

Produkt označený jako vzorek 6 je komplex 4:1, tedy $Na_6[MgL_4]$ o sumárním vzorci $C_{48}H_{84}MgN_4O_{16}Na_6$ a molekulové hmotnosti $M = 1135,46 \text{ g.mol}^{-1}$.

Látka	Biologická rozložitelnost po 28 dnech
Benzoan sodný	80,8 %
Vzorek 6	34,3 %

10

Výsledky měření parametrů připravených vzorků:

15

Tabulka 6: Stabilizace peroxidu vodíku v bělicích lázních po 95 minutách při 85 °C. K přípravě lázní se používala tvrdá voda z vodovodního řadu na Univerzitě Pardubice se stupněm tvrdosti 16 až 17 °dH.

	Koncentrace H_2O_2 (% hmotn.)			
	Destilovaná voda	Tvrdá voda	Tvrdá voda + 1 mg $Fe^{3+}/1 \text{ dm}^3$	Tvrdá voda + 5 mg $Fe^{3+}/1 \text{ dm}^3$
Vodní sklo	89	70,1	70,1	56,3
Clarite One	84,7	75,3	66,7	46,8
Vzorek 1 (srv.)	89	70,1	72	54,6
Vzorek 2	87,3	77,9	71,8	58
Vzorek 3 (srv.)	86,4	83,1	75,4	58
Vzorek 4	89	72,7	70,2	53,7

20

Z naměřených výsledků vyplývá, že vzorky 1 až 4 jsou velmi účinné stabilizátory peroxidu vodíku v bělicích lázních, ve kterých byla použita jak voda destilovaná, tvrdá, či s obsahem železa. Jejich účinnost se vyrovná vodnímu sklu.

Tabulka 7: Naměřené hodnoty CIE L^* , a^* , b^* a běli v bělicí lázni používající destilovanou vodu.

Vzorek	CIE L^*	CIE a^*	CIE b^*	Whiteness CIE/E313
Vodní sklo	95,40	-0,59	3,85	71,16
Clarite One	95,20	-0,68	4,26	68,77
Vzorek 1 (srv.)	95,26	-0,86	5,08	65,19
Vzorek 2	95,25	-0,88	5,11	65,04
Vzorek 3 (srv.)	95,27	-0,85	4,96	65,77
Vzorek 4	95,21	-0,97	5,64	62,49

25

Tabulka 8: Naměřené hodnoty CIE L*, a*, b* a běli v bělicí lázni používající tvrdou vodu

Vzorek	CIE L*	CIE a*	CIE b*	Whiteness CIE/E313
Vodní sklo	95,29	-0,71	4,40	68,36
Clarite One	95,23	-0,73	4,52	67,65
Vzorek 1 (srv.)	95,19	-0,76	4,66	66,93
Vzorek 2	95,22	-0,90	5,17	64,64
Vzorek 3 (srv.)	95,24	-0,88	4,97	65,62
Vzorek 4	95,27	-0,87	4,94	65,83

- 5 Tabulka 9: Naměřené hodnoty CIE L*, a*, b* a běli v bělicí lázni používající tvrdou vodu obsahující 1 mg. dm⁻³ Fe³⁺ iontů.

Vzorek	CIE L*	CIE a*	CIE b*	Whiteness CIE/E313
Vodní sklo	95,19	-0,73	5,14	64,74
Clarite One	95,31	-0,77	4,77	66,70
Vzorek 1 (srv.)	95,05	-0,82	5,62	62,20
Vzorek 2	95,26	-0,80	4,97	65,67
Vzorek 3 (srv.)	95,21	-0,87	5,38	63,67
Vzorek 4	95,09	-1,02	5,85	61,23

- 10 Tabulka 10: Naměřené hodnoty CIE L*, a*, b* a běli v bělicí lázni používající tvrdou vodu obsahující 5 mg. dm⁻³ Fe³⁺ iontů.

Vzorek	CIE L*	CIE a*	CIE b*	Whiteness CIE/E313
Vodní sklo	95,04	-0,75	5,18	64,16
Clarite One	95,01	-0,84	5,58	62,25
Vzorek 1 (srv.)	94,83	-0,87	6,39	58,11
Vzorek 2	95,03	-0,83	5,82	61,71
Vzorek 3 (srv.)	94,94	-0,83	5,89	60,68
Vzorek 4	94,79	-0,89	6,76	56,31

- 15 Z naměřených výsledků stupně vybělení opět vyplývá, že vzorky 1 až 4 jsou velmi účinné stabilizátory peroxidu vodíku v bělicích lázních, ve kterých byla použita jak voda destilovaná, tvrdá, či s obsahem železa, a že jejich účinnost se vyrovná vodnímu sklu. Vybělený materiál je čistě bílý, vybělení je rovnoměrné.

- 20 Tabulka 11: Naměřené hodnoty CIE L*, a*, b* a běli (provozní zkouška) Surový = výchozí materiál pro bělení (keprovka)

Vzorek	L* D65/10	a* D65/10	b* D65/10	457 nm Brightness D65/10	WI CIE D65/10
Surový	85,72	1,09	11,46	55,84	10,88
Clarite One	92,49	1,66	-10,43	97,12	129,79
Vzorek 1 (srv.)	92,55	1,65	-10,60	97,61	130,65
Vzorek 2	92,77	2,09	-12,33	100,52	138,88
Vzorek 3 (srv.)	92,89	2,08	-12,79	101,67	141,16
Vzorek 4	93,07	1,99	-12,37	101,44	139,63

5 Z naměřených výsledků, kdy do bělicí lázně byl přidán rovněž opticky zjasňující prostředek, a kdy voda použitá do lázně obsahovala vyšší koncentraci manganu ($4,3 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), vyplývá, že vzorky 1 až 4 jsou opět velmi účinné stabilizátory peroxidu vodíku, které nijak nepoškozuji v průběhu bělení použitý opticky zjasňující prostředek. Vybělený materiál je zářivě bílý, vybělení je rovnoměrné.

10 Protože index běli není plně vypovídající o účinnosti odstranění žlutých až hnědých nečistot ze surové bavlny, byla pro vybrané vybělené vzorky proměřena transmisní spektra a ze spekter odečtena reflektance při 360 nm (UV oblast spektra). Pro přípravu lázně byla použita voda s vyšším obsahem manganu ($4,3 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$). Výsledky jsou soustředěny v tabulce 12.

Tabulka 12: Naměřené hodnoty reflektance surové a vybělené bavlny při 360 nm

Vzorek	Reflektance vybělené bavlny při 360 nm
Surová bavlna	31,08
Vodní sklo	55,29
Clarite One	54,67
Vzorek 1 (srv.)	55,52
Vzorek 2	55,4
Vzorek 3 (srv.)	54,77
Vzorek 5	55,09
Vzorek 6	54,83

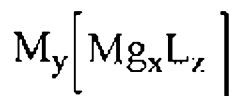
15 Z naměřených výsledků vyplývá, že stabilizátory peroxidu vodíku vyznačené obecným vzorcem A jsou ve své účinnosti plně srovnatelné s účinností vodního skla ovšem s tím rozdílem, že na vyběleném materiálu a na zařízení nejsou žádné úsady.

20 Pro vybrané deriváty byl také podle normy proveden korozní test, kdy výsledky jsou ukázány v tabulce 13.

Tabulka 13: Korozní test – ČSN 038120: Vyhodnocení korozních zkoušek podle hmotnostních úbytků

Sloučenina	Hmotnostní úbytek (% hmotn.)	Kvalita lázně po testu
Bez přídavku (slepý pokus)	0,52	Lázeň silně znečištěna rezavými kaly
Vzorek 2	0,07	Lázeň mírně žlutohnědá
Vzorek 6	0	Lázeň čirá
Vzorek 1 (pro porovnání, jak je důležitý delší alkylový řetězec)	0,53	Lázeň silně znečištěna rezavými kaly

1. Komplexy hořčíku obecného vzorce A

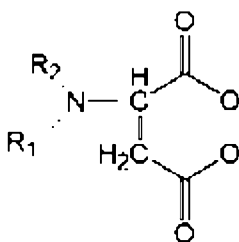


(A),

kde

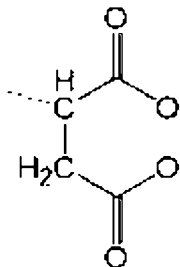
M jsou nezávisle vybrány ze skupiny zahrnující H, Li, Na, K;

L je ligand obecného vzorce



(L),

R₁ je H nebo substituent obecného vzorce Y



(Y),

R₂ je vybráno ze skupiny sestávající z $-(CH_2)_r-X$, alifatický alkyl $-C_mH_{2m+1}$, cykloalkyl $-C_pH_{2p-1}$, $-(CH_2)_n-N(Y)_2$, $-(CH_2)_q-NH-Y$,

$m = 1$ až 28, $p = 3$ až 28, $r = 1$ až 18, $n = 4$ až 18, $q = 4$ až 18,

X je vybrán ze skupiny sestávající z $-N(CH_3)_2$, $-N(C_2H_5)_2$, $-N(C_3H_7)_2$;

$x = 1$ nebo 2, $y = 2$ až 30, $z = 1$ až 4, přičemž platí, že součet $(y + 2x)$ je roven dvojnásobku počtu substituentů Y v molekule + 2;

s vyloučením látek, kde R₁ je H a zároveň R₂ je $-(CH_2)_2-NH-Y$.

2. Komplexy hořčíku podle nároku 1, kde R₂ je alifatický alkyl $-C_mH_{2m+1}$ či cykloalkyl $-C_pH_{2p-1}$.

3. Komplexy hořčíku podle nároku 1, kde R_2 je $-(CH_2)_n-N(Y)_2$ či $-(CH_2)_q-NH-Y$, přičemž $n = 4$ až 18, $q = 4$ až 18.

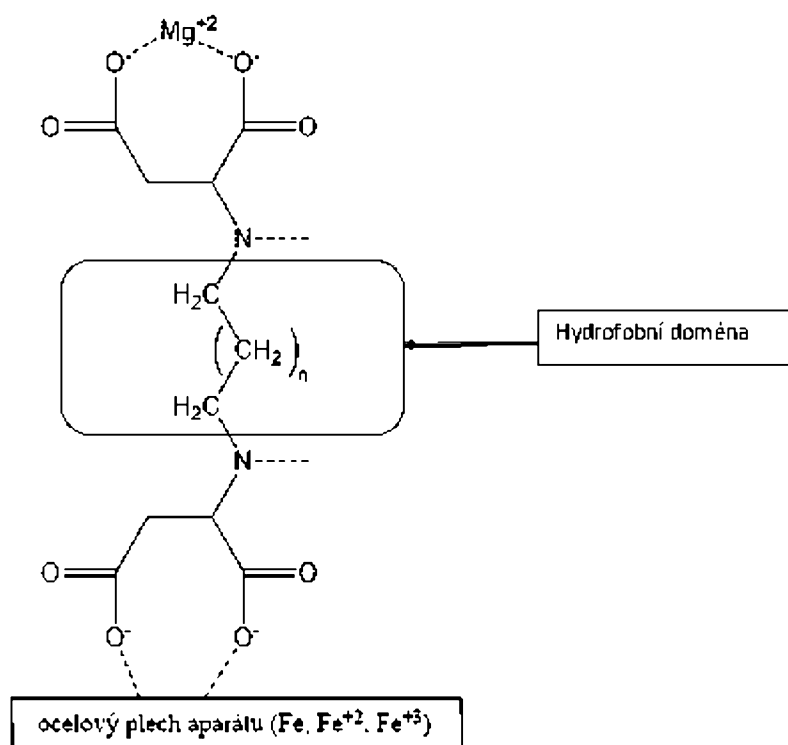
4. Použití komplexů hořčíku obecného vzorce A podle nároku 1 jako stabilizátorů peroxidu vodíku a sekvstrantů do bělicích lázní zboží na bázi celulózy.

5. Použití komplexů hořčíku obecného vzorce A podle nároku 1, kde R_2 je vybrán ze skupiny sestávající z: alifatický alkyl $-C_mH_{2m+1}$, cykloalkyl $-C_pH_{2p-1}$, $-(CH_2)_n-N(Y)_2$, $-(CH_2)_q-NH-Y$, přičemž $m = 1$ až 28, $p = 3$ až 28, $n = 4$ až 18, $q = 4$ až 18, jako stabilizátorů peroxidu vodíku a sekvstrantů do bělicích lázní zboží na bázi celulózy a pro ochranu zařízení proti korozi.

10 6. Bělicí lázeň, **vyznačující se tím**, že obsahuje 0,05 až 2 % hmotn. peroxidu vodíku, 0,025 až 0,8 % hmotn. NaOH, 0,0075 až 0,3 % hmotnostních alespoň jedné sloučeniny obecného vzorce A podle nároku 1, a popřípadě do 0,8 % hmotnostních povrchově aktivní látky, přičemž zbytek do 100 % hmotn. tvoří voda.

1 výkres

15



Obr. 1