

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLového
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2000-240**
(22) Přihlášeno: **20.07.1998**
(30) Právo přednosti: **21.07.1997 US 1997/053318**
(40) Zveřejněno: **13.06.2001**
(Věstník č. 6/2001)
(47) Uděleno: **06.08.2008**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **17.09.2008**
(Věstník č. 38/2008)
(86) PCT číslo: **PCT/IB1998/001101**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 1999/005242**

(13) Druh dokumentu: **B6**
(51) Int. Cl.
C11D 1/22 (2006.01)
C11D 1/02 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty.

WO 8807030 A, US 3355484 A, EP 0364012 A, GB 936882 A, DE 4224947 A, GB 2278125 A.

(73) Majitel patentu:

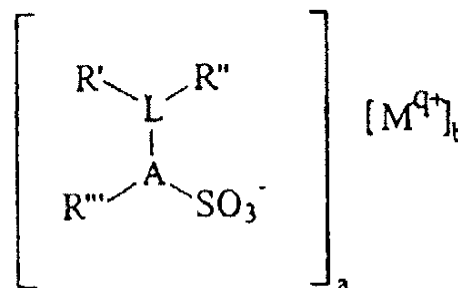
THE PROCTER & GAMBLE COMPANY, Cincinnati,
OH, US

(72) Puvodce:

Scheibel Jeffrey John, Loveland, OH, US
Cripe Thomas Anthony, Loveland, OH, US
Kott Kevin Lee, Cincinnati, OH, US
Connor Daniel Stedman, Cincinnati, OH, US
Vinson Philip Kyle, Fairfield, OH, US

(74) Zastupce:

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



(54) Název vynálezu:

**Systém alkylarylsulfonátových povrchově
aktivních látek a čisticí přípravek s jeho
obsahem**

(57) Anotace.

Je popsán saponátový přípravek obsahující systém alkylarylsulfonátových povrchově aktivních látek, tvořený alespoň dvěma izomery alkylarylsulfonátových povrchově aktivních látek obecného vzorce (I), kde L je necyklický uhlovodíkový zbytek se 6 až 18 atomy uhlíku, M je kation nebo směs kationů, q je náboj těchto kationů, b je číslo, zvolené tak, aby tento alkylarylsulfonát byl elektroneutrální, skupiny R', R'' a R''' jsou nezávisle na sobě zvoleny z H a z alkylů C₁ až C₃, skupiny R' a R'' jsou vázány na skupinu L v polohách, které nejsou koncovými polohami skupiny L, a alespoň jedna ze skupin R' a R'' je alkyl C₁ až C₃ a A je aryl, přičemž tento alkylarylsulfonátový systém povrchově aktivních látek sestává z alespoň dvou izomerů lišících se polohou substituentu R', R'' a A vzhledem k L, alespoň 60 % zmíněného přípravku je A vázán na L v poloze α- nebo β- ke kterémukoliv ze dvou koncových atomů uhlíku skupiny L. Má-li alkylarylsulfonátový systém povrchově aktivních látek ve skupině L přítomny kvartérní atomy uhlíku, je hmotnostní poměr nekvartérních ke kvartérním atomům uhlíku v této skupině alespoň 5:1, nebo že stupeň biodegradace tohoto systému, měřený modifikovaným testem SCAS, je vyšší než stupeň biodegradace tetrapropylenbensulfonátu.

Systém alkylarylsulfonátových povrchově aktivních látek a čisticí přípravek s jeho obsahem

Oblast techniky

5 Tento vynález se týká zlepšených detergentů a čisticích přípravků, obsahujících určité typy alkyl-
arylsulfonátových povrchově aktivních látek. Tyto alkylarylsulfonáty mají chemické složení,
které se liší od vysoce rozvětvených nebiodegradovatelných neboli „tvrdých“ alkylbenzen-
10 sulfonátů, které jsou dosud vyráběny v některých zemích, a rovněž se liší od takzvaných lineár-
ních alkylbenzensulfonátů, které nahradily ve většině zemí shora uvedené nebiodegradovatelné
alkylbenzensulfonáty a od nejnověji zavedených „high 2-fenyl“ typů alkylbenzensulfonátů.
Navíc jsou z některých těchto povrchově aktivních látek připravovány nové detergentové pří-
pravky jejich kombinací s některými pomocnými látkami detergentových přípravků. Tyto pří-
15 pravky jsou vhodné pro čištění velkého množství různých substrátů.

Dosavadní stav techniky

20 V minulosti byly jako součásti detergentů používány vysoce zesítěné alkylbenzensulfonátové
povrchově aktivní látky, jako jsou tyto látky na bázi tetrapropylenu (známé pod označením
„ABS“). Bylo však zjištěno, že tyto látky jsou velmi špatně biodegradovatelné. Po dlouhou dobu
byly výrobní postupy alkylbenzensulfonátů zlepšovány s cílem učinit je co nejvíce lineárními
lineární alkylbenzensulfonáty – LAS). Převážná část poznatků, týkajících se rozsáhlé technolo-
gické oblasti výroby saponátů na bázi lineárních alkylbenzensulfonátů, souvisí s tímto problé-
25 mem. Všechny alkylbenzensulfonáty, které jsou v současné době vyráběny ve velkém měřítku,
jsou zaměřeny na lineární alkylbenzensulfonáty. Lineární alkylbenzensulfonáty však nejsou bez
nedostatků, například by bylo vhodné, aby byly zlepšeny jejich čisticí schopnosti ve tvrdé a/nebo
studené vodě. Může se například stát, že tyto látky neposkytují dobré výsledky v případě, že
30 nejsou používány v kombinaci s nefosfátovými plnidly a/nebo při jejich použití v tvrdé vodě.

Vzhledem ke zmíněným nedostatkům těchto alkylbenzensulfonátů je často nutné, aby čisticí pří-
pravky obsahovaly vyšší koncentrace pomocných povrchově aktivních látek, plnidel a jiných adi-
tiv, jejichž přídavky by nebyly nutné v případě, že by byl k dispozici alkylbenzensulfonát nejvyš-
ší kvality.

35 Z toho vyplývá, že by bylo velmi žádoucí, aby bylo při jednodušším složení detergentu dosaženo
jeho lepší účinnosti a lepší užité kvality. Vzhledem k mimořádně velkému objemu výroby alkyl-
benzensulfonátových povrchově aktivních látek ve světě, by mělo i malé zlepšení účinnosti
základních alkylbenzensulfonátových detergentů velký význam.

40 Pro pochopení technologického vývoje a použití sulfonovaných alkylaromatických detergentů je
nutno vzít v úvahu, že tento vývoj a použití procházely řadou stadií a zahrnovaly a) původní
výrobu vysoce rozvětvených nebiodegradovatelných alkylbenzensulfonátů (ABS), b) vývoj
způsobů výroby jako jsou procesy katalyzované HF nebo $AlCl_3$ (je třeba si uvědomit, že každý
45 tento způsob poskytuje jinou látku, například proces HF/olefin poskytuje nižší obsah 2-fenylteri-
vátů, nebo při klasickém způsobu $AlCl_3$ /chloroparafín obvykle vznikají vedlejší produkty, jejichž
přítomnost může být sice výhodná z hlediska rozpustnosti, je však nežádoucí z důvodů schop-
nosti biodegradace, c) ovládnutí trhu LAS s velmi vysokým podílem lineárních alkylů, d) dosa-
žení zlepšení procesu včetně vývoje takzvaného „high 2-fenyl“ procesu nebo DETAL procesu
50 (ve skutečnosti nezpůsobují „vysoké 2-fenily“ problém rozpustnosti, je-li hydrofobní část
molekuly příliš lineární), a e) současné zlepšení v chápání biodegradace.

Literatura, týkající se alkylbenzensulfonátových detergentů, je přeplněna údaji, které jsou jak pro,
tak proti skoro každému aspektu vztahujícímu se k těmto přípravkům. Tak například některé
55 z odkazů označují „high 2-fenyl LAS“ jako žádoucí, jiné tvrdí přesný opak. Navíc se vykytují

mnohé chybné údaje a technicky nesprávné koncepce, týkající se působení LAS v podmínkách, při kterých je používán, zvláště co se týká tolerance vůči vysoké tvrdosti vody. Velké množství těchto odkazů znehodnocuje stav technických informací v této oblasti jako takový a činí obtížným odlišení správných informací od nesprávných, aniž by bylo nutno vynaložit velké experimentální úsilí. Aby bylo možno pochopit, jaký je dosavadní stav techniky, je nutno si uvědomit, že neexistuje pouze nejasnost v tom, jakým způsobem řešit nevyjasněné problémy lineárního LAS, ale že se vyskytuje i řada nesprávných koncepcí, nejenom v chápání biodegradace, ale také v pochopení základního mechanismu působení LAS ve tvrdé vodě. Podle literatury a ve shodě s obecně přijímanými názory jsou povrchově aktivní látky, které jsou solemi alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin a relativně nerozpustné (sodné nebo vápenaté soli mají relativně vysokou Krafftovu teplotu) a jsou méně žádoucí, než látky tohoto typu, které mají relativně vyšší rozpustnost (sodné nebo vápenaté soli mají nižší Krafftovu teplotu). V literatuře se uvádí, že směsi LAS se v přítomnosti volné vápenaté nebo hořečnaté tvrdosti srážejí. Je rovněž známo, že 2- nebo 3-fenylizomery nebo „koncové“ izomery LAS mají vyšší Krafftovy teploty než například 5- nebo 6-fenylizomery nebo „vnitřní“ izomery. Proto lze očekávat, že modifikace LAS přípravku zvyšující obsah 2- a 3-fenylizomerů bude snižovat toleranci k tvrdosti vody a rozpustnost, což je nežádoucí. Na druhé straně je rovněž známo, že za takových podmínek, kdy 2- a 3-fenylizomery a vnitřní fenylizomery o stejné délce řetězce jsou rozpustné, jsou 2- a 3-fenylizomery více povrchově aktivními látkami. Proto lze očekávat, že změna LAS přípravku, při které dojde ke zvýšení obsahu 2- a 3-fenylizomerů, může zvyšovat čisticí účinnost. Neřešeny však zůstávají problémy s rozpustností, tolerancí vůči tvrdosti vody a účinností za nízké teploty.

Jako dokumenty popisující dosavadní stav techniky ve vztahu k tomuto dokumentu je možno uvést US 5 026 933, US 4 990 718, US 4 301 316, US 4 301 317, US 4 855 527, US 4 870 038, US 2 477 382, EP 466 558, 15. 1. 1992, EP 469 940, 5. 2. 1992, FR 2 697 246, 29. 4. 1994, US 793 972, 7. 1. 1981, US 2 564 072, US 3 196 174, US 3 238 249, US 3 355 484, US 3 442 964, US 3 492 364, US 959 491, WO 88/07030, 25. 9. 1990, US 4 962 256, US 5 196 624, US 5 196 625, EP 364 012 B, 15. 2. 1990, US 3 312 745, US 3 341 614, US 3 442 965, US 3 674 885, US 4 447 664, US 4 533 651, US 4 587 374, US 4 996 386, US 5 210 060, WO 95/17961, 6. 7. 1995, WO 95/18084, US 5 510 306, US 5 087 788, US 4 855 527, US 4 870 038, US 5 625 105 a US 4 973 788. Výroba alkylbenzensulfonátových povrchově aktivních látek byla před nedávnem souhrnně popsána ve svazku 56 série monografií „Surfactant Science“, Marcel Dekker, New York, 1996, zvláště v kapitole 2 tohoto svazku nazvané „Alkylarylsulfonates: History, Manufacture, Analysis and Environmental Properties“, str. 39 až 108, která je opatřena 297 odkazy na původní literaturu. Shora uvedené odkazy jsou jako takové zahrnuty do tohoto dokumentu.

Podstata vynálezu

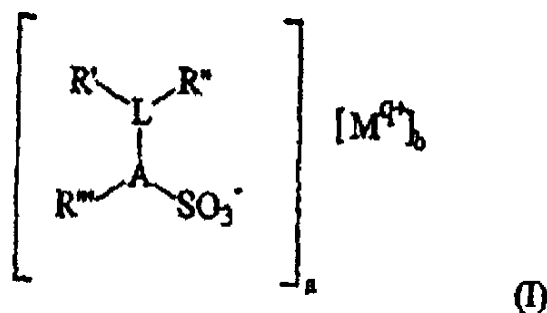
Předmětem tohoto vynálezu je poskytnout zlepšené povrchově aktivní látky a směsi povrchově aktivních látek. Jiným předmětem tohoto vynálezu je poskytnout zlepšené detergentové přípravky, obsahující některé sulfonované alkylbenzeny. Tyto a jiné aspekty tohoto vynálezu jsou zřejmé z dále uvedeného popisu vynálezu.

Mimo splnění jednoho nebo více shora uvedených aspektů, má tento vynález četné další výhody, mimo jiné vynikající rozpustnost ve studené vodě, vhodnou například pro praní ve studené vodě, vynikající toleranci vůči tvrdosti vody a vynikající detergentní účinky, zvláště při praní za nízké teploty. Dále se předpokládá, že se při použití přípravků podle tohoto vynálezu dosáhne sníženého zadržování změkčovadel obsažených ve tkaninách z dřívějšího praní a zlepšeného odstranění lipidických nebo mastných nečistot ze tkanin. Výhody jsou očekávány rovněž při použití pro čisticí operace jiné než praní, jako je mytí nádobí. Lze očekávat, že vyvinuté povrchově aktivní látky umožní snadnější výrobu přípravků s relativně vysokým obsahem 2-fenylsulfonátů, zlepšení se dosáhne rovněž v technologii přípravy a kvalitě výsledných detergentových přípravků a dosažením ekonomických výhod.

Tento vynález je založen na neočekávaném zjištění, že v oblasti mezi starými vysoce rozvětvenými a méně biodegradovatelnými alkylbenzensulfonáty a novými lineárními typy těchto látek, existují některé alkylbenzensulfonáty, které jsou jak více účinné, než posledně jmenovaný typ těchto látek, tak více biodegradovatelné, než prvně jmenovaný typ těchto látek.

Nové alkylbenzensulfonáty je možno snadno vyrobit některým z několika set známých způsobů výroby alkylbenzensulfonátů. Lze je pohodlně připravit například za použití určitých dealumini-zovaných mordenitů.

Podle prvního aspektu tohoto vynálezu je poskytován nový systém povrchově aktivních látek. Tento nový systém povrchově aktivních látek obsahuje alespoň dvě alkylarylsulfonátové povrchově aktivní látky obecného vzorce



kde L je necyklický alifatický uhlovodíkový zbytek s 6 až 18 atomy uhlíku,

M je kation nebo směs kationtů a q je náboj těchto kationtů,

a a b jsou přirozená čísla zvolená tak, že zmíněná alkylarylsulfonátová povrchově aktivní látka je elektroneutrální,

skupina R' je zvolena z H a alkylů C₁ až C₃,

skupina R'' je zvolena z H a alkylů C₁ až C₃,

skupina R''' je zvolena z H a alkylů C₁ až C₃,

skupiny R' a R'' jsou vázány na L a alespoň jedna ze skupin R' a R'' je alkyl C₁ až C₃ a

A je aryl,

příčemž:

zmíněný alkylarylsulfonátový systém povrchově aktivních látek obsahuje alespoň dva izomery, lišící se polohou substituentů R', R'' a A vzhledem k L,

v alespoň 60 % zmíněného alkylarylsulfonátového systému povrchově aktivních látek je A vázána na L v poloze, která je vybrána z poloh α nebo β ke kterémukoliv ze dvou koncových atomů uhlíku skupiny L a

kde zmíněný alkylarylsulfonátový systém povrchově aktivních látek má dále alespoň jednu z následujících vlastností:

zmíněný alkylarylsulfonátový systém povrchově aktivních látek má hmotnostní poměr nekvarterních ke kvartérním atomům zmíněný alkylarylsulfonátový systém povrchově aktivních látek má hmotnostní poměr nekvarterních ke kvartérním atomům uhlíku ve skupině L alespoň 5:1, jsou-li přítomny zmíněné kvartérní atomy uhlíku,

nebo stupeň jeho biodegradace, měřený modifikovaným testem SCAS, je vyšší než tato hodnota pro tetrapropylenbenzensulfonát.

S výhodou je stupeň biodegradace, vyjádřený v absolutních hodnotách alespoň 60 %, výhodněji alespoň 70 %, ještě výhodněji alespoň 80 % a nejvýhodněji alespoň 90 %, měřeno modifikovaným testem SCAS (popsaným dále).

Systém povrchově aktivních látek podle tohoto vynálezu obsahuje alespoň dva, s výhodou alespoň čtyři, výhodněji alespoň osm, výhodněji alespoň dvanáct, ještě výhodněji alespoň šestnáct a nejvýhodněji alespoň dvacet izomerů a/nebo homologů alkylarylsulfonátových povrchově aktivních látek obecného vzorce (I). „Izomery“, který jsou dále popsány podrobněji, jsou zvláště ty látky, v nichž jsou různé skupiny R' a/nebo R" vázány v různých polohách na skupinu L. „Homology“ se liší v počtu atomů uhlíku obsažených ve skupinách L, R' a R".

Podle druhého aspektu tohoto vynálezu je poskytován nový čisticí přípravek. Tento nový čisticí přípravek obsahuje 0,01 až 99,99 hmotn.% nového systému povrchově aktivních látek a 0,0001 až 99,99 hmotn.% čisticího aditiva.

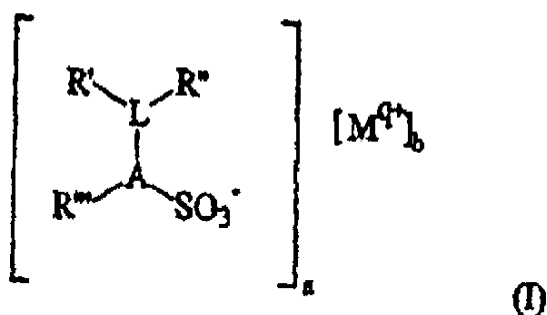
Tento čisticí přípravek s výhodou obsahuje alespoň 0,1, výhodněji alespoň 0,5, ještě výhodněji alespoň 1 hmotn.% zmíněného systému povrchově aktivních látek. Tento čisticí přípravek zároveň s výhodou obsahuje maximálně 80 %, výhodněji maximálně 60 %, ještě výhodněji maximálně 40 hmotn.% zmíněného systému povrchově aktivních látek.

Preferované provedení čisticího přípravku podle tohoto vynálezu rovněž obsahuje některá čisticí aditiva, která jsou uvedena dále. Pokud není uvedeno jinak, jsou všechny zde uvedené koncentrace, poměry a podíly hmotnostní koncentrace, poměry a podíly. Pokud není uvedeno jinak, jsou všechny uvedené teploty ve stupních Celsia (°C). Příslušné části všech citovaných dokumentů jsou zde uvedeny jako odkazy.

Podrobný popis vynálezu

Tento vynález se týká nových saponátových čisticích přípravků. Týká se rovněž nových čisticích přípravků, obsahujících nový systém povrchově aktivních látek.

Tento systém povrchově aktivních látek obsahuje alespoň dvě alkylarylsulfonátové povrchově aktivní látky obecného vzorce:

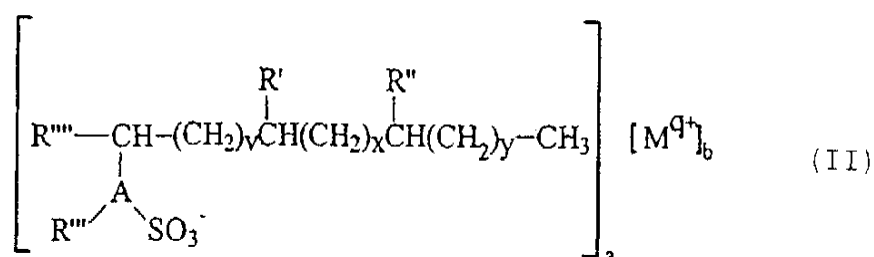


kde M je kation nebo směs kationtů. S výhodou je M kation alkalického kovu, kovu alkalických
zemín, amonium, substituovaný alkylamoniový kation nebo směs těchto iontů, výhodněji je M
sodíkový kation, draslíkový kation, hořečkový kation, vápníkový kation nebo směs těchto
kationtů. Náboj q zmíněného kationtu je s výhodou 1 nebo 2. Hodnoty koeficientů a, b jsou zvoleny tak, že zmíněný přípravek je elektroneutrální, a je s výhodou 1 nebo 2, b je s výhodou 1.

Skupina A je aryl. S výhodou je aromatickým uhlovodíkem, od kterého je tento aryl odvozen, benzen, toluen, naftalen a směsi těchto látek, výhodněji je tímto aromatickým uhlovodíkem benzen nebo toluen, nejvýhodněji je tímto aromatickým uhlovodíkem benzen.

R je H nebo alkyl C₁-C₃. S výhodou je R' H nebo alkyl C₁-C₂, výhodněji je R' methyl nebo ethyl, nejvýhodněji je R' methyl. R'' je H nebo alkyl C₁-C₃. S výhodou je R'' H nebo alkyl C₁-C₂, výhodněji je R'' je H nebo methyl. R''' je H nebo alkyl C₁-C₃. S výhodou je R''' H nebo alkyl C₁-C₂, výhodněji je R''' H nebo methyl, nejvýhodněji je R''' H. R' i R'' jsou skupiny, které nejsou koncovými skupinami a jsou vázány na L. To znamená, že R a R'' nepřispívají k celkové délce řetězce L, ale jedná se o skupiny, které jsou větvicemi skupinami L. Alespoň jedna ze skupin R' a R'' je alkyl C₁-C₃. Tím je dáno, že L je uhlovodíkový zbytek s alespoň jednou alkylovou větví.

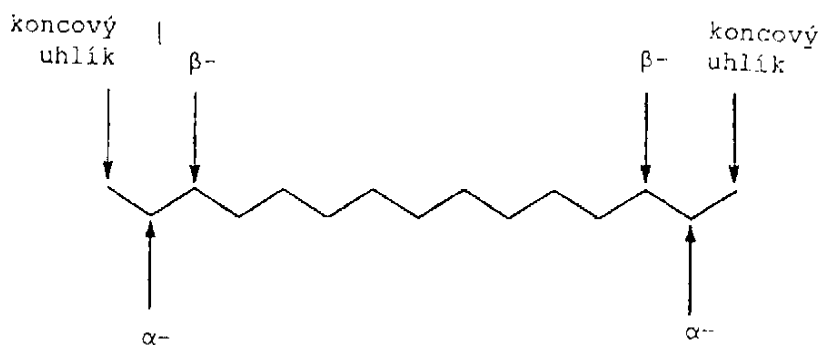
L je necyklický alifatický uhlovodíkový zbytek s 6 až 18, s výhodou (v případě pouze jedné methylové větve) s 9 až 14 atomy uhlíku. Preferovanou skupinou L je skupina R'''-C(-)H(CH₂)_xC(-)H(CH₂)_xC(-)H(CH₂)_y-CH₃, která obsahuje skupiny R''', nikoli však skupiny R', R'', nebo skupina dále uvedeného obecného vzorce (II).



kde význam symbolů R', R'', R''', A, M, q, a, b je stejný jak bylo uvedeno shora. R''' je H nebo alkyl C₁-C₄.

R''' je s výhodou H nebo alkyl C₁-C₃, R''' je výhodněji H nebo alkyl C₁-C₃§1. R''' je nejvýhodněji methyl nebo ethyl. Počty methylenových podskupin v, x a y jsou nezávisle na sobě přirozená čísla 0 až 10 za předpokladu, že celkový počet uhlíkových atomů vázaných na A je nižší než 20. V tomto počtu jsou zahrnuty počty uhlíkových atomů ve skupinách R', R'', R''' a R'''. Je-li R''' C₁, je přirozené číslo v + x + y alespoň 1, je-li R''' H, je přirozené číslo v + x + y alespoň 2. Tři symboly C(-) ve skupině R'''-C(-)H(CH₂)_xC(-)H(CH₂)_xC(-)H(CH₂)_y-CH₃ znamenají tři atomy uhlíku, na které jsou na tuto skupinu vázány substituenty A, R' a R''.

Systém alkylarylsulfonátových povrchově aktivních látek obsahuje dva nebo více izomerů, lišících se polohou vazby R', R'' a A na L. V alespoň 60, s výhodou v alespoň 70, výhodněji v alespoň 80 % povrchově aktivních látek tohoto systému je substituent A vázán na L v poloze, α nebo β vzhledem ke kterémukoliv ze dvou koncových atomů uhlíku skupiny L, s výhodou je vázán na L v poloze α vzhledem ke koncovému atomu uhlíku skupiny L. Má-li skupina L preferovanou strukturu, znázorněnou shora uvedeným vzorcem II, alespoň 40 % skupin R''' jsou buď methylové nebo ethylové skupiny, takže A je v poloze α nebo β vzhledem ke koncovému uhlíku. Označení α nebo β znamená atomy uhlíku, které jsou vzdáleny o jeden nebo dva atomy uhlíku od koncových atomů uhlíku. Pro lepší pochopení jsou na schematickém vzorci uvedeném dále znázorněny dvě možné polohy α a dvě možné polohy β v obecném lineárním uhlovodíku.

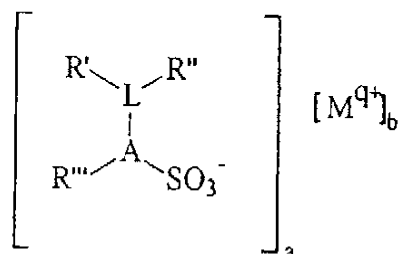


Jsou-li dále v systému alkylarylsulfonátových povrchově aktivních látek obsaženy kvartérní uhlíkové atomy, je podle prvního aspektu tohoto vynálezu hmotnostní poměr nekvarterních ke kvartérním atomům uhlíku ve skupině L alespoň 5:1 s výhodou je hmotnostní poměr nekvarterních ke kvartérním atomům uhlíku ve skupině L alespoň 10:1, výhodněji alespoň 20:1, a nejvýhodněji alespoň 100:1. Má-li skupina L její preferovanou strukturu, viz vzorec (II), R''' může obsahovat kvartérní atomy uhlíku, to jest atomy uhlíku v terc.-butylových skupinách.

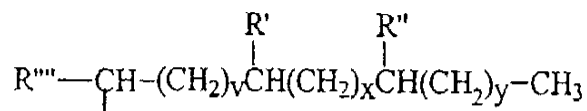
Systém alkylarylsulfonátových povrchově aktivních látek může mít stupeň biodegradace, měřený dále popsaným modifikovaným testem SCAS, který je vyšší než stupeň biodegradace tetrapropylenbenzensulfonátu. Preferované systémy alkylarylsulfonátových povrchově aktivních látek podle tento vynálezu mají stupeň biodegradace alespoň 60, s výhodou alespoň 70, výhodněji alespoň 80, a nejvýhodněji alespoň 90 %.

Systémy alkylarylsulfonátových povrchově aktivních látek

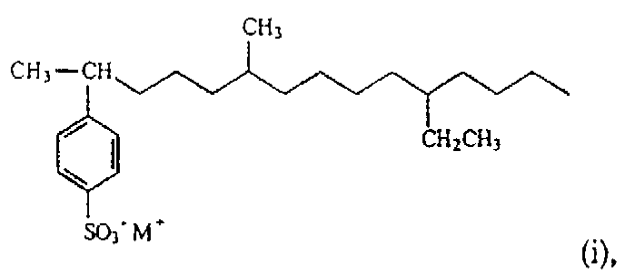
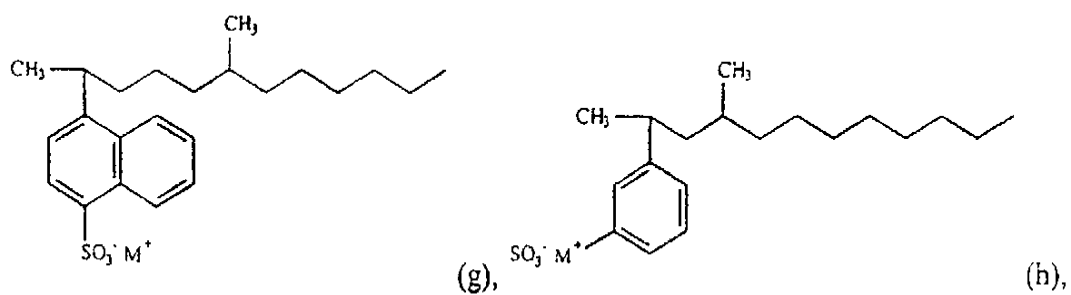
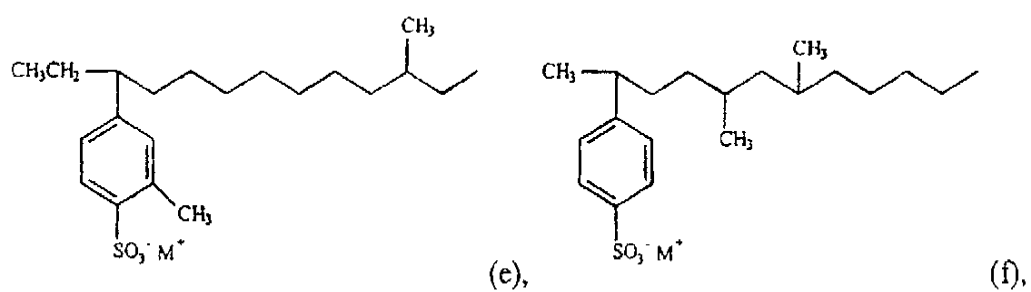
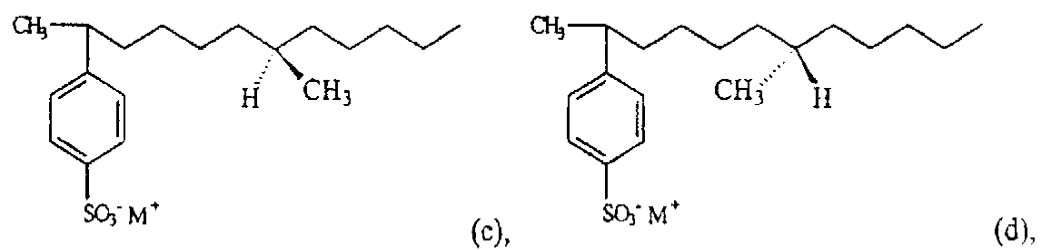
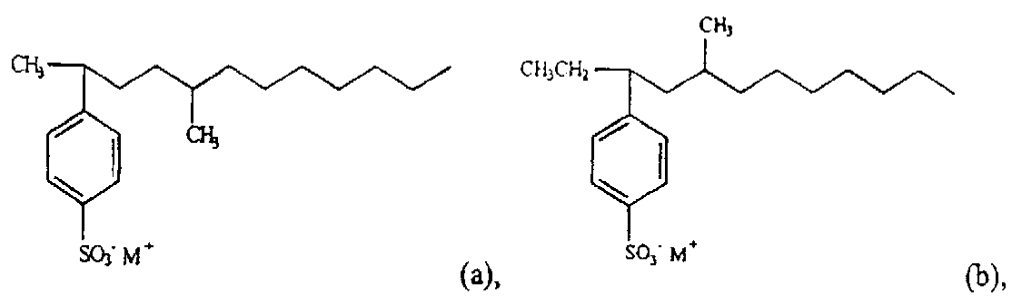
Předmětem tohoto vynálezu jsou systémy alkylarylsulfonátových povrchově aktivních látek, obsahující alespoň dvě povrchově aktivní látky obecného vzorce:

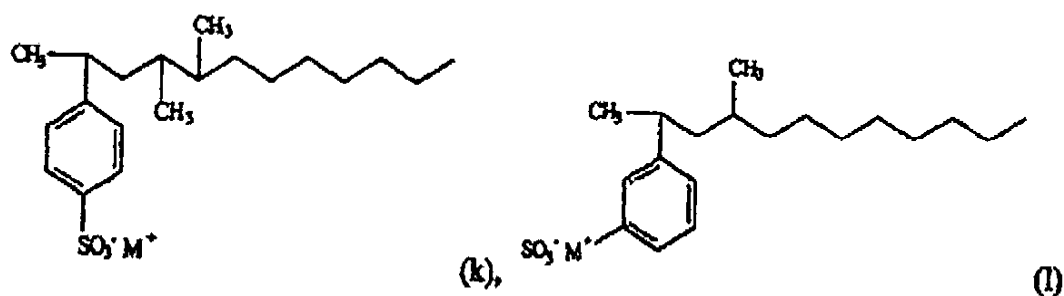
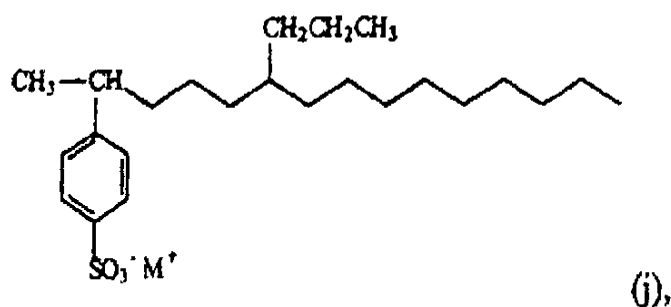


kde symboly L, M, R' , R'' , R''' , q, a, b, A, mají dříve uvedený význam. Preferovaná struktura skupiny sestávající z L, R' a R'' je:

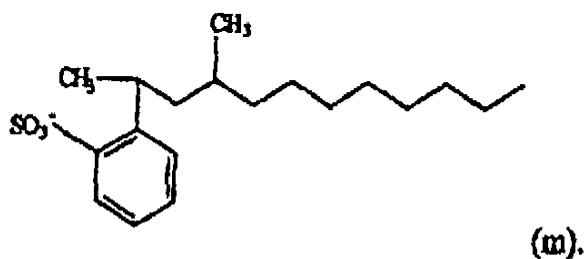


kde symboly v, x a y mají dříve uvedený význam. Skupina A je vázána na tuto skupinu na CH sousedícím s R''' . Příklady možných povrchově aktivních látek přítomných v systémech alkylarylsulfonátových povrchově aktivních látek jsou:





a



Vzorci (a) až (m) jsou vzorce některých možných alkylarylsulfonátových povrchově aktivních látek a účelem jejich uvedení není omezit předmět vynálezu.

- 5 Je rovněž preferováno, aby alkylarylsulfonátové povrchově aktivní látky obsahovaly alespoň dva „izomery“ zvolené z:
- i) polohových izomerů, lišících se polohou substituentů R' a R" k L,
 - 10 ii) stereoizomerů na bázi chirálních atomů uhlíku v L nebo v substituentech vázaných na L;
 - iii) ortho-, meta- a para- izomerů na bázi polohy vazby substituentů k Ar, je-li Ar substituovaný nebo nesubstituovaný benzen. To znamená, že L může být ortho-, meta- nebo para- k A, L může být ortho-, meta- a para- k substituentu jinému než L (například R"),
 - 15 nebo jakákoliv jiná možná alternativa.

Příkladem dvou typů izomerů (i) jsou látky (a) a (c). Rozdíl je v tom, že v (a) je methyl vázán v poloze 5-, a v (c) je methyl vázán v poloze 7-.

- 20 Příkladem dvou typů izomerů (iii) jsou látky (l) a (m).

Rozdíl je v tom, že sulfonátová skupina v (l) je v meta-poloze k uhlovodíkové skupině, zatímco v (m) je sulfonátová skupina v ortho-poloze k uhlovodíkové skupině.

Příkladem dvou typů izomerů (ii) jsou látky(c) a (d). Rozdíl mezi těmito látkami je v tom, že se jedná o stereoizomery, ve kterých je chirálním uhlíkem uhlík 7 v uhlovodíkové skupině.

Modifikovaný test SCAS

5

Tato metoda je modifikací semikontinuální metody hodnocení schopnosti primární biodegradace mýdel a detergentů aktivovaným kalem podle Asociace pro mýdla a detergenty (semicontinuous activated sludge postup – SCAS) pro alkylbenzensulfonáty. Tato metoda spočívá v tom, že se příslušná chemická látka vystaví působení relativně vysokých koncentrací mikroorganismů po dlouhou dobu (může se jednat i o několik měsíců). Aktivita mikroorganismů je po tuto dobu udržována každodenním přidáváním usazeného kalu z odpadních vod. Tato modifikovaná zkušební metoda je rovněž standardní metodou OECD pro inherentní biodegradovatelnost, která je rovněž označována jako test 302A. Tato zkušební metoda byla přijata OECD 12. května 1981. Podrobnosti, týkající se „nemodifikované“ zkušební metody SCAS, mohou být nalezeny v publikaci „A Method and Standards for Determination of Biodegradability of Alkyl Benzen Sulfonate and Linear Alkylsulfonate“, Journal of American Oil Chemists' Society, 42, 986, (1965).

15

Výsledky získané se srovnávacími povrchově aktivními látkami nebo systémy povrchově aktivních látek prokázaly u těchto látek vysoký biodegradací potenciál a z tohoto důvodu je tato metoda vhodnější, než metoda stanovení inherentní biodegradovatelnosti.

20

Použité provzdušňovací jednotky jsou shodné s provzdušňovacími jednotkami popsanými v „nemodifikovaném“ zkušebním postupu SCAS. Svislá trubice z organického skla o vnitřním průměru 83 mm přechází na spodním konci v kužel, jehož stěny jsou odchýleny o 30° od svislého směru a je ukončena polokulovitým dnem o průměru 13 mm. Ve výšce 25,4 mm nad spojem svislé stěny a stěny kužele končí trubice o vnitřním průměru 25,4 mm, sloužící k uvádění vzduchu. Celková délka provzdušňovací komory má být alespoň 600 mm. Provzdušňovací jednotka může být opatřena otvorem v úrovni odpovídající výšce hladiny při obsahu kapaliny 500 ml, aby se usnadnil odběr vzorků. Dovnitř jednotek může volně vnikat atmosférický vzduch. Do těchto provzdušňovacích jednotek je vzduch dodáván pomocí malého laboratorního kompresoru. Vzduch se filtruje přes skelnou vatu nebo jakékoliv jiné vhodné médium, aby se odstranily nečistoty, olej a podobně. Tento vzduch se rovněž předem sytí vodou, aby se snížily ztráty odpařováním z jednotky. Vzduch se uvádí rychlostí 500 ml/min, pomocí kapilární trubice o vnějším průměru 8 mm a vnitřním průměru 2 mm. Konec této kapilární trubice je umístěn ve výši 7 mm nad dnem provzdušňovací komory.

25

30

35

Modifikovaný Test SCAS se provádí tak, že se provzdušňovací jednotky vyčistí a upevní na vhodnou konstrukci. Test se provádí při $25 \pm 3^\circ \text{C}$. Požívají se základní roztoky testované povrchově aktivní látky nebo systému povrchově aktivních látek. Obvyklá koncentrace je 400 mg/l protože počáteční koncentrace látky před tím, než začne probíhat biodegradace, odpovídající koncentraci organického uhlíku obsaženého v povrchově aktivní látce nebo systému povrchově aktivních látek je 20 mg/l.

40

Použije se vzorek směsi odpadových vod a aktivovaného kalu, vstupujících do čističky, ve které jsou čištěny převážně komunální odpadní vody. Každá provzdušňovací jednotka se naplní 150 ml této směsí a zahájí se provzdušňování. Po 23 hodinách se provzdušňování zastaví a kal se ponechá sedimentovat po dobu 45 minut. Odtáhne se 100 ml kapaliny nacházející se nad sedimentovaným kalem. Do provzdušňovacích jednotek se přidá ke kalu, který zůstal v každé z nich, 100 ml nečištěné odpadní vody. Znovu se zahájí provzdušňování. V tomto stadiu se nepřidávají testované látky a jednotky jsou tímto způsobem každodenně plněny komunálními odpadními vodami tak dlouho, až se po sedimentaci získá čirá vrstva vody nad sedimentem. To obvykle trvá až dva týdny, a je třeba, aby na konci tohoto období byl obsah organického uhlíku ve vrstvě nad sedimentovaným kalem při každém provzdušňovacím cyklu nižší než 12 mg/l.

50

Na konci tohoto období se kaly vzniklé v jednotlivých jednotkách smísí a do každé jednotky se nadávkuje 50 ml takto získané směsi kalů.

Do provzdušňovacích jednotek, které slouží pro provádění srovnávacích měření, se přidá 100 ml odpadní vody, z níž byly sedimentací odstraněny heterogenní nečistoty. Do provzdušňovacích jednotek, ve kterých se provádějí vlastní měření, se přidá 95 ml odpadní vody, z níž byly sedimentací odstraněny heterogenní nečistoty a 5 ml příslušného základního roztoku aktivní látky nebo systému povrchově aktivních látek (400 mg/l). Znovu se zahájí provzdušňování a provádí se po dobu 23 hodin. Kal je potom ponechán sedimentovat po dobu 45 minut a kapalina shromážděná nad sedimentovaným kalem se odtáhne a v analyzátoru SHIMADZU typ TOC-5000 TOC se stanovuje obsah rozpuštěného organického uhlíku (dissolved karbon content – D.O.C.). Tento postup se opakuje každý den. Před sedimentací se v případě, že je to nutné, provede čištění stěn provzdušňovacích jednotek, aby se zabránilo vytváření nánosů pevných látek nad hladinou kapaliny. Pro každou jednotku se použije jiná sěrka nebo kartáč, aby se předešlo vzájemné kontaminaci jednotek.

Nejvýhodnější je, stanovuje-li se rozpuštěný organický uhlík v kapalině nad sedimentovaným gelem každý den. Analýzy je však možno provádět i méně často. Před analýzou jsou odebrané kapalně vzorky filtrovány přes vyprané 0,45 µm membránové filtry a odstřeďovány. Při odstřeďování nesmí teplota vzorků přesáhnout 40 °C.

Obsahy rozpuštěného organického uhlíku v kapalině nad sedimentem v jednotlivých provzdušňovacích jednotkách jsou vyneseny proti času. Dochází-li k biodegradaci, blíží se koncentrace nalezené v provzdušňovacích jednotkách, ve kterých se provádí měření, koncentracím nalezeným ve srovnávacích provzdušňovacích jednotkách. Zjistí-li se, že rozdíl mezi těmito koncentracemi je konstantní u tří následných měření, vypočte se ze tří následujících měření stupeň biodegradace testované povrchově aktivní látky nebo systému povrchově aktivních látek z následujícího vztahu:

$$\% \text{ biodegradace} = \frac{100[O_T - (O_I - O_C)]}{O_T}$$

kde

O_T = koncentrace testované povrchově aktivní látky nebo systému povrchově aktivních látek, vyjádřená jako organický uhlík v odpadní vodě, z níž byly sedimentací odstraněny heterogenní nečistoty na počátku provzdušňování.

O_I = koncentrace rozpuštěných látek v čiré vrstvě nad sedimentovaným kalem v provzdušňovací jednotce, ve které se provádí vlastní měření, po ukončení provzdušňování

O_C = koncentrace rozpuštěných látek v čiré vrstvě nad sedimentovaným kalem ve provzdušňovací jednotce, ve které se provádí srovnávací měření, po ukončení provzdušňování.

Stupeň biodegradace je tedy stupeň odstranění organického uhlíku v procentech.

Tímto modifikovaným testem se pro tetrapropylenbenzensulfonát (TPBS, viz „Surfactant Science Series“ sv. 56, Marcel Dekker, N.Y., 1996, str. 43), získají následující data (definovaná na str. 7 popisu testu inherentní biodegradovatelnosti OECD označovaného jako 302A):

Testovaná povrchově aktivní látka nebo systém povrchově aktivních látek	O_T	$O_I - O_C$	Procento biodegradace
TPBS	17,3	8,4	51,4

Čistící přípravky

Čistící přípravky, obsahující povrchově aktivní látky podle tohoto vynálezu, mohou být použity jako nejrůznější čistící prostředky pro domácnost, včetně prášků, kapalin, granulí, gelů, past, tablet, tobolek, kostek, sprejů nebo pěny a jiných homogenních nebo vícefázových čisticích prostředků pro domácnosti. Mohou být aplikovány ručně a/nebo ve formě pevných případně proměnlivých dávek, nebo pomocí automatických dávkovacích prostředků, nebo jsou vhodné pro použití v domácích přístrojích jako jsou pračky nebo myčky nádobí, případně mohou být použity jako čistící prostředky v podnicích a institucích poskytujících služby veřejnosti, včetně umyváren v prostorách přístupných veřejnosti, pro mytí láhví, pro čištění chirurgických nástrojů nebo elektronických komponent. Tyto přípravky mohou mít velmi odlišné hodnoty pH, například z 2 až 12 nebo i vyšší, a mohou mít vysokou rezervu alkalinity, což platí například pro přípravky, používané pro uvolňování zcpaného odpadového potrubí, ve kterých může být na 100 g přípravku obsažena alkálie ekvivalentní desítkám gramů NaOH, na druhé straně se však může jednat o kapalně přípravky buď mírně nebo velmi mírně alkalické, používané na mytí rukou, nebo dokonce kyselé, jako jsou přípravky používané pro čištění tvrdých povrchů. Tyto přípravky mohou být jak vysoce pěnivé, tak mohou mít nízkou pěnivost.

Čistící přípravky pro domácnost jsou popsány v příručce „Surfactant Science Series“, Marcel Dekker, New York, svazky 1–67 a další. Kapalně přípravky jsou zvláště podrobně popsány ve svazku 67, „Kapalně detergenty“, editor Kuo–Yann Lai, 1997, ISBN 0–8247–9391–9, zde uvedeném jako odkaz. Dříve zavedené typy, zvláště granulární typy, jsou popsány v publikaci „Detergent Manufacture Including Zeolite Builders and other New Materials“, editor, M. Sittig, Noyes Data Corporation, 1979, která je zde uvedena jako odkaz. Viz také Kirk Othmer: Encyklopedia of Chemical Technology.

Čistící přípravky pro domácnost podle tohoto vynálezu obsahují mimo jiné:

Mírné kapalně detergenty (Light Duty Liquid Detergents (LDL)) včetně LDL jejichž funkce je zlepšena přítomností hořčičkových iontů (viz například WO 97/00930 A, GB 2 292 562 A, US 5 376 310, US 5 269 974, US 5 230 823, US 4 923 635, US 4 681 704, US 4 316 824, US 4 133 779) a/nebo organické diaminy a/nebo různé odpěňovací přísady a/nebo přísady zvyšující pění jako aminoxidy (viz například US 4 133 779) a/nebo látky zlepšující pocit při doteku s pokožkou typu povrchově aktivních látek, změkčovadla a/nebo enzymatické látky včetně proteáz a/nebo antimikrobiální činidla. Podrobnější seznamy odpovídajících patentů jsou uvedeny v příručce Surfactant Science Series, svazek 67, str. 240 až 248.

Vysoce účinné kapalně detergenty (heavy duty liquid detergents – HDL): Tyto přípravky obsahují takzvané „strukturované“ nebo vícefázové (viz například US 4 452 717, US 4 526 709, US 4 530 780, US 4 618 446, US 4 793 943, US 4 659 497, US 4 871 467, US 4 891 147, US 5 006 273, US 5 021 195, US 5 147 576, US 5 160 655) a „nestruturované“ nebo isotropní kapalně typy a mohou obecně být vodné nebo nevodné (viz například EP 738 778 A, WO 97/00937 A, WO 97/00936 A, EP 752 466 A, DE 19623623 A, WO 96/10073 A, WO 96/10072 A, US 4 647 393, US 4 648 983, US 4 655 954, US 4 661 280, EP 225 654, US 4 690 771, US 4 744 916, US 4 753 750, US 4 950 424, US 5 004 556, US 5 102 574, WO 94/23009), mohou dále obsahovat bělicí prostředek (viz například US 4 470 919, US 5 250 212, EP 564 250, US 5 264 143, US 5 275 753, US 5 288 746, WO 94/11483, EP 598 170, EP 598 973, EP 619 368, US 5 431 848, US 5 445 756) a/nebo enzymy (viz například US 3 944 470, US 4 111 855, US 4 261 868, US 4 287 082, US 4 305 837, US 4 404 115, US 4 462 922, US 4 529 5225, US 4 537 706, US 4 537 707, US 4 670 179, US 4 842 758, US 4 900 475, US 4 908 150, US 5 082 585, US 5 156 773, WO 92/19709, EP 583 534, EP 583 535, EP 583 536, WO 94/04542, US 5 269 960, EP 633 311, US 5 422 030, US 5 431 842, US 5 442 100), nebo se může jednat o přípravky bez bělicího prostředku a/nebo enzymů. Jiné patenty, vztahující se k vysoce účinným kapalným detergentům jsou uvedeny v příručce Surfactants Science Series, svazek 67, str. 309–324.

Vysoce účinné granulované detergenty (heavy duty granuláty – HDG): Tyto přípravky obsahují jak takzvané „kompaktní“ nebo aglomerované typy nebo další typy, které jsou vyráběny jinak než rozprašováním, jakož i takzvané „fluffy“–typy, nebo typy sušené rozprašováním. Zahrnuty jsou typy obsahující fosfor, ale i typy, které fosfor neobsahují. Těmito detergenty mohou být běžnější typy detergentů, založené na aniontových povrchově aktivních látkách, nebo jimi mohou být takzvané „vysoce neiontové povrchově aktivní látky“, obvykle obsahující neiontovou povrchově aktivní látku v absorbentu nebo na absorbentu, jako jsou zeolity nebo jiné porézní anorganické soli. Výroba HDG je například popsána v EP 753 571 A, WO 96/38531 A, US 5 576 285, US 5 573 697, WO 96/34082 A, US 5 569 645, EP 739 977 A, US 5 565 422, EP 737 739 A, WO 96/27655 A, US 5 554 587, WO 96/25482 A, WO 96/23048 A, WO 96/22352 A, EP 709 449 A, WO 96/09370 A, US 5 496 487, US 5 489 392 a EP 694 608 A.

„Softergenty“ (STW): Tyto přípravky obsahují různé granularní nebo kapalně povrchově aktivní látky změkčující tkaniny při praní (viz například EP 753 569 A, US 4 140 641, US 4 639 321, US 4 751 008, EP 315 126, US 4 844 821, US 4 844 824, US 4 873 001, US 4 911 852, US 5 017 296, EP 422 787), mohou obecně obsahovat organická změkčovadla (například, kvarterní amoniové sloučeniny) nebo anorganická změkčovadla (například jily).

Přípravky pro čištění tvrdých povrchů (hard surface cleaners – HSC): Těmito přípravky jsou univerzální čisticí přípravky, jako jsou přípravky ve formě past a kapalin, univerzální čisticí přípravky ve formě sprejů, včetně čisticích přípravků na sklo a kachlíky, bělicí přípravky ve formě sprejů a čisticí přípravky na čištění zdravotní keramiky, včetně čisticích přípravků protiplísňových, bělicích, antimikrobiálních, neutrálních a základních typů. Viz například EP 743 280 A a EP 743 279 A. Kyselými čisticími přípravky jsou přípravky popsané v dokumentu WO 96/34938 A.

Mýdla ve formě kostek (bar mýdla & hand wash – BS&HW): Těmito přípravky jsou prostředky osobní hygieny, jakož i takzvaná mýdla na praní (viz například WO 96/35772 A) včetně typů na bázi syntetických detergentů a mýdel a typů se změkčovadly (viz US 5 500 137 nebo WO 96/01889 A). Těmito přípravky mohou být mj. přípravky vyráběné běžnými technologickými postupy, používanými pro výrobu mýdel jako je pelotézování a/nebo běžnými postupy, jako je lisování, absorpce povrchově aktivních látek do porézní podložky a podobně. Do tohoto typu patří i jiná mýdla (viz například BR 9502668, WO 96/04361 A, WO 96/04360 A, US 5 540 852). Příklady jiných detergentů používaných pro ruční praní jsou detergenty popsané v dokumentech GB 2 292 155 a WO 96/01306 A.

Šampony a kondicionéry (shampoos & conditioners – S&C): (viz například WO 96/37594 A, WO 96/17917 A, WO 96/17590 A, WO 96/17591 A). Těmito přípravky jsou obecně jak jednoduché šampony a takzvané přípravky „dva v jednom“, nebo přípravky „s kondicionérem“.

Kapalná mýdla (liquid mýdla – LS): Těmito přípravky jsou takzvané „antibakteriální“ a běžné typy, jakož i typy s kondicionéry pokožky nebo bez těchto kondicionérů, které jsou vhodné pro použití v aplikátorech s ručními čerpadly a v jiných typech aplikátorů, jako jsou zařízení připevněná na stěnu, která jsou používána v podnicích a institucích.

Změkčovadla tkanin (fabric softeners – FS): Těmito přípravky jsou běžná kapalná a koncentrovaná kapalná změkčovadla tkanin, (viz například EP 754 749 A, WO 96/21715 A, US 5 531 910, EP 705 900 A, US 5 500 138) jakož i změkčovadla určená pro přidávání do sušiček nebo změkčovadla na substrátech (viz například US 5 562 847, US 5 559 088, EP 704 522 A). Jiná změkčovadla tkanin jsou pevné látky (viz například US 5 505 866).

Speciální čisticí prostředky (special purpose cleaners SPC) včetně čisticích přípravků pro domácnost pro čištění za sucha (viz například WO 96/30583 A, WO 96/30472 A, WO 96/30471 A, US 5 547 476, WO 96/37652 A), bělicích přípravků pro předpírání (viz EP 751 210 A), látek

zlepšujících vlastností tkanin (viz například EP 752 469 A), kapalných detergentů pro jemné tkaniny, zvláště těchto detergentů s vysokou pěnivostí, namáčecích prostředků pro mytí nádobí, kapalných bělicích prostředků, včetně těchto prostředků chlorového a kyslíkového typu, dezinfekčních prostředků, ústních vod, dentálních čistících prostředků (viz například WO 96/19563 A, WO 96/19562 A), prostředků na mytí vozů a čištění koberců nebo šamponů pro tyto účely (viz například EP 751 213 A, WO 96/15308 A), přípravků na mytí vlasů, sprechových gelů, pěn do koupele, čistících prostředků pro osobní hygienu (viz například WO 96/37595 A, WO 96/37592 A, WO 96/37591 A, WO 96/37589 A, WO 96/37588 A, GB 2 297 975 A, GB 2 297 762 A, GB 2 297 761 A, WO 96/17916 A, WO 96/12468 A) a čistících přípravků pro čištění kovů, jakož i pomocných látek, jako jsou bělicí aditiva a přípravky typu „stain-stick“ nebo jiné typy přípravků, používaných před vlastním čištěním, včetně speciálních pěn (viz například EP 753 560 A, EP 753 559 A, EP 753 558 A, EP 753 557 A, EP 753 556 A) a prostředků proti vyblednutí na slunci (viz WO 96/03486 A, WO 96/03481 A, WO 96/03369 A).

Zvyšuje se obliba detergentů s prodlouženým působením parfému (viz například US 5 500 154, WO 96/02490).

Pomocné látky používané jako součásti čistících přípravků a pracích prášků a způsoby jejich použití

Obecně jsou pomocnými látkami, používanými jako součásti čistících přípravků a pracích prášků jakékoliv materiály, které přeměňují přípravek obsahující pouze základní složky, na přípravek vhodný pro praní nebo čištění. V preferovaných provedeních jsou pro odborníky v daném oboru pomocné látky používané jako součásti čistících přípravků a pracích prášků snadno rozeznatelné, protože jsou pro čistící prostředky nebo prací prášky jsou charakteristické, což se zvláště týká čistících prostředků nebo pracích prášků určených pro přímé použití spotřebiteli v jejich domácnostech.

Povaha těchto pomocných složek a jejich obsah závisí na fyzikální formě přípravku a povaze čistící operace, pro kterou má být používán.

Pokud jsou pomocné látky používány zároveň s bělicími prostředky, mají být v jejich přítomnosti stálé. U některých preferovaných přípravků podle tohoto vynálezu je požadováno, aby byly v souladu s ustanoveními zákona prosté bóru a/nebo fosforu. Koncentrace pomocných látek se pohybují v rozmezí 0,00001 až 99,9 hmotn.%, obvykle 70 až 95 hmotn.%, vztaženo k celkové hmotnosti přípravku.

Koncentrace pomocných látek může kolísat v širokých mezích v závislosti na použití, přičemž tyto meze mohou být od několika ppm látky obsažené v roztoku, až do tzv. „přímé aplikace“ čistících přípravků na povrch, který má být vyčištěn.

Běžnými pomocnými látkami jsou plniva, povrchově aktivní látky, enzymy, polymery, bělicí prostředky, aktivátory bělicích prostředků, katalyzátory a podobně, s výjimkou látek, které již byly uvedeny shora jako základní složky přípravků podle tohoto vynálezu. Jinými pomocnými látkami podle tohoto vynálezu mohou být různé aktivní přísady nebo speciální látky, jako jsou dispergační polymery (například tyto polymery vyráběné firmou BASF Corp. nebo firmou Rohm & Haas), barevná zrnka, prostředky proti vzniku matného vzhledu a/nebo antikorozní prostředky, barviva, plniva, germicidy, alkalické přísady, hydrotropní přísady, antioxidanty, enzymy, stabilizační činidla, prekurzory parfémů, parfémy, látky usnadňující rozpouštění, nosiče, látky usnadňující zpracování, pigmenty, a v případě kapalných přípravků i rozpouštědla, jak je podrobně popsáno v dalším textu.

Obvykle obsahují čistící a prací přípravky podle tohoto vynálezu jako jsou prací prášky a jejich aditiva, čistící prostředky používané pro čištění pevných povrchů, mýdla včetně syntetických mýdel, kapalně přípravky na praní a změkčování tkanin a jiné čistící prostředky všeho druhu

několik pomocných látek. Některé produkty, obsahující menší počet složek, jako jsou bělicí aditiva, mohou obsahovat pouze například jeden kyslíkatý bělicí prostředek a některou zde zmíněnou povrchově aktivní látku.

5 Povrchově aktivní látky s čisticími účinky

Přípravky podle tohoto vynálezu obsahují povrchově aktivní látku s čisticím účinkem. Povrchově aktivní látky s čisticími účinky jsou rozsáhle ilustrovány v US 3 929 678, 30. prosince 1975, autor Laughlin a kol. a v US 4 259 217, vydaném 31. března 1981, autor Murphy; v serii sborníků „Surfactant Science“, Marcel Dekker, Inc., New York, Baseli v příručce „Handbook of Surfactants“, editor M. R. Porter, Chapman a Hall, druhé vydání, 1994; v příručce „Surfactants in Consumer Products“, editor J. Falbe, Springer-Verlag, 1985; a v četných patentech, týkajících se detergentů, jejichž vlastníkem je firma Procter & Gamble a jiní výrobci čisticích prostředků pro domácnost.

Povrchově aktivní látky s čisticím účinkem podle tohoto vynálezu proto obsahují povrchově aktivní látky aniontového, neiontového, zwitteriontového nebo amfoterního typu, používané pro jako prací prostředky pro praní textilií, neobsahují však zcela nepěnivé nebo zcela nerozpustné povrchově aktivní látky, které mohou být případně přítomny jako pomocné látky). Povrchově aktivní látky tohoto typu, které mohou, avšak nemusí být přítomny, jsou povrchově aktivní látky, které se ve srovnání se základními povrchově aktivními látkami vyznačují nižší povrchovou aktivitou, jsou však jimi například i běžná změkčovadla tkanin jako dioktadecyldimethylamoniumchlorid.

Povrchově aktivními látkami s čisticími účinky, vhodnými pro použití při postupech podle tohoto vynálezu, které jsou obvykle používány při koncentracích 1 až 55 hmotn.% jsou s výhodou tyto látky: 1) běžné alkylbenzensulfonáty; 2) olefinsulfonáty, včetně α -olefinsulfonátů a sulfonátů, které jsou deriváty mastných kyselin a vyšších esterů; 3) alkyl- nebo alkenylsulfojantarany, včetně těchto látek diesterového a poloesterového typu, jakož i sulfojantarany a jiné povrchově aktivní látky sulfonátového nebo karboxylátového typu jako jsou sulfojantarany, které jsou deriváty ethoxylovaných alkoholů a alkanolamidů; 4) parafinové nebo alkansulfonátové a alkyl- nebo alkenylkarboxysulfonátové typy včetně adičních produktů s α -olefiny; 5) alkyl-naftalensulfonáty; 6) alkylise-thionáty a alkoxypropansulfonáty, jakož i vyšší isethionátové estery, vyšší estery ethoxylovaného isethionátu a jiné ester-sulfonáty jako jsou estery 3-hydroxypropanesulfonátového typu nebo typu AVANEL S; 7) benzen-, kumén-, toluen-, xylén-, a naftalensulfonáty, vhodné zvláště pro jejich hydrotropní vlastnosti; 8) alkylethersulfonáty; 9) alkylamidsulfonáty; 10) soli nebo estery vyšších α -sulfokyselin a vnitřní estery vyšších sulfokyselin; 11) alkylglycerylsulfonáty; 12) lignin-sulfonáty; 13) petroleum-sulfonáty, známé též jako těžké alkyl-sulfonáty; 14) difenyloxiddisulfonáty; 15) lineární nebo rozvětvené alkylsulfáty nebo alkenylsulfáty; 16) alkyl- nebo alkylfenolalkoxylátsulfáty a odpovídající polyalkoxyláty, známé též jako alkylethersulfáty, jakož i alkenylalkoxysulfáty nebo alkenylpolyalkoxysulfáty; 17) alkylamid-sulfáty nebo alkenylamidsulfáty, včetně sulfatovaných alkanolamidů a jejich alkoxylátů a polyalkoxylátů; 18) sulfatované oleje, sulfatované alkylglyceridy, sulfatované alkylpolyglykosidy nebo sulfatované deriváty cukrů; 19) alkylalkoxykarboxyláty a alkylpolyalkoxykarboxyláty, včetně solí kyseliny galakturo-nové; 20) alkylesterkarboxyláty a alkenylesterkarboxyláty; 21) alkyl- nebo alkenylkarboxyláty, zvláště běžná mýdla a α,ϵ -dikarboxyláty, včetně alkyl- a alkenyljantaránů; 22) alkyl- nebo alkenylamidalkoxy- a polyalkoxykarboxyláty; 23) alkyl- a alkenylamidkarboxylátové povrchově aktivní látky, včetně sarkosinátů, tauridů, glycinátů, aminopropionátů a iminopropionátů; 24) amidová mýdla, nazývaná též kyanamidy mastných kyselin; 25) alkylpolyaminokarboxyláty; 26) povrchově aktivní látky na bázi fosforu včetně alkyl- nebo alkenylfosfátů, alkyletherfosfátů a jejich alkoxylovaných derivátů, fosfatidových solí, solí kyseliny alkylfosfonové, alkyl-di(polyoxyalkylenalkanol)-fosfátů, amfoterních fosfátů jako jsou lecithiny a fosfát/karboxylátových, fosfát/sulfátových a fosfát/sulfonátových typů; 27) neiontové povrchově aktivní látky typu Pluronic a Tetronic; 28) takzvané EO/PO blok-kopolymery, včetně diblokových a triblokových polymerů typu EPE a PEP; 29) polyglykolestery

5 masných kyselin; 30) alkyl- nebo alkylfenoethoxyláty s koncovými skupinami a bez koncových skupin, propoxyláty a butoxyláty včetně polyethylenglykoletherů vyšších alkoholů; 31) vyšší alkoholy, zvláště v případech, kdy jsou vhodné jako sloučeniny upravující viskozitu povrchově aktivní látky, nebo jsou přítomny jako nezreagované složky jiných povrchově aktivních látek;

10 32) amidy N-alkylpolyhydroxyderivátů masných kyselin, zvláště alkyl-N-alkylglukamidy; 33) neiontové povrchově aktivní látky, které jsou deriváty mono- nebo polysacharidů nebo sorbitanu, zvláště alkylpolyglykosidy, jakož i estery masných kyselin a sacharózy; 34) estery ethylenglykolu, propylenglykolu, glycerolu a polyglycerylestery a jejich alkoxyáty, zvláště estery glycerolu a masných kyselin a monoestery a diestery glycerolu; 35) aldobionamidové povrchově aktivní látky; 36) alkylsukcinimidové neiontové povrchově aktivní látky; 37) povrchově aktivní látky na bázi alkoholů s trojnou vazbou, jako například SURFYNOly; 38) alkanolamidové povrchově aktivní látky a jejich alkoxylderiváty včetně alkanolamidů masných kyselin a alkanolamidů polyglykoletherů masných kyselin; 39) alkylpyrrolidony; 40) alkylaminoksidy včetně alkoxylovaných nebo polyalkoxylovaných aminoxidů a aminoxidů odvozených od cukrů;

15 41) alkylfosfinoksidy; 42) sulfoxidové povrchově aktivní látky; 43) amfoterní sulfonáty, zvláště sulfobetainy; 44) amfoterní povrchově aktivní látky na bázi betainu, včetně jejich aminokarboxylátových derivátů; 45) amfoterní sulfáty jako alkylamoniumpolyethoxysulfáty; 46) vyšší aminy a soli vyšších aminů; 47) alkylimidazolin; 48) alkylamidoaminy a jejich alkoxyátové a polyalkoxyátové deriváty; a 49) běžné kationtové povrchově aktivní látky včetně vodorozpustných

20 alkyltrimethylamoniových solí. Součástí tohoto výčtu jsou rovněž méně běžné typy povrchově aktivních látek jako jsou: 50) alkylamidoaminoksidy, karboxyláty a kvartérní soli; 51) povrchově aktivní látky, které jsou deriváty cukrů a jsou obdobou kteréhokoliv shora uvedeného běžného typu povrchově aktivních látek, které cukry neobsahují; 52) fluorované povrchově aktivní látky; 53) biokompatibilní povrchově aktivní látky; 54) organosilikonové povrchově aktivní látky; 55) povrchově aktivní látky typu gemini, jiné než shora uvedené difenyloxiddisulfonáty včetně derivátů glukózy; 56) polymerní povrchově aktivní látky včetně amfopolykarboxyglycinátů; a 57) bolaformové povrchově aktivní látky.

30 U běžných shora uvedených alkylbenzensulfonátů, zvláště u alkylbenzensulfonátů v podstatě lineárních typů včetně těchto látek vyráběných alkylací katalyzovanou $AlCl_3$ nebo HF , jsou vhodné délky řetězců C_{10} až C_{14} . Takové lineární alkylbenzensulfonátové povrchově aktivní látky mohou být připravovány odděleně a následně do přípravku přimíchány, nebo mohou být v přípravku přítomny jako látky vzniklé z jednoho nebo více prekurzorů povrchově aktivních látek s podstatně omezenou schopností krystalizovat. Poměr lineárních alkylbenzensulfonátů a alkylbenzensulfonátů s narušenou schopností krystalizovat podle tohoto vynálezu se může pohybovat

35 v rozmezí 100:1 až 1:100, obvyklejší však je, že při použití alkylbenzensulfonátů je hmotnostní zlomek alkylbenzensulfonátu s narušenou schopností krystalizovat podle tohoto vynálezu výhodou alespoň 0,1, s výhodou je tento hmotnostní zlomek alespoň 0,25.

40 U shora uvedených povrchově aktivních látek s čisticími účinky se pohybují délky hydrofobních řetězců obvykle v rozmezí C_8 – C_{20} , přičemž jsou často preferovány délky řetězců v rozmezí C_8 – C_{18} , zvláště je-li praní prováděno ve studené vodě. Vhodné délky řetězců a stupně alkoxylace pro běžné účely jsou uvedeny v technických publikacích. Je-li povrchově aktivní látkou s čisticím účinkem sůl, může být přítomen jakýkoliv kompatibilní kation, včetně H (to znamená, že

45 může být použita kyselá nebo částečně kyselá forma potenciálně kyselé povrchově aktivní látky), dále Na , K , Mg , amonium nebo alkanolamonium, nebo kombinace uvedených kationtů. Jsou obvykle preferovány směsi povrchově aktivní látky s čisticími účinky, které mají různé náboje, zvláště směsi aniontových/kationtových, aniontových/neiontových, aniontových/neiontových, kationtových, aniontových/neiontových, amfoterních, neiontových/kationtových a neiontových/-amfoterních povrchově aktivních látek. Navíc mohou být jednotlivé povrchově aktivní látky s čisticím účinkem nahrazeny, často s žádoucími výsledky pro vlastnosti při mytí ve studené vodě, směsmi obdobných povrchově aktivních látek s čisticími účinky, lišících se délkou řetězců,

50 stupněm nenasycenosti nebo rozvětvenosti, stupněm alkoxylace (zvláště ethoxylace), zavedením substituentů jako jsou etherové kyslíkové atomy v hydrofobních látkách, nebo kombinacemi těchto vlastností.

55

- Ze shora uvedených povrchově aktivních látek s čisticími účinky jsou preferovány tyto látky: sodné a amonné a kyselé soli C_9-C_{20} lineárních alkylbenzensulfonátů, zvláště sodné soli lineárních sekundárních $C_{10}-C_{15}$ alkylbenzensulfonátů – viz 1); soli olefinsulfonátů, to jest látky vznikající jako reakční produkt reakce olefinů, zvláště $C_{10}-C_{20}$ α -olefinů s oxidem sirovým a následující neutralizací a hydrolýzou – viz 2); sodné a amonné C_7-C_{12} dialkylsulfojantarany – viz 3); alkanmonosulfonáty, jako jsou tyto látky získané reakcí C_8-C_{20} α -olefinů s hydrogensiričitanem sodným a látky získané reakcí parafinů s SO_2 a Cl_2 a následující hydrolýzou v zásaditém prostředí, kterou vznikají sulfonáty – viz 4); soli nebo estery mastných α -sulfokyselin – viz 10); alkylglycerylsulfonáty sodné, zvláště estery vyšších alkoholů odvozených z loje nebo kokosového oleje a syntetických alkoholů, syntetizovaných z uhlovodíků přítomných v ropě – viz 11); alkyl- nebo alkenylsulfáty – viz 15), které mohou být primární nebo sekundární, nasycené nebo nenasyčené, rozvětvené nebo nerozvětvené. Jsou-li tyto látky rozvětvené, mohou mít statistickou nebo pravidelnou strukturu řetězců. Jedná-li se o sekundární uhlovodíkové zbytky mají tyto látky s výhodou vzorec $CH_3(CH_2)_x(CHOSO_3^- M^+)CH_3$ nebo $CH_3(CH_2)_x(CHOSO_3^- M^+)CH_2CH_3$, kde x a $(y+1)$ jsou přirozená čísla 7 a vyšší, s výhodou 9 a vyšší, a M je vodorozpustný kation, s výhodou sodík. Jedná-li se o nenasyčené látky, jsou preferovány sulfáty jako oleylsulfát, sodné a amonné alkylsulfáty, zvláště tyto látky, které vznikají sulfatací C_8-C_{18} alkoholů získávaných například z loje nebo kokosového oleje, preferovány jsou také alkyl- nebo alkenylethersulfáty – viz 16), zvláště ethoxysulfáty se stupněm ethoxylace 0,5 nebo vyšším, s výhodou se stupněm ethoxylace 0,5 až 8; alkyletherkarboxyláty viz 19), zvláště ethoxykarboxyláty EO 1–5; mýdla nebo mastné kyseliny – viz 21), s výhodou více vodorozpustné typy těchto látek; povrchově aktivní látky na bázi aminokyselin – viz 23), jako jsou sarkosináty, zvláště oleylsarkosinát; estery kyselin fosforečné – viz 26); alkyl- nebo alkylfenoethoxyláty, propoxyláty butoxyláty – viz 30), zvláště ethoxyláty „AE“, včetně takzvaných alkylethoxylátů s úzkým píkem a C_6-C_{12} alkylfenoalkoxylátů, jakož i produkty reakcí alifatických, primárních nebo sekundárních, lineárních nebo rozvětvených C_8-C_{18} alkoholů s ethylenoxidem, obecně typu 2–30 EO; N-alkylamidopolyhydroxyderiváty mastných kyselin, zvláště $C_{12}-C_{18}$ N-methylglukamidy – viz 32) popsané v dokumentu WO 9206154, a N-alkoxyamidopolyhydroxyderiváty mastných kyselin jako $C_{10}-C_{18}$ N-(3-methoxypropyl)glukamid, přičemž pro přípravky se sníženou pěnivostí mohou být použity N-propyl- až N-hexyl- $C_{12}-C_{18}$ glukamidy; alkylpolyglykosidy – viz 33); aminoxidy – viz 40), s výhodou alkyl dimethylamin N-oxidy a jejich dihydráty; sulfobetainy nebo „sultainy“ – viz 43); betainy – viz 44); a povrchově aktivní látky typu gemini.
- Vhodnými koncentracemi aniontových povrchově aktivních látek s čisticími účinky podle tohoto vynálezu jsou koncentrace v rozmezí 1 až 50 hmotn.% nebo vyšší, s výhodou 2 až 30 hmotn.%, ještě výhodněji 5 až 20 hmotn.%, vztaženo k celkové hmotnosti přípravku.
- Vhodnými koncentracemi neiontové povrchově aktivní látka s čisticím účinkem podle tohoto vynálezu jsou koncentrace 1 až 40 hmotn.%, s výhodou z 2 až 30 hmotn.%, výhodněji 5 až 20 hmotn.%.
- Vhodný hmotnostní poměr aniontových k neiontovým povrchově aktivním látkám je 1,0:9,0 až 1,0:0,25, s výhodou 1,0:1,5 až 1,0:0,4.
- Vhodnými koncentracemi kationtových povrchově aktivních látek s čisticím účinkem podle tohoto vynálezu jsou koncentrace 0,1 až 20 hmotn.%, s výhodou z 1 až 15 hmotn.%, mohou však být použity daleko vyšší koncentrace, například, koncentrace až do 30 hmotn.% nebo vyšší, zvláště v přípravcích obsahujících kombinace neiontových a kationtových povrchově aktivních látek (tj., v přípravcích, obsahujících jen malá množství aniontových povrchově aktivních látek nebo žádné tyto povrchově aktivní látky).
- Jsou-li přítomny amfoterní nebo zwitteriontové povrchově aktivní látky s čisticími účinky, pohybuje se jejich koncentrace obvykle v rozmezí 0,1 až 20 hmotn.%, vztaženo k celkové hmotnosti

přípravku. Často je koncentrace těchto látek 5 hmotn.% nebo nižší, zvláště jsou-li amfoterní povrchově aktivní látky drahé.

Enzymy vhodné pro použití v čisticích přípravcích

5

Přítomnost enzymů v detergentových přípravcích podle tohoto vynálezu má různé důvody, kterými jsou odstranění skvrn obsahujících bílkoviny, cukry, nebo tuky, prevence přenosu barviv mezi tkaninami při praní a obnovení vzhledu a struktury tkaniny. Nedávná zjištění, týkající se enzymů vhodných pro použití v detergentech podle tohoto vynálezu, se týkají kombinací bělicí prostředek/amyláza/proteáza (EP 755 999 A, EP 756.001 A, EP 756.000 A), chondroitinázy (EP 747 469 A), derivátů proteázy (WO 96/28566 A, WO 96/28557 A, WO 96/28556 A, WO 96/25489 A), xylanázy (EP 709 452 A), keratinázy (EP 747 470 A), lipázy (GB 2 297 979 A, WO 96/16153 A; WO 96/12004 A, EP 698 659 A, WO 96/16154 A), celulózy (GB 2 294 269 A, WO 96 27649 A, GB 2 303 147 A), thermitázy (WO 96/28558 A). Obecněji jsou vhodnými enzymy proteázy, amylázy, lipázy, celulózy, peroxidázy, xylanázy, keratinázy, chondroitinázy, thermitázy, kutinázy a směsi těchto látek jakéhokoliv vhodného původu, jako je rostlinný, živočišný a bakteriální původ a enzymy produkované plísněmi a kvasinkami. Volba enzymu závisí na různých faktorech, jako je závislost optimální aktivity nebo stability na pH, tepelná stálost a stálost v přítomnosti aktivních detergentů, plniv a podobně. Vzhledem k těmto okolnostem jsou enzymy bakteriálního původu nebo enzymy produkované plísněmi, jako jsou bakteriální amylázy a proteázy a fungální celulózy, preferovanými enzymy. Vhodné enzymy jsou rovněž popsány v patentech US 5 677 272, US 5 679 630, US 5 703 027, US 5 703 034, US 5 705 464, US 5 707 950, US 5 707 951, US 5 710 115, US 5 710 116, US 5 710 118, US 5 710 119 a US 5 721 202.

25

Slovní spojení „enzym vhodný pro použití v čisticích přípravcích“, které je používáno v tomto vynálezu, znamená jakýkoliv enzym s čisticími účinky, enzym, který se vyznačuje schopností odstraňovat skvrny nebo má jiný příznivý účinek při praní textilií, při čištění pevných povrchů nebo jako součást prostředků osobní hygieny. Preferovanými enzymy, vhodnými pro použití v čisticích prostředcích jsou hydrolázy, jako jsou proteázy, amylázy a lipázy. Preferovanými enzymy pro použití při praní textilií jsou mimo jiné proteázy, celulózy, lipázy a peroxidázy. Vysoce preferovány jsou amylázy a/nebo proteázy, jak běžně vyráběné, tak zlepšené enzymy tohoto typu, u kterých však, přes neustále se zlepšující odolnost vlivu bělicích prostředků, vždy dochází k jisté deaktivaci působené bělicími prostředky.

35

Enzymy jsou obvykle obsaženy v detergentech nebo jejich aditivech v koncentraci, která odpovídá dosažení „množství, při kterém je dosaženo účinného čisticího efektu“. Slovní spojení „množství, při kterém je dosaženo účinného čisticího efektu“ je takové množství, které je schopno účinně odstraňovat skvrny a nečistoty, způsobovat bělení, deodorizaci, nebo zlepšování vzhledu a struktury různých substrátů jako jsou tkaniny, nádobí a podobně. Prakticky odpovídají v běžných průmyslově vyráběných přípravcích tato množství koncentracím maximálně 5 mg, obvykle 0,01 až 3 mg aktivního enzymu na gram detergentového přípravku. Vyjádřeno jinak, obsahují přípravky podle tohoto vynálezu obvykle 0,001 až 5 hmotn.%, s výhodou 0,01 až 1 hmotn.% průmyslově vyráběné enzymové kompozice. Proteázy jsou obvykle přítomny v takové průmyslově vyráběné enzymové kompozici ve množství odpovídajícím 0,005 až 0,1 Ansonových jednotek (Anson units – AU) aktivity na gram přípravku. U určitých detergentů může být vhodné zvýšení obsahu aktivního enzymu, aby se tím minimalizovalo celkové množství látek, které nejsou katalyticky aktivní a tím se snížilo zbytkové množství prostředku ulpívajícího na čištěném předmětu, nebo jiné konečné parametry. Vyšší aktivní koncentrace mohou také být žádoucí ve vysocí koncentrovaných detergentových přípravcích.

50

Vhodnými příklady proteáz jsou subtilisiny, získávané z určitých kmenů *B. subtilis* a *B. licheniformis*. Jedna vhodná proteáza s maximální aktivitou v rozmezí pH 8–12, získávaná z mikroorganismů, vyráběná firmou Novo Industries A/S Dánsko, je dodávána pod názvem ESPERASE® a je v dalším textu nazývána „Novo“. Příprava tohoto enzymu a podobných enzy-

55

mů je popsána v patentu GB 1 243 784, uděleném firmě Novo. Jinými vhodnými proteázami jsou ALICALÁZA® a SAVINÁZA® firmy Novo a MAXATAZAG® firmy International Bio-Synthetics Inc., Nizozemí, jakož i Proteáza A, popsaná v EP 130 756 A, vydaném 9. ledna 1985 a Proteáza B popsaná v EP 303 761 A, vydaném 28. dubna 1987 a v EP 130 756 A, vydaném 9. ledna 1985. Viz též proteáza z mikroorganismu *Bacillus* č. NCIMB 40338, popsaná v dokumentu WO 9318140 firmy Novo. Enzymatické detergenty obsahující proteázu, jeden nebo více jiných enzymů a inhibitor reverzibilní proteázy, jsou popsány v dokumentu WO 9203529 firmy Novo. Jinými preferovanými proteázami jsou proteázy popsané v dokumentu WO 9510591 firmy Procter & Gamble. Je-li třeba, je k dispozici proteáza se sníženou adsorpcí a zvýšenou hydrolyzou popsanou v dokumentu WO 9507791 firmy Procter & Gamble. Rekombinantní proteáza trypsinového typu, vhodná pro detergenty podle tohoto vynálezu, je popsána v dokumentu WO 9425583 firmy Novo.

Zvláště preferovanou proteázou, známou jako „Proteáza D“, je varianta karbonylhydrolázy se sekvencí aminokyselin, která se nevyskytuje v přírodě. Tato látka je odvozena z karbonylhydrolázy nahrazením aminokyselin různými aminokyselinovými zbytky v poloze ve zmíněné karbonylhydroláze odpovídající poloze +76, s výhodou rovněž v kombinaci s jedním nebo více aminokyselinovými zbytky v poloze odpovídající dále uvedeným polohám: +99, +101, +103, +104, +107, +123, +27, +105, +109, +126, +128, +135, +156, +166, +195, +197, +204, +206, +210, +216, +217, +218, +222, +260, +265, a/nebo +274 podle číslování subtilisinu *Bacillus amyloliquefaciens*, uvedeného v dokumentu WO 95/10615 firmy Genencor International, zveřejněném 20. dubna 1995.

Vhodné proteázy jsou rovněž popsány v PCT publikacích WO 95/30010 firmy Procter & Gamble Company, zveřejněné 9. listopadu 1995, WO 95/30011 firmy Procter & Gamble Company, zveřejněné 9. listopadu 1995 a WO 95/29979 firmy Procter & Gamble Company, zveřejněné 9. listopadu 1995.

Amylázami, vhodnými pro použití při postupech podle tohoto vynálezu, jsou například α -amylázy popsané v patentu GB 1 296 839 uděleném firmě Novo, RAPIDASE®, International Bio-Synthetics, Inc. a TERMAMYL®, Novo. Zvláště vhodný je FUNGAMYL® firmy Novo. Jsou známy enzymy se zlepšenou stabilitou, například se zlepšenou odolností proti oxidaci. Viz například J. Biological Chem. 260, 6 518–6 521 (1985). V určitých preferovaných provedeních přípravků podle tohoto vynálezu mohou být použity amylázy se zlepšenou stabilitou v přítomnosti detergentů, zvláště se zlepšenou odolností proti oxidaci, hodnocenou ve srovnání se standardem TERMAMYL®, který je průmyslově vyráběn od r. 1993. Tyto preferované amylázy, vhodné k použití v přípravcích podle tohoto vynálezu, jsou amylázy „se zvýšenou stabilitou“, které se vyznačují přinejmenším měřitelným zlepšením jednoho nebo více těchto parametrů: odolnosti proti oxidaci, například proti oxidaci směsí peroxid vodíku/tetraacetylenylendiamin v pufrovaném roztoku při pH 9 až 10; tepelnou stálostí, například stálostí při teplotách používaných při běžném praní tj. při teplotách až 60 °C, nebo stálostí v alkalickém prostředí, například při pH v rozmezí 8 až 11, měřenou ve srovnání se shora uvedenou standardní amylázou. Stabilita může být měřena pomocí jakýchkoliv v oboru používaných zkušebních postupů. Viz například odkazy v dokumentu WO 9402597. Amylázy se zvýšenou stálostí jsou dodávány firmami Novo nebo z Genencor International. Společným rysem jednoho druhu vysoce preferovaných amyláz, vhodných pro použití při postupech podle tohoto vynálezu, je skutečnost, že jsou připravovány za použití cílené mutagenese jedné nebo více amyláz, získávaných z bakterií rodu *Bacillus*, zvláště z α -amylázy získávané z bakterií rodu *Bacillus*, bez ohledu na to, zda se používá jeden, dva nebo více druhů amyláz jako bezprostřední prekurzory. Amylázy se zvýšenou odolností proti oxidaci jsou výhodnější než shora uvedené srovnávací amylázy a jejich použití je preferováno, zvláště v přípravcích s bělicími účinky, což se zejména týká přípravků s bělicími účinky na bázi kyslíku, jejichž vlastnosti se liší od těchto přípravků s bělicími účinky na bázi chloru. Tyto preferované amylázy obsahují a) amylázy jako *B. licheniformis* α -amyláza, známá jako TERMAMYL®, nebo její homology získávané ze kmenů *B. amyloliquefaciens*, *B. subtilis*, nebo *B. stearothermophilus*.

uvedené v dokumentu WO 94/02597 firmy Novo z 3. února 1994, jejichž příkladem je dále uvedený mutant, ve kterém je methioninový zbytek umístěný v poloze 197 nahrazen alaninem nebo threoninem. s výhodou threoninem b) amylázy se zvýšenou stabilitou popsané firmou Genencor International v publikaci nazvané „Oxidatively Resistant α -Amylases“, autora C. Mitchinsona, zveřejněné na 207. American Chemical Society National Meeting, 13. až 17. března 1992. V této publikaci se uvádí, že bělicí prostředky v přípravcích pro mytí nádobí v automatických myčkách deaktivují α -amylázy, ale že amylázy se zlepšenou odolností proti oxidaci byly firmou Genencor získány pomocí *B. licheniformis* NCIB8061. Bylo zjištěno, že nejvhodnější je modifikace methioninu (Met). Met byl substituován v některé z poloh 8, 15, 197, 256, 304, 366 a 438, čímž byly získány specifické mutanty, z nichž zvláště důležité byly M197L a M197T, přičemž varianta M197T byla nejodolnější variantou na základě měření stability pomocí přístrojů CASCADE® a SUNLIGHT®. c) amylázy zvláště preferované při postupech podle tohoto vynálezu jsou varianty amyláz s další modifikací v bezprostřední blízkosti prvé modifikace, které jsou jako popsány v dokumentu WO 95/10603 a jsou a jsou vyráběny firmou Novo jako DURAMYL®. Jinými amylázami, které jsou zvláště preferovány pro svou odolnost proti oxidaci jsou amylázy popsané v dokumentu WO 94/18314 firmy Genencor International a v dokumentu WO 94/02597 firmy Novo. Může být použita jakákoliv jiná amyláza se zvýšenou odolností proti oxidaci, například amylázy vzniklé cílenou mutagenézí ze známých chimérických, hybridních nebo jednoduchých mutantů běžných amyláz. Jsou možné i další vhodné modifikace enzymů, viz dokument WO 9509909 firmy Novo.

Jiné amylázy jsou popsány v dokumentu WO 95/26397. Specifické amylázy pro použití v detergentových přípravcích podle tohoto vynálezu obsahují α -amylázy, které se vyznačují tím, že mají specifickou aktivitu alespoň o 25 % vyšší, než je specifická aktivita Termamyl® při teplotách v rozmezí 25 až 55 °C a při pH v rozmezí 8 až 10, měřeno pomocí pomůcky pro měření aktivity α -amylázy Phadebas®. (tato pomůcka pro měření aktivity α -amylázy je popsána na str. 9 až 10 dokumentu WO 95/26397). Při postupech podle tohoto vynálezu je rovněž možno použít amylázy, jejichž struktura je alespoň z 80 % homologická s aminokyselinovými sekvencemi uvedenými v seznamech SEQ ID v odkazech. Tyto enzymy jsou s výhodou součástí detergentových přípravků používaných při praní textilií, přičemž koncentrace v nich obsaženého čistého enzymu je 0,00018 až 0,060 hmotn.%, vztaženo k celkové hmotnosti přípravku, výhodněji je tato koncentrace čistého enzymu 0,00024 až 0,048 %, vztaženo k celkové hmotnosti přípravku.

Celulázy vhodné pro použití při postupech podle tohoto vynálezu jsou celulázy jak bakteriálního typu, tak celulázy produkované plísněmi, které mají s výhodou optimální účinnost při pH v rozmezí 5 až 9,5, v US 4 435 307, autoři Barbesgoard a kol., vydaném 6. března 1984 jsou popsány vhodné celulázy, produkované plísněmi *Humicola insolens* nebo *Humicola* DSM1800 nebo plísní náležející do kmenu *genus Aeromas* produkujícího celulázu 212, a celulázu získávanou z hepatopankreatu mořského měkkýše *Dolabella Auricula Solander*. Vhodné celulázy jsou rovněž popsány v dokumentech GB-A 2 075 028, GB-A 2 095 275 a DE OS 2 247 832. Zvláště vhodné jsou CAREZYME® a CELUZYME® (Novo). Viz též dokument WO 91/17243 firmy Novo.

Vhodnými lipázami pro použití v detergentech jsou tyto enzymy produkované mikroorganismy rodu *Pseudomonas* jako *Pseudomonas stutzeri* ATCC 19.154, popsané v dokumentu GB 1 372 034. Viz též lipázy v přihlášce japonského patentu 53-20487, zveřejněné 24. února 1978. Tyto lipázy je možno zakoupit u firmy Amano Pharmaceutical Co. Ltd., Nagoya, Japonsko, pod obchodním názvem LIPASE P „Amano“, nebo „Amano-P“. Jinými vhodnými průmyslově vyráběnými lipázami jsou lipázy Amano-CES, získávané z *Chromobacter viscosum*, například z *Chromobacter viscosum* var. *Lipolyticum* NRRLB 3673, dodávaných firmou Toyo Jozo Co., Tagata, Japonsko, lipázy získávané z *Chromobacter viscosum* dodávané firmami US Biochemical Corp., USA a Disoynt Co., Nizozemí, a lipázy získávané z *Pseudomonas gladioli*. Enzym LIPOLASE®, získávaný z *Humicola lanuginosa* a vyráběný firmou Novo, popsáný též v dokumentu EP 341 947, je preferovanou lipázou pro použití při postupech podle

tohoto vynálezu. Lipázy a amylázy odolné proti WO 9414951 firmy Novo. Viz také dokumenty WO 92/05249 a RD 94359044.

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

Peroxidázy mohou být použity v kombinaci se zdroji kyslíku, například s peroxykarbonáty, peroxyborátem, peroxidem vodíku a podobně k přípravě „roztokových bělidel“, neboli k prevenci přenosu barviva nebo pigmentu uvolněných ze substrátů během praní a přenášených na jiné
10 substráty, přítomné v pracím roztoku. Známými peroxidázami jsou peroxidáza z křenu selského, lignináza a haloperoxidázy jako chloro- nebo bromo-peroxidáza. Detergenty obsahující peroxidázy jsou popsány v dokumentech WO 89/099813 A z 19. října 1989 firmy Novo a WO 89/09813 firmy Novo.

15 Řada enzymatických prostředků, vhodných jako součásti syntetických detergentových přípravků je rovněž popsána v dokumentech WO 9307263 a WO 9307260 firmy Genencor International, WO 8908694 firmy Novo, a v US 3 553 139, vydaném 5. ledna 1971, autoři McCarty a kol. Enzymy jsou dále popsány v US 4 101 457, autoři Place a kol., vydaném 18. července 1978, a v US 4 507 219, autor Hughes, vydaném 26. března 1985. Enzymy vhodné pro kapalně
20 detergentové přípravky a jejich použití v těchto přípravcích jsou popsány v US 4 261 868, autoři Hora a kol., vydaném 14. dubna 1981. Enzymy používané v detergentech mohou být stabilizovány různými způsoby. Způsoby stabilizace enzymů jsou popsány a uvedeny formou příkladů v US 3 600 319, vydaném 17. srpna 1971, autoři Gedge a kol. a v EP 199 405 a EP 200 586, vydaném 29. října, autor Venegas. Popsány jsou rovněž systémy používané pro
25 stabilizaci enzymů, například v US 3 519 570. Bakterie rodu *Bacillus*, vhodné pro výrobu proteáz, xylanáz a celuláz, jsou popsány v dokumentu WO 9401532 firmy Novo.

Plniva

30 Přípravky podle tohoto vynálezu s výhodou obsahují plniva, jejichž účelem je například napomáhat v řízení obsahu minerálních látek, zvláště tvrdosti prací vody, způsobované vápenatými a/nebo hořečnatými solemi nebo napomáhat odstranění a/nebo suspendování částicek nečistot z povrchů a v některých případech zvyšovat alkalitu a/nebo mít pufrující účinky. V pevných
35 přípravcích někdy slouží plniva jako sorbenty povrchově aktivní látky. Některé přípravky mohou obsahovat zcela vodorozpustná plniva, kterými jsou v závislosti na uvažovaném použití přípravků organické nebo anorganické látky.

Vhodnými silikátovými plnivými jsou vodorozpustné a hydratované pevné silikáty včetně silikátů s vláknitou, vrstevnatou, nebo trojrozměrnou strukturou, jakož i amorfni pevné silikáty nebo jiné
40 typy silikátů, například silikáty zvláště vhodné pro použití v nestrukturovaných kapalných detergentech. Preferovány jsou silikáty alkalických kovů, zvláště kapalně a pevně látky s poměrem $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ v rozmezí 1,6:1 to 3,2:1, včetně pevných silikátů ve formě hydrátů dodávaných firmou PQ Corp. pod obchodním označením BRITESIL[®], například, BRITESIL H_2O ; a vrstevnatých silikátů například těchto látek popsaných v patentu US 4 664 839, 12. května 1987, autor
45 H. P. Rieck. NaSKS-6, označovaný též zkráceně „SKS-6“, je krystalický vrstevnatý silikát s morfologií- Na_2SiO_3 , neobsahující hliník, který je výrobkem firmy Hoechst a je preferován zvláště jako složka prášků na praní. Viz oddíl způsoby přípravy v dokumentech DE-A 3 417 649 a DE-A 3 742 043. Při postupech podle tohoto vynálezu mohou být rovněž použity i jiné vrstevnaté silikáty, jako jsou tyto silikáty s obecným vzorcem $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x-1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$, kde n M je
50 sodík nebo vodík, x je číslo 1,9 až 4, s výhodou 2, a y je číslo 0 až 20, s výhodou 0. Vrstevnatými silikáty vyráběnými firmou Hoechst jsou rovněž silikáty NaSKS-5, NaSKS-7 a NaSKS11, jako α -, β - a γ -modifikace vrstevnatých silikátů. Mohou být použity i jiné silikáty jako hořečnatý silikát, který může sloužit jako látka dodávající granulím přiměřenou křehkost, jako stabilizační přísada bělicích prostředků a jako složka přísad snižujících pění.

55

Pro použití při postupech podle tohoto vynálezu jsou rovněž vhodné syntetické lineární krystalické iontoměniče nebo jejich hydráty a látka, která má podle patentu US 5 427 711, autoři Sakaguchi a kol., vydaného 27. června 1995 v bezvodé formě obecný vzorec: $M_2O \cdot ySiO_2 \cdot zM'O$, kde M je Na a/nebo K, M' je Ca a/nebo Mg, y/x je 0,5 až 2,0 a z/x je 0,005 až 1,0.

5 Křemičitohlinitanová plniva, jako jsou zeolity, jsou zvláště vhodná pro granulované detergenty, ale mohou rovněž být přidávána do kapalin, past nebo gelů. Křemičitohlinitanová plniva, vhodná pro přípravky podle tohoto vynálezu, mají empirický vzorec: $[M_x(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot nH_2O$ kde z a v jsou přirozená čísla 6 a vyšší, molární poměr z/v se pohybuje v rozmezí 1,0 až 0,5 a x je přirozené číslo 15 až 264. Hlinitokřemičitany mohou být krystalické nebo amorfni látky, vyskytující se v přírodě, nebo syntetizované. Způsob přípravy hlinitokřemičitanů je popsán v patentu 10 US 3 985 669, Krummel, a kol., vydaném 12. října 1976. Preferované syntetické krystalické hlinitokřemičitanové iontoměniče jsou dodávány jako Zeolite A, Zeolite P (B), Zeolite X a od Zeolitu P poněkud odlišný Zeolite MAP. Mohou být použity i v přírodě se vyskytující typy 15 zeolitů včetně klinoptilolitu. Zeolite A má vzorec $Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot xH_2O$ kde x je 20 až 30, nejobvykleji 27. Mohou být použity i dehydratované zeolity ($x = 0$ až 10). S výhodou je průměr částic hlinitokřemičitanů 0,1 až 10 μm .

Účelem přítomnosti detergentových plniv, nahrazujících silikáty a hlinitokřemičitany popsané 20 v předchozím textu v přípravcích podle tohoto vynálezu, nebo k nim přidávaných, může být mimo jiné schopnost těchto látek napomáhat v řízení obsahu minerálních látek, zvláště Ca a/nebo Mg, snižovat tvrdost prací vody nebo napomáhat při odstranění heterogenních nečistot z povrchů. Plniva mohou působit různými mechanismy včetně tvorby rozpustných nebo nerozpustných 25 komplexů s ionty způsobujícími tvrdost vody, výměnou iontů, a tím, že na jejich povrchu se snadněji srážejí ionty způsobující tvrdost vody, než na površích čistěných předmětů. Koncentrace plniva může kolísat v širokých mezích v závislosti na konečném použití a fyzikální formě přípravku. Detergenty, jejichž součástí je plnivo, obsahují obvykle alespoň 1% plniva. Kapalně 30 přípravky obsahují obvykle 5 až 50 hmotn.%, častější je obsah plniva v těchto přípravcích v rozsahu 5 až 35 hmotn.%. Granulované přípravky obvykle obsahují 10 až 80 hmotn.% plniva, častější je obsah plniva v těchto přípravcích v rozsahu 15 až 50 hmotn.%, vztaženo k celkové hmotnosti detergentového přípravku. Nejsou vyloučeny nižší nebo vyšší koncentrace plniva. Tak například nemusí být v některých detergentech nebo vysoce povrchově aktivních přípravcích obsažena žádná plniva.

35 Vhodná plniva podle tohoto vynálezu mohou být zvolena ze skupiny sestávající z fosfátů a polyfosfátů, zvláště ze sodných solí uhličitánů, a hydrogenuhličitánů, uhličitanových minerálů jiných než uhličitan sodný nebo hydrogenuhličitan sodný, z organických mono-, di-, tri-, a tetra- 40 karboxylátů zvláště z vodorozpustných karboxylátů, které nejsou povrchově aktivními látkami, v kyselé formě a ve formě sodných, draselných nebo alkanolamoniových solí, jakož i oligomerních nebo vodorozpustných nízkomolekulárních polymerních karboxylátů včetně alifatických a aromatických typů těchto látek a kyseliny fytové. Tyto látky mohou být doplněny boritany, které působí například jako látky upravující pH, nebo sírany, zvláště síranem sodným a jakýmkoliv 45 jinými plnivy nebo nosiči, které mohou být vhodné pro zvýšení stálosti povrchově aktivní látky a/nebo detergentových přípravků obsahujících plnivo.

45 Mohou být použity též směsi plniv, nazývané rovněž „plnivé systémy“. Tyto směsi obvykle sestávají ze dvou nebo více běžných plniv, a dále v nich mohou být obsaženy chelatační činidla, puify nebo plniva, posledně jmenované látky však jsou při popisu složení přípravku obvykle 50 uváděny odděleně. Při vyjádření vztahu mezi množstvím povrchově aktivní látky a plniva v detergentech podle tohoto vynálezu jsou preferované plnivé systémy obvykle obsaženy v těchto detergentech v hmotnostním poměru povrchově aktivní látky k plnivu, který se pohybuje v rozmezí 60:1 až 1:80. Některé preferované detergenty používané při praní textilií, mají zmíněný poměr v rozmezí 0,90:1,0 až 4,0:1,0, výhodněji 0,95:1,0 až 3,0:1,0.

Pokud zákony připouštějí použití plniv detergentů obsahujících fosfor, jsou těmito v mnoha případech preferovanými plnivy mimo jiné soli alkalických kovů, amonné soli a alkanolamoniové soli polyfosfátů, jejichž příklady jsou trifosfáty, pyrofosfáty, sklovité polymerní metafosfáty a fosfonáty.

5

Vhodnými uhličitany plnivy jsou uhličitany kovů alkalických zemin a alkalických kovů, popsané v německé patentové přihlášce DE-A 2 321 001, zveřejněné 15. listopadu 1973, mohou však být použity i hydrogenuhličitan sodný, uhličitan sodný, a jiné uhličitany minerály jako trona nebo jakékoliv dostupné podvojně soli uhličitanu sodného a uhličitanu vápenatého, jako jsou soli, které mají v bezvodé formě vzorec $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, a do konce i uhličitan vápenatý včetně kalcitu, aragonitu a vateritu, přičemž zvláště vhodné jsou ty formy těchto minerálů, které mají vysoké specifické povrchy ve srovnání s kompaktním kalcitem, například formy používané jako součásti kostek syntetických detergentů.

„Organickými detergentovými plnivy“, která jsou vhodná pro použití při postupech podle tohoto vynálezu v kombinaci s alkylarylsulfonátovými povrchově aktivními látkami jsou polykarboxyláty, včetně vodorozpustných dikarboxylátů a trikarboxylátů, které nejsou povrchově aktivními látkami. Obvykle mají tyto polykarboxyláty používané jako plniva větší počet karboxylátových skupin v molekule, s výhodou alespoň tři. Karboxylátová plniva mohou být používána v kyselé, částečně zneutralizované, neutrální nebo bazické formě. Jsou-li ve formě soli, jsou preferovány soli alkalických kovů jako jsou sodné, draselné a lithné soli, nebo alkanolamoniové soli. Polykarboxylátovými plnivy jsou etherpolykarboxyláty, jako oxydijantaran, viz Berg v patentu US 3 128 287, vydaném 7. dubna 1964, a Lamberti a kol. v patentu US 3 635 830, vydaném 18. ledna 1972, „TMS/TDS“ plniva popsaná patentu US 4 663 071, autoři Bush a kol., vydaném 5. května 1987 a jiné etherkarboxyláty včetně cyklických a alicyklických látek podobných látkám popsaným v patentech US 3 923 679, US 3 835 163, US 4 158 635, US 4 120 874, US 4 102 903.

Jinými vhodnými organickými detergentovými plnivy jsou etherhydroxypolykarboxyláty, kopolymery anhydridu kyseliny maleinové s ethylenem nebo vinylmethyletherem, 1,3,5-trihydroxybenzen-2,4,6-trisulfonová kyselina, karboxymethyloxyjantarová kyselina; soli alkalických kovů, amonné soli a substituované amonné soli polyoctových kyselin jako kyseliny ethylendiamintetraoctové a kyseliny nitrilotrioctové, jakož i kyseliny mellitové, kyseliny jantarové, kyseliny polymaleinové, kyseliny 1,3,5-trikarboxylové a kyseliny karboxymethyloxyjantarové.

Důležitými karboxylátovými plnivy pro vysoce účinné kapalné detergenty jsou citráty, například kyselina citronová a její rozpustné soli, které se vyznačují dostupností z obnovitelných přírodních zdrojů a biodegradovatelností. Citráty mohou být rovněž použity v granulovaných přípravcích, zvláště v kombinaci se zeolitem a/nebo vrstevnatými silikáty, zvláště vhodné pro použití v takových přípravcích a kombinacích látek jsou rovněž oxydijantarany.

40

Pokud je to přípustné, mohou být zvláště v kostkách saponátu používaných pro čisticí operace obsaženy fosforečnany alkalických kovů jako je sodná sůl trifosfátu, sodná sůl pyrofosfátu a sodná sůl orthofosfátu. Mohou být rovněž použita fosfonátová plniva jako ethan-1-hydroxy-1,1-difosfonát a jiné známé fosfonáty, například fosfonáty popsané v US 3 159 581, US 3 213 030, US 3 422 021, US 3 400 148 a US 3 422 137, jejichž přítomnost může vhodným způsobem působit proti usazování kotelního kamene.

45

Některé povrchově aktivní látky s čisticími účinky nebo jejich homology s krátkými řetězci působí rovněž jako plniva. Aby nedocházelo k pochybnostem při definování složení přípravků obsahujících povrchově aktivní látky, jsou tyto látky započteny mezi povrchově aktivní látky s čisticími účinky. Příklady preferovaných typů těchto látek, které působí jako plnivo jsou: 3,3-dikarboxy-4-oxa-1,6-hexandioáty a podobné látky popsané v US 4 566 984, autor Bush, vydaném 28. ledna 1986. Plniva na bázi kyseliny jantarové obsahují C_3 - C_{20} alkyl- a alkenyl-deriváty kyseliny jantarové a jejich soli. Jantarany plnivy jsou rovněž: lauryljantaran, myristyljantaran, palmityljantaran, 2-dodecenyljantaran (preferovaný), 2-pentadecenyljantaran

55

- a další látky. Lauryl-jantarany jsou popsány v evropské patentové přihlášce 86200690,5/0,200,263, zveřejněné 5. listopadu 1986. Do přípravků mohou být jako povrchově aktivní látky/plniva přidány také mastné kyseliny, například, C_{12} – C_{18} monokarboxylové kyseliny, buď samotné, nebo v kombinaci se shora uvedenými plnivy, zvláště se citrátovými a/nebo jantaranovými plnivy, aby se dosáhlo výraznějšího ovlivnění vlastností přípravku plnivy. Jiné vhodné polykarboxyláty jsou popsány v US 4 144 226, autoři Crutchfield a kol., vydaném 13. března 1979, a v US 3 308 067, autor Diehl, vydaném 7. března 1967, viz rovněž Diehl, a v US 3 723 322.
- Jinými typy anorganických plniv, která mohou být použita, jsou látky obecného vzorce $(M_x)_y Ca_z (CO_3)_z$, kde x a i jsou přirozená čísla 1 až 15, y je přirozené číslo 1 až 10, z je přirozené číslo 2 až 25, M_i jsou kationty, z nichž alespoň jeden je vodorozpustný, a platí vztah $\sum_{i=1}^{15} (x_i \text{ násobeno nábojem } M_i) + 2y = 2z$ takže součet nábojů ve vzorci je nulový, tj náboje jsou „vyrovnané“. Tato plniva jsou v tomto dokumentu označována jako „minerální plniva“, příklady těchto plniv a jejich použití a jejich příprava jsou uvedeny v US 5 707 959. Jiným vhodným typem anorganických plniv jsou magnezio-křemičitany, viz W097/0179.

Kyslíkaté bělicí prostředky

- Preferované přípravky podle tohoto vynálezu obsahují jako jednu z pomocných látek, „kyslíkatý bělicí prostředek“. Kyslíkovými bělicími prostředky, vhodnými pro použití při postupech podle tohoto vynálezu, mohou být jakákoliv kyslíkatá oxidační činidla, používaná v pracích práscích, v přípravcích pro čištění tvrdých povrchů, v přípravcích na mytí nádobí a v přípravcích na mytí nádobí do automatických myček nádobí, případně v dentálních čistících přípravcích. Kyslíkaté bělicí přípravky nebo směsi těchto látek jsou preferovány, mohou však být použity i jiné bělicí prostředky, jako kyslík, enzymatické systémy produkující peroxid vodíku, nebo halogenanové prostředky, jako jsou chlorové bělicí prostředky na bázi chlornanu.

- Běžné kyslíkaté bělicí prostředky peroxidového typu obsahují peroxid vodíku, anorganické peroxyhydráty, organické peroxyhydráty a organické peroxykyseliny, včetně hydrofilních a hydrofobních mono- nebo diperoxykyselin. Těmito látkami mohou být peroxykarboxylové kyseliny, peroxyimidické kyseliny, amidoperoxykarboxylové kyseliny nebo soli těchto látek, včetně vápenatých, hořečnatých nebo směsných solí. Mohou být použity různé druhy peroxykyselin jak volných, tak ve formě prekurzorů, známých jako „aktivátory bělicích prostředků“ nebo „promotory bělicích prostředků“, které při styku se zdrojem peroxidu vodíku podléhají perhydrolyze, kterou se uvolňuje odpovídající peroxykyselina.

- Při postupech podle tohoto vynálezu je možno rovněž jako kyslíkaté bělicí prostředky použít anorganické peroxidy jako Na_2O_2 , superoxidy jako KO_2 , organické hydroperoxidy jako kuménhydroperoxid a t-butylhydroperoxid a anorganické peroxykyseliny a jejich soli jako jsou soli kyseliny peroxysírové, zvláště draselná sůl kyseliny peroxodisírové nebo výhodněji draselná sůl kyseliny peroxysírové, včetně trojné soli, vyráběné firmou DuPont a známé pod obchodním názvem OXONE a jakýchkoliv dalších ekvivalentů látek tohoto druhu, vyráběných firmou Akzo jako CUROX nebo firmou Degussa jako CAROAT. Mohou být použity i některé organické peroxidy, jako dibenzoylperoxid, které jsou vhodnější jako aditiva, než jako primární kyslíkaté bělicí prostředky.

- Obecně platí, že jsou rovněž vhodné směsné systémy kyslíkatých bělicích prostředků, kterými jsou například směsi některého kyslíkatého bělicího prostředku se známými aktivátory bělicích prostředků, organickými katalyzátory, a případně enzymatickými katalyzátory. Tyto směsi mohou dále obsahovat přísady zjasňující barvy, fotochemické bělicí prostředky a jakékoliv známé inhibitory přenosu barviv.

- Jak již bylo uvedeno, preferované kyslíkaté bělicí prostředky obsahují peroxyhydráty, někdy též nazývané peroxohydráty. Toto jsou organické, nebo častěji anorganické soli, snadno schopné

uvolňovat peroxid vodíku. Peroxyhydráty jsou látkami, které jsou nejběžnějším „zdrojem peroxidu vodíku“ a jsou jimi peroxyboritany, peroxyuhličitany, peroxyfosforečnany, a peroxy-křemičitany. Vhodnými peroxyhydráty jsou peroxyhydrát uhličitanu sodného a ekvivalentní průmyslově vyráběné „peruhličitanové“ bělicí prostředky, a takzvané hydráty perborátu sodného, z nichž jsou preferovány „tetrahydrát“ a „monohdrát“, může být rovněž použit peroxyhydrát pyrofosforečnanu sodného. Řada takových peroxyhydrátů je dodávána v upravených formách, ve kterých jsou tyto látky potaženy povlaky tvořenými křemičitany a/nebo boritany a/nebo voskovitými látkami a/nebo povrchově aktivními látkami, nebo jsou ve formě částic s určitými tvary, jako jsou kulové částice, které se vyznačují zlepšenou stálostí při skladování. V případě organických peroxyhydrátů může být použit rovněž peroxyhydrát močoviny.

Peruhličitanové bělicí prostředky obsahují například suché částice s průměrnou velikostí 500 až 1 000 μm , přičemž méně než 10 hmotn.% zmíněných částic je menší než 200 μm . Velikost maximálně 10 hmotn.% zmíněných částic je vyšší než 1.250 μm . Peruhličitany a perboráty jsou běžně dostupnými materiály, vyráběnými například firmami FMC, Solvay a Tokai Denka.

Látkami na bázi organických peroxykyselin, vhodnými pro použití při postupech podle tohoto vynálezu jako kyslíkaté bělicí prostředky, jsou hydrát hořečnaté soli monoperoxyftalátu, vyráběný firmou Interlox, kyselina m-chloroperbenzoová a její soli, kyselina 4-nonylamino-4-oxoperoxyrnáselná a kyselina diperoxydodekandiová a jejich soli. Tyto bělicí prostředky jsou popsány v patentu US 4 483 781, v patentové přihlášce US 740 446, autoři Bums a kol., podané 3. června 1985, v patentu EP-A 133 354, zveřejněném 20. února 1985, a v US 4 412 934. Organické peroxykyseliny vhodné pro použití při postupech podle tohoto vynálezu obsahují jednu, dvě nebo více peroxyskupin, a mohou být alifatické nebo aromatické. Vysoce preferovaným kyslíkatým bělicím prostředkem je rovněž 6-nonylamino-6-oxoperoxykapronová kyselina (NAPAA) popsaná v US 4 634 551.

Rozsáhlý a vyčerpávající seznam vhodných kyslíkatých bělicích prostředků včetně anorganických peroxohdrátů, organických peroxohdrátů a organických peroxykyselin, hydrofilních a hydrofobních mono- nebo diperoxykyselin, organických peroxykyselin, imidoperoxykyselin, amidoperoxykyselin, nebo jejich soli, kterými jsou mimo jiné vápenaté, hořečnaté, nebo směsné soli, je uveden v US 5 622 646 a US 5 686 114.

Jiné vhodné peroxykyseliny a aktivátory bělicích prostředků podle tohoto vynálezu patří do skupiny imidoperoxykyselin a aktivátorů bělicích prostředků na bázi imidosloučenin. Těmito látkami jsou mimo jiné ftaloylimidoperoxykapronová kyselina a podobné arylimidosubstituované sloučeniny a acyloxyderiváty organických látek. Tyto látky, jejich příprava a jejich použití v přípravcích používaných pro praní textilií jak v granulární tak v kapalně formě, jsou uvedeny v US 5 487 818, v US 5 470 988, v US 5 466 825, v US 5 419 846, v US 5 415 796, v US 5 391 324, v US 5 328 634, v US 5 310 934, v US 5 279 757, v US 5 246 620, v US 5 245 075, v US 5 294 362, v US 5 423 998, v US 5 208 340, v US 5 132 431 a v US 5 087 385.

Vhodnými diperoxykyselinami jsou například kyselina 1,12-diperoxydodekanediová (DPDA), kyselina 1,9-diperoxyazelaiová, kyselina diperoxybrassylová, kyselina diperoxysebaková, kyselina diperoxyisofthalová, kyselina 2-decyldiperoxybutan-1,4-diová a kyselina 4,4'-sulfonylbisperoxybenzoová.

Pokud jsou v tomto dokumentu používány termíny „hydrofilní“ a „hydrofobní“ v souvislosti s jakýmkoliv kyslíkatými bělicími prostředky, zvláště s peroxykyselinami, a v souvislosti s aktivátory bělicích prostředků, týkají se tyto termíny v první řadě rozlišení skutečnosti, zda příslušný kyslíkatý bělicí prostředek účinně provádí odstranění barviv, které byly do pracího roztoku vymyty z praných textilií a tím zabraňuje šednutí tkanin a změnám jejich barev a/nebo se týká schopnosti příslušného bělicího prostředku odstraňovat skvrny způsobené hydrofilními látkami, jako jsou skvrny od čaje, vína nebo šťávy z grepů. Je-li bělicí prostředek účinný

v posledně jmenovaných případech, je považován za „hydrofilní“. Je-li kyslíkatý bělicí prostředek nebo aktivátor bělicích prostředků schopen účinně odstraňovat skvrny nebo způsobovat vybělení v případě běžných mastných skvrn, skvrn způsobených karotenoidy, nebo jinými hydrofobními nečistotami, je označován jako „hydrofobní“. Tato označení je možno
 5 použít i pro kombinace peroxykyselin nebo pro aktivátory bělicích prostředků používané v kombinaci se zdrojem peroxidu vodíku. Běžnými průmyslově vyráběnými hydrofilními kyslíkatými bělicími prostředky jsou TAED nebo kyselina peroxyoctová. Odpovídajícími hydrofobními bělicími prostředky jsou NOBS nebo NAPAA. Užívání termínů „hydrofilní“, „hydrofobní“ a „hydrotropní“ ve vztahu ke kyslíkatým bělicím prostředkům včetně peroxy-
 10 kyselin je v tomto dokumentu rozšířeno i na aktivátory bělicích prostředků, což je běžnou praxí i v odborné literatuře. Viz zvláště encyklopedii Kirk Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, sv. 4., str. 284 až 285. V této encyklopedii jsou uvedené chromatografické retenční časy a hodnotící parametry založené na kritické koncentraci micel a její citovaná část je vhodná pro identifikaci a/nebo charakterizaci preferovaných druhů hydrofobních, hydrofilních
 15 a hydrotropních kyslíkatých bělicích prostředků a aktivátorů bělicích prostředků, které je možno použít při provádění postupů použitých v tomto vynálezu.

Aktivátory bělicích prostředků

20 Aktivátory bělicích prostředků, vhodnými pro použití při postupech podle tohoto vynálezu, jsou amidy, imidy, estery a anhydridy. Obvykle je v těchto látkách přítomna alespoň jedna substituovaná nebo nesubstituovaná acylová skupina, kovalentně vázaná k odštěpující se skupině látky obecného vzorce $R-C(O)-L$. V jednom z preferovaných způsobů použití jsou aktivátory bělicích prostředků kombinovány se zdrojem peroxidu vodíku, jako jsou peroxyboritany nebo
 25 peroxyuhličitany do jednoho produktu. Z tohoto produktu se *in situ* (tj. během praní) uvolňuje organická peroxykyselina, odpovídající příslušnému aktivátoru bělicích prostředků. Samotným produktem může být hydratovaná pevná látka, například prášek, je však nutné, aby množství vody a její případné pronikání do produktu byly sledovány, aby tak bylo dosaženo přiměřené stálosti produktu při skladování. Produkt může být rovněž bezvodý, pevný nebo kapalný. V jiném
 30 případě může být aktivátor bělicích prostředků nebo kyslíkatý bělicí prostředek obsažen ve výrobcích používaných k úpravě čištěného produktu před vlastním čištěním, jako jsou například tyčinky, kterými se potírají skvrny před praním, a takto předběžně upravené substráty se potom podrobí dalšímu čisticímu procesu, který se provádí například přípravkem obsahujícím zdroj peroxidu vodíku. Vzhledem ke shora uvedené struktuře aktivátoru bělicích prostředků
 35 $RC-(O)-L$, je atomem odštěpované skupiny, kterou je tato skupina spojena s acylovou skupinou $R(C)O-$ vytvářející peroxykyselinu, nejčastěji O nebo N. Aktivátory bělicích prostředků mohou mít elektroneutrální, kladně nebo záporně nabitě skupiny, ze kterých vznikají peroxykyseliny a/nebo nenabitě, kladně nebo záporně nabitě odštěpující se skupiny. V molekule může být
 40 přítomna jedna nebo více skupin vytvářejících peroxykyselinu nebo jedna nebo více odštěpovaných skupin. Viz například US 5 595 967, US 5 561 235, US 5 560 862 nebo diperoxidické systémy popsané v US 5 534 179. Mohou být rovněž použity směsi vhodných aktivátorů bělicích prostředků. Aktivátory bělicích prostředků mohou být substituovány nukleofilními nebo elektrofilními skupinami buď v části molekuly, která se odštěpuje, nebo
 45 v části molekuly, ze které se vytváří peroxykyselina, čímž dochází ke změně jejich reaktivity, způsobující jejich lepší přizpůsobení určitému pH nebo určitým podmínkám praní. Tak například elektrofilní skupiny, jako jsou skupiny NO_2 , zlepšují vlastnosti aktivátorů bělicích prostředků určených pro použití při hodnotách pH odpovídajícího mírně alkalickému prostředí (například při hodnotách 7,5 až 9,5).

50 Rozsáhlý a vyčerpávající výčet vhodných aktivátorů bělicích prostředků a vhodných odštěpujících se skupin, jakož i popis způsobu stanovení vhodných aktivátorů, je uveden v patentech US 5 686 014 a US 5 622 646.

55 Kationtovými aktivátory bělicích prostředků jsou tyto aktivátory na bázi kvartérních amoniových solí na bázi karbamátů, karbonátů, esterů a kvartérních amidů, ze kterých se uvolňuje do prací

lázně řada peroxyimidických, peroxykarbonátových nebo peroxykarboxylových kyselin. Jsou-li kvartérní amoniové sloučeniny nežádoucí, je možno použít analogické, ale nekationtové aktivátory bělicích prostředků. Kationtovými aktivátory jsou mimo jiné tyto aktivátory obsahující kvartérní amoniové soli, které jsou popsány v dokumentu WO 96/06915, v patentech
 5 US 4 751 015 a US 4 397 757, v dokumentech EP-A 284292, EP-A 331,229 a EP-A 03520. Vhodné jsou rovněž kationtové nitrily, popsané v EP-A 303,520 a v evropských patentových spisech EP 458 396 a EP 464 880. Jiné nitrilové typy, v jejichž molekulách jsou elektrofilní substituenty, jsou popsány v US 5 591 378.

10 Jinými dokumenty, zabývajícími se aktivátory bělicích prostředků, jsou dokumenty GB 836 988, GB 864 798, GB 907 356, GB 1 003 310 a GB 1 519 351, německý patent DE 3 337 921, EP-A 0185522, EP-A 0174132, EP-A 0120591, US 1 246 339, US 3 332 882, US 4 128 494, US 4 412 934 a US 4 675 393. Fenolsulfonátestery alkanoylderivátů aminokyselin jsou popsány v US 5 523 434. Vhodnými aktivátory bělicích prostředků jsou i acetylderiváty se dvěma
 15 aminoskupinami jak hydrofilního, tak hydrofobního charakteru.

Ze shora uvedených typů prekurzorů bělicích prostředků jsou preferovány typy na bázi esterů, včetně acylfenolsulfonátů, acylalkylfenolsulfonátů nebo acyloxybenzensulfonátů (odštěpující se skupina OBS), acylamidy, prekurzory kvartérních amoniových derivátů peroxykyselin včetně
 20 kationtových nitrilů.

Preferovanými aktivátory bělicích prostředků jsou N,N,N'-tetraacetylethylendiamin(TAED) nebo některé jeho příbuzné látky včetně triacetylderivátů nebo jiných nesymetrických derivátů. TAED a acetylované cukry jako je pentaacetát glukózy a tetraacetylxyloza jsou preferovanými
 25 hydrofilními aktivátory bělicích prostředků. V některých případech je rovněž možno použít kapalný acetyltriethylcitrát, jakož i fenybenzoát.

Preferovanými hydrofobními aktivátory bělicích prostředků jsou sodná sůl nonanoyloxybenzen-sulfonátu (NOBS nebo SNOBS), N-(alkanoyl)aminoalkanoyloxybenzensulfonáty, jako
 30 4-[N-(nonanoyl)aminohexanoyloxy]-benzensulfonát nebo (NACA-OBS), popsané v US 5 534 642 a v dokumentu EPA 0 355 384 A1, substituovaný amidy popsané podrobně v dalším textu jako aktivátory podobné struktury jako NAPAA, a aktivátory podobné struktury jako je struktura některých imidoperoxykyselinových bělicích prostředků, například těchto látek popsaných v US 5 061 807, vydaném 29. října 1991 pro Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt,
 35 Německo a ve vyložené japonské patentové přihlášce (Kokai) JP 04-28799.

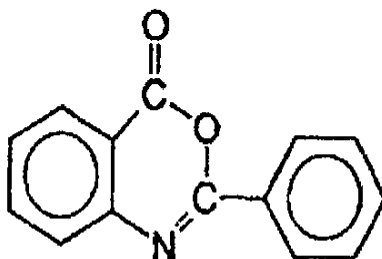
Jinou skupinou peroxykyselin a aktivátorů bělicích prostředků podle tohoto vynálezu jsou tyto látky odvozené od acyklických imidoperoxykyselin a jejich solí, viz US 5 415 796, a cyklických imidoperoxykyselin a solí těchto látek viz US 5 061 807, US 5 132 431, US 5 654 269,
 40 US 5 246 620, US 5 419 864 a US 5 438 147.

Jinými vhodnými aktivátory bělicích prostředků jsou sodná sůl 4-benzoyloxybenzensulfonátu (SBOBS), sodná sůl 1-methyl-2-benzoyloxybenzen-4-sulfonátu, sodná sůl 4-methyl-3-benzoyloxybenzoátu (SPCC), trimethylamoniumtoluyloxybenzensulfonátu nebo sodná sůl
 45 3,5,5-trimethyl hexanoyloxybenzensulfonátu (STHOBS).

Aktivátory bělicích prostředků mohou být použity v koncentracích maximálně 20 hmotn.%, s výhodou 0,1 až 10 hmotn.%, vztaženo k celkové hmotnosti přípravku, mohou však být použity i koncentrace, 40 hmotn.% nebo vyšší, jedná-li se například o vysoce koncentrovaná aditiva
 50 bělicích prostředků nebo o typy určené k automatickému dávkování v dávkovacích zařízeních.

Vysoce preferovanými aktivátory bělicích prostředků, vhodnými pro použití při postupech podle tohoto vynálezu, jsou látky typu substituovaných amidů. Rozsáhlý a vyčerpávající popis těchto aktivátorů je uveden v US 5 686 014 a US 5 622 646.

Jinými vhodnými aktivátory jsou aktivátory benzoxazinového typu popsané v US 4 966 723, kterými jsou například látky, ve kterých je k cyklu C_6H_4 v polohách 1 a 2 vázána skupina $-C(O)OC(R^1)=N-$. Vysoce preferovaným aktivátorem benzoxazinového typu je:



5 V závislosti na použitém aktivátoru a způsobu jeho použití, mohou být získány dobré výsledky u systémů bělicích prostředků používaných při pH 6 až 13, s výhodou 9,0 až 10,5. Obvykle se používají aktivátory s elektrofilními skupinami pro pH v neutrální oblasti nebo při mírně nižších hodnotách pH. Pro zajištění pH v této oblasti mohou být použity látky alkalické povahy nebo pufrů.

10 Pro použití při postupech podle tohoto vynálezu jsou velmi vhodné acyllaktamové aktivátory, zvláště acylkaprolaktamy (viz například WO 94/28102 A) a acylvalerolaktamy (viz US 5 503 639). Dále viz US 4 545 784, ve kterém jsou popsány acylkaprolaktamy, včetně benzoylkaprolaktamu adsorbovaného na peroxyboritan sodný. V některých preferovaných
15 provedeních tohoto vynálezu se s výhodou kombinují NOBS, laktamové aktivátory, imidové aktivátory nebo aktivátory s amidovými skupinami, zvláště více hydrofobní látky tohoto typu, s hydrofilními aktivátory jako je TAED, obvykle při hmotnostním poměru hydrofobní aktivátor: TAED v rozmezí 1:5 až 5:1, s výhodou 1:1. Jinými vhodnými laktamovými aktivátory jsou α -modifikované látky tohoto typu, viz dokument WO 96-22350 A1 z 25. července 1996.
20 Laktamové aktivátory, zvláště více hydrofobní typy těchto látek se s výhodou používají v kombinaci s TAED, obvykle při hmotnostním poměru aktivátorů na bázi amidů nebo kaprolaktamových aktivátorů k TAED v rozmezí 1:5 až 5:1, s výhodou 1:1. Viz též aktivátory bělicích prostředků s odštěpujícími se cyklickými amidinovými skupinami, popsané v US 5 552 556.

25 Příklady dalších aktivátorů, vhodných pro použití při postupech podle tohoto vynálezu, mohou být nalezeny v US 4 915 854, US 4 412 934 a US 4 634 551. Hydrofobní aktivátor nonanoyloxybenzensulfonát (NOBS) a hydrofilní aktivátor tetraacetylthylendiamin (TAED) jsou typickými představiteli těchto látek, mohou být použity též směsi těchto látek.

30 Dalšími aktivátory vhodnými při postupech podle tohoto vynálezu jsou aktivátory popsané v US 5 545 349.

Katalyzátory bělicích prostředků na bázi přechodných kovů

35 Je-li třeba, mohou být součástí bělicích prostředků katalyzátory, kterými jsou sloučeniny manganu. Tyto látky jsou dobře známy z dosavadního stavu techniky a jsou jimi například katalyzátory na bázi sloučenin manganu popsané v US 5 246 621, US 5 244 594, US 5 194 416, US 5 114 606, v evropských přihláškách vynálezů, čísla zveřejnění 549 271A1, 549 272A1, 40 544 440A2, 544 490A1, a v WO98/39405, WO98/39335, WO98/39406 a WO98/39098. Preferovanými příklady těchto katalyzátorů jsou $Mn^{IV}_2(u-O)_3(1,4,7\text{-trimethyl-1,4,7-triazacyklononan})_2(PF_6)_2$, $Mn^{III}_2(u-O)_1(u-OAC)_2(1,4,7\text{-trimethyl-1,4,7-triazacyklononan})_2(ClO_4)_2$, $Mn^{IV}_4(u-O)_6(1,4,7\text{-triazacyklononan})_4(ClO_4)_4$, $Mn^{III}-Mn^{IV}_4(u-O)_1(u-OAc)_2(1,4,7\text{-trimethyl-1,4,7-triazacyklononan})_2(ClO_4)_3$, $Mn^{IV}(1,4,7\text{-trimethyl-1,4,7-triazacyklononan})(OCH_3)_3(PF_6)$, a směsi
45 těchto látek. Jinými katalyzátory bělicích prostředků na bázi sloučenin kovů jsou látky popsané v US 4 430 243, US 5 114 611, US 5 622 646 a US 5 686 014. Použití komplexních sloučenin

manganu s různými ligandami za účelem zvýšení účinku bělicích prostředků je popsáno v US 4 728 455, US 5 284 944, US 5 246 612, US 5 256 779, US 5 280 117, US 5 274 147, US 5 153 161 a US 5 227 084.

- 5 Jsou známy katalyzátory bělicích prostředků na bázi sloučenin kobaltu, vhodné pro použití při postupech podle tohoto vynálezu jsou popsány například v publikaci M. L. Tobe, „Base Hydrolysis of Transition-Metal Complexes“, Adv. Inorg. Bioinorg. Mech., 2, str. 1 až 94 (1983). Nejvíce preferovanými katalyzátory na bázi kobaltu, které jsou vhodné pro použití při postupech podle tohoto vynálezu, jsou soli kobaltpentaminacetátu obecného vzorce $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}] \text{ T}$, kde
 10 „OAc“ znamená acetátovou skupinu a „T“ je anion, zvláště chlorid kobaltpentaminacetátu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}] \text{ Cl}_2$, jakož i $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}] (\text{OAc})_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}] (\text{PF}_6)_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}] (\text{SO}_4)$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}] (\text{BF}_4)_2$, a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}] (\text{NO}_3)_2$ (v dalším textu tohoto dokumentu označovaný „PAC“). Tyto kobaltové katalyzátory lze snadno připravit známými postupy, které jsou popsány například v uvedené publikaci, jejímž autorem je Tobe, v odkazech citovaných v této publikaci a v US 4 810 410, autoři Diakun a kol., vydaném 7. března 1989.

- Přípravky podle tohoto vynálezu mohou také s výhodou obsahovat jako katalyzátory bělicích prostředků komplexy přechodných kovů s makropolycyklickými rigidními ligandy. Slovní spojení „macropolycyklický rigidní ligand“ je někdy uváděno ve formě zkratky „MRL“. Jedním
 20 ze vhodných MRL je $[\text{MnBcyclamCl}_2]$, kde „Bcyclam“ je (5,12-dimethyl-1,5,8,12-tetraaza-bicyklo-[6,6,2]hexadekan). Viz WO98/39405, WO98/39335, WO98/39406 a WO98/39098). Použitá koncentrace je katalyticky účinná koncentrace, s výhodou 1 ppb nebo vyšší, například až 99,9%, obvykleji 0,001 ppm a vyšší, s výhodou 0,05 ppm 500 ppm (kde „ppb“ znamená počet hmotnostních dílů na miliardu hmotnostních dílů a „ppm“ znamená počet hmotnostních dílů na
 25 milion hmotnostních dílů).

- Z praktických důvodů jsou přípravky a čisticí procesy podle tohoto vynálezu uzpůsobeny tak, aby poskytovaly koncentraci aktivních částic katalyzátoru ve vodné prací lázni rovnou alespoň
 30 jednomu hmotnostnímu dílu katalyzátoru na sto milionů hmotnostních dílů prací lázně, přičemž s výhodou je koncentrace katalyzátoru bělicího prostředku v prací lázni 0,01 ppm až 25 ppm, výhodněji 0,05 ppm až 10 ppm a nejvýhodněji 0,1 ppm až 5 ppm. Pro dosažení této koncentrace v prací lázni při praní v automatických pračkách, obsahují typické přípravky podle tohoto vynálezu 0,0005 až 0,2 hmotn.%, výhodněji z 0,004 až 0,08 hmotn.%, vztaheno k celkové hmotnosti přípravku, katalyzátorů bělicích prostředků, kterými jsou zvláště katalyzátory na bázi
 35 manganu nebo kobaltu.

Enzymatické zdroje peroxidu vodíku

- Jiným způsobem generace peroxidu vodíku, než shora uvedené použití aktivátorů bělicích
 40 prostředků, je použití kombinace C_1 – C_4 alkanoloxidázy a C_1 – C_4 alkanolu, zvláště kombinace methanoloxidázy (MOX) a ethanolu. Tyto kombinace jsou popsány ve WO 94/03003. Jako případné složky přípravků podle tohoto vynálezu mohou být použity i jiné enzymatické látky, které mají vztah k bělení, jako jsou peroxidázy, halogenperoxidázy, oxidázy, superoxid-dismutázy, katalázy a látky zvyšující jejich účinek, nebo, obvykleji, inhibitory jejich působení.

- 45 Látky způsobující přenos kyslíku a jejich prekurzory

- Při postupech podle tohoto vynálezu jsou rovněž vhodné jakékoliv známé organické katalyzátory bělicích prostředků a látky způsobující přenos kyslíku nebo jejich prekurzory. Jedná se o samotné
 50 tyto látky a/nebo jejich prekurzory, například jakékoliv ketony vhodné pro přípravu dioxiranů a/nebo jakékoliv heterocyklické analogy prekurzorů dioxiranu, jako jsou sulfoiminy $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{NSO}_2\text{R}_3$, viz EP 446 982 A, zveřejněný v r. 1991 a sulfonyloxaziridiny, viz EP 446 981 A, zveřejněný v r. 1991. Preferovanými příklady takových látek jsou hydrofilní nebo hydrofobní ketony, které poskytují s monoperoxysulfáty dioxirany *in situ*, a/nebo iminy popsané
 55 v US 5 576 282 a v odkazech uvedených v tomto patentu. Kyslíkatými bělicími prostředky,

s výhodou používanými ve spojení s takovými látkami způsobující přenos kyslíku nebo jejich prekurzory, jsou organické peroxykyseliny a jejich soli, peroxykarbonové kyseliny a jejich soli, peroxysírová kyselina a její soli, a směsi těchto látek. Viz rovněž patenty US 5 360 568, US 5 360 569, US 5 370 826 a US 5 442 066.

5 Stálost systémů kyslíkových bělicích prostředků a/nebo jejich prekurzorů může být snížena a přípravky mohou podléhat rozkladu, při skladování v přítomnosti vlhkosti, vzduchu (kyslík a/nebo oxid uhličitý) a stopových kovů (zvláště rzi nebo soli nebo koloidní oxidy přechodných kovů) a jsou-li vystaveny působení světla. Jejich stabilita může být zlepšena přidáním běžných
10 sekvestrantů (chelatačních činidel) a/nebo polymerních dispergačních činidel, případně malého množství antioxidantu k systému bělicích prostředků nebo k produktu. Viz například US 5 545 349. Množství antioxidantů přidávaných do složek detergentů je často v rozmezí daném množstvím enzymů na jedné straně a množství povrchově aktivních látek na straně druhé. Jejich přítomnost nemusí nutně být v rozporu s použitím oxidačního bělicího prostředku,
15 například může být použita fázová bariéra k tomu, aby byla stabilizována evidentně nekompatibilní kombinace enzymu a antioxidantu na jedné straně a kyslíkatého bělicího prostředku na straně druhé. Mohou být použity běžně známé antioxidanty, například viz US 5686014, US 5622646, US 5055218, US 4853143, US 4539130 a US 4483778. Preferovanými antioxidanty jsou 3,5-di-terc-butyl-4-hydroxytoluen, 2,5-di-terc-butylhydro-
20 chinon a D,L- α -tokoferol.

Polymerní činidla usnadňující odstranění skvrn

Přípravky podle tohoto vynálezu mohou obsahovat jeden nebo více činidel usnadňujících
25 odstranění skvrn. Polymerní činidla usnadňující odstranění skvrn se vyznačují tím, že obsahují jednak hydrofilní segmenty, jejichž účelem je hydrofilizovat povrch hydrofobních vláken, jako jsou polyesterová a nylonová vlákna, jednak hydrofobní segmenty, jejichž účelem je na hydrofobních vláknech se usadit a setrvat na nich po celou dobu pracího cyklu, tj. způsobovat ukotvení hydrofilních segmentů. Tím je umožněno, aby v dalším průběhu praní byly skvrny, na
30 které působilo činidlo usnadňující odstranění skvrn, snadněji odstraněny.

Jsou-li činidla usnadňující odstranění skvrn použita, je obvyklý rozsah jejich koncentrací 0,01 až 10 hmotn.% s výhodou z 0,1 až 5 hmotn.%, výhodněji 0,2 až 3 hmotn.%, vztaženo k celkové hmotnosti přípravku.

35 Dále jsou uvedeny jako odkazy dokumenty, ve kterých jsou popsána polymerní činidla usnadňující odstranění skvrn, vhodná pro použití při postupech podle tohoto vynálezu. Jedná se o US 5 691 298, autoři Gosselink a kol., vydaný 25. listopadu 1997, US 5 599 782, autoři Pan a kol., vydaný 4. února 1997, US 5 415 807, autoři Gosselink a kol., vydaný 6. května 1995,
40 US 5 182 043, autoři Morrall a kol., vydaný 26. ledna 1993, US 4 956 447, autoři Gosselink a kol., vydaný 11. září 1990, US 4 976 879, autoři Maldonado a kol., vydaný 11. prosince 1990, US 4 968 451, autoři Scheibel a kol., vydaný 6. listopadu 1990, US 4 925 577, autoři Borchert a kol., vydaný 5. května 1990, US 4 861 512, autor Gosselink, vydaný 29. srpna 1989, US 4 877 896, autoři Maldonado a kol., vydaný 31. října 1989, US 4 702 857, autoři Gosselink
45 a kol., vydaný 27. října 1987, US 4 711 730, autoři Gosselink a kol., vydaný 8. prosince 1987, US 4 721 580, autor Gosselink, vydaný 26. ledna 1988, US 4 000 093, autor Nicol a kol., vydaný 28. prosince 1976, US 3 959 230, autor Hayes, vydaný 5. května 1976, US 3 893 929, autor Basadur, vydaný 8. července 1975, a Evropská patentová přihláška 0 219 048, zveřejněná 22. dubna 1987, autoři Kud a kol.

50 Další vhodná činidla usnadňující odstranění skvrn jsou popsána v US 4 201 824, autoři Voilland a kol., v US 4 240 918, autoři Lagasse a kol., v US 4 525 524, autoři Tung a kol., v US 4 579 681, autoři Ruppert a kol., v US 4 220 918, v US 4 787 989, v evropské patentové přihlášce EP 279 134 A, US 4 787 989, v evropské patentové přihlášce EP 279 134 A,
55 1988 firmy Rhone-Poulenc Chemie, v evropské patentové přihlášce EP 457 205, 1991, firmy

BASF a v dokumentu DE 2 335 044 firmy Unilever N.V. 1974, které jsou zde všechny uvedeny jako odkazy.

Činidla odstraňující jílovité nečistoty a zabráňující zpětnému usazování nečistot

5

Přípravky tohoto vynálezu mohou také obsahovat vodorozpustné ethoxylované aminy, schopné odstraňovat jílovité nečistoty a zabráňovat zpětnému usazování nečistot. Granulované detergentové přípravky, které obsahují tyto látky, obsahují z 0,01 až 10,0 hmotn.% vodorozpustných ethoxylovaných aminů. kapalně detergentové přípravky obvykle obsahují 0,01 až 5 hmotn.% těchto látek.

10

Preferovanými činidlem odstraňujícím jílovité nečistoty a zabráňujícím zpětnému usazování nečistot je ethoxylovaný tetraethylenpentamin. Příklady ethoxylovaných aminů jsou dále popsány v US 4 597 898, autor VanderMeer, vydaném 1. července 1986. Jinou skupinou preferovaných činidel odstraňujících jílovité nečistoty a zabráňujících zpětnému usazování nečistot jsou kationtové látky popsané v evropské patentové přihlášce 111 965, autoři Oh a Gosselink, publikované 27. června 1984. Jinými činidly odstraňujícími jílovité nečistoty a zabráňujícími zpětnému usazování nečistot, která mohou být použita, jsou polymery s ethoxylovanými aminoskupinami, popsané v evropské patentové přihlášce 111 984, autor Gosselink, zveřejněné 27. června 1984, zwitteriontové polymery popsané v evropské patentové přihlášce EP 112 592, autor Gosselink, publikované 4. července 1984, a aminoxidy popsané v US 4 548 744, autor Connor, vydaném 22. října 1985. Při postupech podle tohoto vynálezu mohou být použita i jiná činidla odstraňující jílovité nečistoty a zabráňující zpětnému usazování nečistot, známá z dosavadního stavu techniky, viz US 4 891 160, autor VanderMeer, vydaný 2. ledna 1990 a dokument WO 95/32272, publikovaný 30. listopadu 1995. Jiným typem preferovaných činidel zabráňujících zpětnému usazování nečistot je karboxymethylcelulóza (CMC) a její deriváty. Tyto látky jsou dobře známy z dosavadního stavu techniky.

15

20

25

Polymerní dispergační činidla

30

V přípravcích podle tohoto vynálezu mohou být s výhodou použita polymerní dispergační činidla v koncentracích z 0,1 až 7 hmotn.%, která jsou používána zvláště v přítomnosti zeolitových plniv nebo plniv na bázi vrstevnatých silikátů. Vhodnými polymerními dispergačními činidly jsou polykarboxyláty a polyethylen glykoly, mohou však být použita i jiná činidla tohoto druhu, známá z dosavadního stavu techniky. Předpokládá se, že tato polymerní dispergační činidla mohou zvyšovat celkovou účinnost detergentů obsahujících plniva, jsou-li použita v kombinaci s jinými plnivy (včetně polykarboxylátů s nižšími molekulárními hmotnostmi) v důsledku inhibice růstu krystalů, uvolňování heterogenních nečistot, peptizace, a zabráňování zpětnému usazování nečistot.

35

40

Polymerní polykarboxylátové látky mohou být připravovány polymerizací nebo kopolymerizací vhodných nenasycených monomerů, s výhodou v jejich kyselé formě. Nenasycenými monomerními kyselinami, které mohou být polymerizovány na vhodné polymerní polykarboxyláty, jsou kyselina akrylová, kyselina maleinová (nebo maleinanhydrid), kyselina fumarová, kyselina itakonová, kyselina akonitová, kyselina mesakonová, kyselina citrkonová, kyselina methylenmalonová. Polykarboxyláty vhodné pro použití podle tohoto vynálezu. Polykarboxyláty, vhodné pro použití při postupech podle tohoto vynálezu, mohou obsahovat monomerní jednotky nebo polymerní segmenty neobsahující karboxylové skupiny, jako jsou vinylmethylether, styren, ethylen, a podobně, za předpokladu, že tyto monomerní jednotky nebo segmenty tvoří více než 40 hmotn.% polymeru.

50

Zvláště vhodnými polykarboxyláty jsou deriváty kyseliny akrylové. Polymery na bázi kyseliny akrylové, vhodnými pro použití při postupech podle tohoto vynálezu jsou vodorozpustné soli zpolymerizované kyseliny akrylové. Hodnoty průměrů molekulových hmotností těchto polymerů v kyselé formě se s výhodou pohybují v rozmezí 2 000 až 10 000, výhodněji 4 000 až 7 000

55

a nejvýhodněji 4 000 až 5 000. Vodorozpustnými solemi těchto polymerů kyseliny akrylové mohou být například soli alkalických kovů, amoniové soli a substituované amoniové soli. Rozpustné polymery tohoto typu jsou známými látkami. Použití polyakrylátů tohoto typu v detergentech je popsáno například Diehlem v US 3 308 067, vydaném 7. března 1967.

5 Kopolymery na bázi kyseliny akrylové a kyseliny maleinové mohou být rovněž použity jako preferované složky dispergačních činidel a činidel zabraňujících zpětné usazování nečistot. Těmito látkami jsou vodorozpustné soli kopolymerů kyseliny akrylové a kyseliny maleinové. Hodnoty průměrů molekulových hmotností těchto kopolymerů v kyselé formě se pohybují
10 s výhodou v rozmezí 2 000 až 100 000, výhodněji 5 000 až 75 000, nejvýhodněji 7 000 až 65 000. Poměr monomerních jednotek kyseliny akrylové k monomerním jednotkám kyseliny maleinové se v těchto kopolymerech pohybuje obecně v rozmezí od 30:1 do 1:1, výhodněji od 10:1 do 2:1. Vodorozpustnými solemi těchto kopolymerů kyseliny akrylové s kyselinou maleinovou mohou být například soli alkalických kovů, amoniové soli a substituované amoniové
15 soli. Rozpustné kopolymery kyseliny akrylové s kyselinou maleinovou tohoto typu jsou známé látky, které jsou popsány v evropské patentové přihlášce č. 66915, publikované 15. prosince 1982, jakož i v evropské patentové přihlášce 193,360, publikované 3. září 1986, ve které jsou rovněž popsány tyto polymery obsahující hydroxypropylakrylát. Ještě dalšími vhodnými dispergačními činidly jsou terpolymery kyselina maleinová/kyselina akrylová/vinyl-
20 alkohol. Tyto látky jsou popsány v dokumentu EP 193,360, včetně například tohoto terpolymeru s poměrem monomerních složek akrylová kyselina/maleinová kyselina/vinyl alkohol 45:45:10.

Jiným polymerním materiálem, který může být použit, je polyethylenglykol (PEG). PEG může mít dispergační účinky a zároveň může působit jako činidlo odstraňující jílovité nečistoty
25 a zabraňující zpětnému usazování nečistot. Obvyklá rozmezí hodnot průměrů molekulových hmotností polymerních materiálů používaných pro tyto účely jsou 500 až 100 000, s výhodou 1 000 až 50 000, výhodněji 1 500 až 10 000.

Mohou být použita rovněž dispergační činidla na bázi polyaspartátů a polyglutamátů, zvláště ve spojení se zeolitovými plnivy. Průměry molekulových hmotností těchto dispergačních činidel
30 jsou blízké hodnotě 10 000.

Jinými typy polymerů, které jsou vhodné pro dosažení biodegradovatelnosti, zlepšené stálosti bělicích prostředků, nebo zlepšení čistících schopností jsou různé terpolymery a hydrofobizované
35 kopolymery, včetně těchto látek dodávaných firmami Rohm & Haas, BASF Corp., Nippon Shokubai a dalších, které jsou různým způsobem používány pro úpravy vody, úpravu textilií nebo vlastní čištění.

Zjasňovače barev

40 V přípravcích podle tohoto vynálezu, určených pro praní nebo úpravu tkanin, mohou být přítomny různé optické zjasňovače nebo jiná činidla zjasňující barvy nebo bělicí činidla známá z dosavadního stavu techniky, v koncentracích pohybujících se obvykle v rozmezí z 0,01 až 1,2 hmotn.%.

45 Příklady optických přísad zjasňujících barvy, vhodných pro použití v přípravcích podle tohoto vynálezu, jsou tyto přísady uvedené v US 4 790 856, autor Wixon, vydaném 13. prosince 1988. Tyto přísady zjasňující barvy obsahují zjasňovače barev typu PHORWHITE, vyráběné firmou Verona. Jinými přísady zjasňujícími barvy vhodnými pro použití v přípravcích podle tohoto
50 vynálezu jsou: Tinopal UNPA, Tinopal CBS a Tinopal SBM, které jsou vyráběny firmou Ciba-Geigy, Arctic White CC a Arctic White CWD, 2-(4-styryl-fenyl)-2H-nafto[1,2-d]-triazoly, 4,4'-bis(1,2,3-triazol-2-yl)-stilbeny, 4,4'-bis(styryl)bisfenyly, a aminokumariny. Příklady těchto přísad zjasňujících barvy jsou 4-methyl-7-diethyl-aminokumarin, 1,2 bis-(benzimidazol-2-yl)ethylen, 1,3 difenylpyrazoliny, 2,5-bis (benzoxazol-2-yl)thiofén, 2-styryl-

nafto[1,2-d]oxazol a 2-(stilben-4-yl) 2H-nafto[1,2-d]triazol. Viz též US 3 646 015, autor Hamilton, vydaný 29. února 1972.

Prostředky zabraňující přenosu barviv

5

Přípravky podle tohoto vynálezu mohou rovněž obsahovat jednu nebo více látek, které účinně inhibují přenos barviva z jedné tkaniny na jinou tkaninu při praní. Běžně jsou takovými prostředky zabraňujícími přenosu barviv polyvinylpyrrolidonové polymery, polyamin N-oxidové polymery, kopolymery N-vinylpyrrolidonu s N-vinylimidazolem, italcyaninové sloučeniny manganu, peroxidázy a směsi těchto látek. Jsou-li tyto prostředky použity, je jejich koncentrace obvykle 0,01 až 10 hmotn.%, vztaheno k celkové koncentraci přípravku, s výhodou je tato koncentrace 0,01 až 5 hmotn.%, výhodněji 0,05 až 2 hmotn.%, viz US 5 633 255, autor Fredj.

10

Chelatační činidla

15

Přípravky podle tohoto vynálezu mohou rovněž obsahovat jedno nebo více chelatačních činidel, zvláště chelatační činidla pro přechodné kovy. Těmito kovy, které se běžně vyskytují v prací vodě, jsou železo a/nebo mangan ve vodorozpustné nebo koloidní formě nebo ve formě částic, které se mohou vyskytovat ve formě oxidů nebo hydroxidů, nebo být přítomny v nečistotách jako jsou organické látky, pocházející z humusu. Preferovanými chelatačními činidly jsou tyto látky, které účinně odstraňují tyto přechodné kovy, a zvláště zabraňují usazování těchto přechodných kovů nebo jejich sloučenin na tkaniny a/nebo zabraňují nežádoucím redoxním reakcím v prací vodě a/nebo na tkanině, případně na tvrdých površích. Takovými chelatačními činidly jsou nízkomolekulární chelatační činidla, jakož i polymerní typy těchto činidel, obsahující obvykle alespoň jeden, s výhodou dva nebo více heteroatomy s volnými elektronovými páry jako je O nebo N, které jsou schopny koordinace s přechodnými kovy. Běžná chelatační činidla mohou být zvolena ze skupiny sestávající z aminokarboxylátů, aminofosfonátů, polyfunkčně substituovaných aromatických chelatačních činidel a ze směsí těchto látek.

20

25

Jsou-li chelatační činidla použita, jejich koncentrace se obvykle pohybují v rozmezí 0,001 až 15 hmotn.%, výhodněji 0,01 až 3,0 hmotn.%, vztaheno k celkové hmotnosti detergentových přípravků podle tohoto vynálezu.

30

Odpěňovací přísady

35

Pokud je třeba, mohou součástí přípravků podle tohoto vynálezu být látky snižující nebo potlačující tvorbu pěny, což se týká zvláště použití těchto přípravků při praní textilií a mytí nádobí. U jiných přípravků, jako jsou přípravky určené pro mytí rukou, může být vysoká pěnivost přípravku žádoucí a přítomnost látek snižujících pění není vhodná. Potlačení tvorby pěny může mít jistý význam v případě postupu nazývaného „high koncentrace cleaning process“ popsaného v US 4 489 455 a US 4 489 574 a v myčkách nádobí evropského typu, plněných zepředu.

40

Jako odpěňovací přísady mohou být použity různé látky, které jsou dobře známy z dosavadního stavu techniky. Viz například encyklopedie Kirk Othmer Encyclopedia Chemical Technology, třetí vydání, svazek 7, str. 430 až 447 (Wiley, 1979).

45

Přípravky podle tohoto vynálezu obsahují obvykle 0 až 10 % odpěňovací přísady. Jsou-li jako odpěňovací přísady používány monokarboxylové mastné kyseliny a jejich soli, je jejich koncentrace blízká 5 hmotn.% s výhodou 0,5 až 3 hmotn.%, vztaheno k celkové hmotnosti detergentového přípravku, mohou však být použity i vyšší koncentrace. Silikonové odpěňovací přísady jsou s výhodou používány v koncentracích 0,01 až 1 hmotn.%, výhodněji 0,25 až 0,5 hmotn.%. V těchto hmotnostních koncentracích je zahrnut i obsah případně přítomného oxidu křemičitého používaného v kombinaci s polyorganosiloxany, jakož i jakýchkoliv pomocných látek obsažených v odpěňovacích přísadách. Monostearylfosfátové odpěňovací přísady jsou

55

obvykle používány v koncentracích 0,1 až 2 hmotn.%, vztaženo k celkové koncentraci přípravku. Uhlovodíkové oděňovací přísady jsou obvykle používány v koncentracích 0,01 až 5,0%, mohou však být použity i vyšší koncentrace. Alkoholové oděňovací přísady jsou obvykle používány v koncentracích 0,2 až 3 hmotn.%, vztaženo k celkové hmotnosti přípravku.

5

Alkoxylované polykarboxyláty

Alkoxylované polykarboxyláty, jako jsou látky, které jsou připravovány z polyakrylátů, je možno při postupech podle tohoto vynálezu použít pro zvýšení účinnosti odstranění mastných nečistot. Tyto látky jsou popsány v dokumentu WO 91/08281.

10

Z hlediska chemického složení jsou tyto látky polyakryláty s jedním postranním ethoxyřetězcem na každých 7 až 8 akrylátových jednotek. Tyto postranní řetězce mají obecný vzorec $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ kde m je přirozené číslo 2 až 3 a n je přirozené číslo 6 až 12. Postranní řetězce jsou esterovými vazbami vázány na polyakrylátový hlavní řetězec a tím vytvářejí polymer s „hřebenovitou“ strukturou. Molekulární hmotnost těchto polymerů může kolísat, obvykle však se pohybuje v rozmezí 2 000 až 50 000. Koncentrace těchto alkoxylovaných polykarboxylátů se může pohybovat v rozmezí 0,05 až 10 hmotn.%, vztaženo k celkové koncentraci přípravku podle tohoto vynálezu.

20

Změkčovadla tkanin

Aby se zároveň s odstraněním nečistot dosáhlo změkčení tkaniny, mohou být v přípravcích podle tohoto vynálezu obsažena v koncentracích 0,5 až 10 hmotn.% různá změkčovadla tkanin používaná přímo do pracích lázní, zvláště jemně rozemleté smektitové jíly, popsané v US 4 062 647, autoři Storm a Nischl, vydaném 13. prosince 1977, jakož i jiná jílová změkčovadla, známá z dosavadního stavu techniky. Jílová změkčovadla mohou být použita v kombinaci s kationtovými změkčovadly a se změkčovadly na bázi aminů, která jsou popsána například v US 4 375 416, autoři Crisp a kol., vydaném 1. března 1983 a v US 4 291 071, autoři Harris a kol., vydaném 22. září 1981. Dále mohou být v přípravcích pro praní textilií podle tohoto vynálezu používána známá změkčovadla tkanin, včetně biodegradovatelných změkčovadel, určená pro předpírání, hlavní praní, a v máchacím a sušicím modu.

30

Parfémy

35

Existuje velké množství parfémů a parfémových přísad, vhodných pro použití v přípravcích podle tohoto vynálezu, které jsou přírodního a syntetického původu. Mimo jiné se jedná o aldehydy, ketony, estery a podobně. Použity mohou být rovněž různé přírodní extrakty a esence, které mohou sestávat ze směsí řady látek, jako je pomerančová silice, citronová silice, růžový olej, levandulová silice, pižmo, pačuli, balzámová esence, santalová silice, borová silice, cedrový olej a podobně. Parfémy jako konečné výrobky obvykle obsahují z 0,01 až 2 hmotn.%, detergentových přípravků podle tohoto vynálezu, a jednotlivé složky parfémů mohou tvořit 0,0001 až 90 % konečné parfémové kompozice.

40

Jiné přísady

45

V přípravcích podle tohoto vynálezu může být obsaženo větší množství jiných přísad, které jsou obvykle v detergentových přípravcích obsaženy, včetně jiných aktivní přísad, nosičů, hydrotropních látek, látek usnadňujících zpracování, barviv nebo pigmentů, rozpouštědel pro kapalnou přípravku, pevných plniv pro přípravky ve formě kostek a podobně. Je-li žádoucí vysoká pěnivost, mohou být přidány látky podporující pění jako C_{10} – C_{16} alkanolamidy, obvykle v koncentraci 1 až 10 hmotn.%, C_{10} – C_{11} monoethanol- a diethanolamidy jsou typickými příklady látek podporujících pění. Tyto látky podporující pění jsou s výhodou používány v kombinaci s dříve zmíněnými vysoce pěnivými pomocnými povrchově aktivními látkami jako jsou aminoxidy, betainy a sultainy. Je-li třeba, mohou být přidány vodorozpuštěné soli hořčiku a/nebo

55

vápníku jako $MgCl_2$, $MgSO_4$, $CaCl_2$, $CaSO_4$ a podobně, obvykle v rozmezí koncentrací 0,1 až 2 hmotn.%, aby se dosáhlo větší pěnivosti a zvýšení účinnosti odstranění mastných nečistot, zvláště u kapalných prostředků na mytí nádobí.

- 5 Různé přísady s čisticím účinkem, obsažené v přípravcích podle tohoto vynálezu, mohou být dále stabilizovány adsorbováním těchto přísad na porézním hydrofobním substrátu a následným
potažením zmíněného substrátu hydrofobním povlakem. S výhodou se zmíněná přísada s čisticím
účinkem před adsorpcí na tomto porézním substrátu smísí s povrchově aktivní látkou. Při použití
se přísada s čisticím účinkem uvolňuje ze substrátu do vodného pracovního roztoku, kde se uplatní
10 její čisticí funkce.

- Kapalné detergentové přípravky mohou obsahovat vodu a jiná rozpouštědla jako nosiče. Vhodné
jsou nízkomolekulární primární nebo sekundární alkoholy, jako je methanol, ethanol, propanol
a isopropanol. Pro solubilizaci povrchově aktivní látky jsou vhodné alkoholy, mohou být však
15 použity i polyoly, jako jsou tyto látky obsahující 2 až 6 atomů uhlíku a 2 až 6 hydroxyskupin
(například, 1,3-propandiol, ethylenglykol, glycerol, a 1,2-propandiol). Přípravky mohou
obsahovat 5 až 90 %, obvykle 10 až 50 % takových nosičů.

- Složení detergentových přípravků podle tohoto vynálezu je s výhodou voleno tak, aby během
20 jejich použití při čisticích operacích prováděných ve vodě se hodnoty pH této vody pohybovaly
v rozmezí 6,5 až 11, s výhodou 7,0 až 10,5, výhodněji 7,0 až 9,5. pH kapalných prostředků na
mytí nádobí se s výhodou pohybuje v rozmezí 6,8 až 9,0. pH vodných roztoků prášků na praní je
obvykle 9 až 11. Způsoby řízení pH při doporučené koncentraci přípravku využívají pufrů,
alkalických látek, kyselin a podobně, a jsou odborníkům v dané oblasti dobře známy.

- 25 Fyzikální forma přípravků

- Přípravky podle tohoto vynálezu mohou mít různé fyzikální formy a mohou se vyskytovat ve
formě granulí, gelů, tablet, kostek a v kapalné formě. Tyto přípravky mohou být připraveny ve
30 formě takzvaných koncentrovaných granulovaných detergentových přípravků, které je možno
přidávat do pračky pomocí dávkovacího zařízení umístěného v blízkosti bubnu pračky, ve kterém
se nacházejí prané textilie.

- Průměrná velikost částic složek granulovaných přípravků podle tohoto vynálezu by s výhodou
35 měla být taková, aby maximálně 5% částic mělo průměr větší než 1,7 mm a maximálně 5 %
částice mělo průměr menší než 0,15 mm.

- Slovní spojení „průměrná velikost částic“ jak je užíváno v tomto dokumentu, je hodnota, která se
vypočte na základě síťování vzorku přípravku do určitého počtu frakcí (obvykle do pěti frakcí)
40 pomocí sady Tylerových sít. Takto získané hmotnostní frakce se vynesou proti velikosti ok
jednotlivých sít. Průměrnou velikostí částic se rozumí velikost ok síta, přes které by prošlo
50 hmotn.% příslušného vzorku.

- Preferovanými granulovanými detergentovými přípravky podle tohoto vynálezu jsou typy
45 s vysokou hustotou, které jsou v současné době běžně v prodeji. Tyto typy mají obvykle sytnou
hmotnost alespoň 600 g/l, výhodněji z 650 g/l až 1 200 g/l.

Aglomeráty částic povrchově aktivních látek

- 50 Jedním z preferovaných způsobů dodávání povrchově aktivních látek ve formě spotřebitelských
produktů je přeměna povrchově aktivní látky na aglomerované částice, které mohou mít formu
plátků, tenkých válečků, pásků, s výhodou však formu granulí. Preferovaným způsobem jak
přípravit tyto aglomeráty je aglomerace prášků (například hlinitokřemičitanů nebo uhličitanů)
pomocí vysoce povrchově aktivních látek ve formě pasty, při které se velikost vznikajících
55 aglomerátů udržuje v předem daných mezích. Tento proces se provádí tak, že se v jednom nebo

více aglomerátorech mísí určité množství prášku s pastou vysoce povrchově aktivní látky. Jako aglomerátory se používají pánvové aglomerátory, mísiče s lopatkami tvaru Z, nebo výhodněji řadové mísiče, jako jsou mísiče vyráběné firmou Schugi BV, 29 Chroomstraat 8211 AS, Lelystad, Nizozemí, a Gebruder Lodige Maschinenbau GmbH, D-4790 Paderborn 1, Elsenerstrasse 7-9, Postfach 2050, Německo. Nejvýhodnější je použití mísiče s vysokým napětím ve střihu, jako je mísič Lodige CB (obchodní značka).

Obvykle se používá pasta vysoce povrchově aktivní látky obsahující 50 až 95 hmotn.% s výhodou 70 až 85 hmotn.% povrchově aktivní látky. Pasta může být čerpána do aglomerátoru při teplotě dostačující k tomu, aby její viskozita umožňovala čerpání, ne však tak vysoké, aby docházelo k degradaci použitých aniontových povrchově aktivních látek. Obvyklá teplota pasty je 50 až 80 °C.

Způsob praní textilií

Způsob praní textilií v pračkách podle tohoto vynálezu spočívá ve styku znečištěných textilií s vodným pracím roztokem obsahujícím účinné množství rozpuštěného nebo dispergovaného pracího přípravku, prováděném v pračce. Účinným množstvím pracího přípravku se rozumí 40 až 300 g výrobku rozpuštěného nebo dispergovaného v pracím roztoku o celkovém objemu 5 až 65 litrů, což představuje typickou dávku pracího přípravku a typický objem pracího roztoku při obvyklém způsobu praní v pračkách.

Jak již bylo uvedeno, povrchově aktivní látky jsou používány ve formě detergentových přípravků, s výhodou v kombinaci s jinými povrchově aktivními látkami s čisticími účinky, v koncentracích, které jsou dostačující pro dosažení přinejmenším znatelného zlepšení čisticí účinnosti. U pracích přípravků mohou tyto „provozní koncentrace“ kolísat v širokých mezích, nejen v závislosti na typu a intenzitě skvrn nečistot, ale také na teplotě prací vody, objemu prací vody a na typu pračky.

Při preferovaném způsobu provedení pracího procesu se použije dávkovací zařízení. Toto dávkovací zařízení je naplněno detergentem a jeho pomocí se výrobek před započetím pracího cyklu uvádí přímo do bubnu pračky. Je třeba, aby objem tohoto dávkovacího zařízení byl dostačující k tomu, aby pojalo množství, přípravku dostačující k provedení běžného pracího postupu.

Poté, co se do pračky naplní praná textilie, umístí se dávkovací zařízení obsahující prací přípravek dovnitř bubnu pračky. Po zahájení pracího cyklu se do bubnu přivede voda, bubnen se začne periodicky otáčet. Je třeba, aby dávkovací zařízení bylo provedeno tak, aby v něm mohl být uložen suchý prací přípravek, aby však následně mohl být tento přípravek během pracího cyklu z tohoto zařízení uvolňován pohybem působeným otáčením bubnu a stykem s prací vodou.

Dávkovacím zařízením může být nádoba s pružnými stěnami jako vak nebo tobolka. Tento vak může být zhotoven z vláken a potažen ochranným povlakem chránícím jeho obsah, jak je popsáno ve zveřejněné evropské přihlášce patentu č. 0018678. Materiálem, ze kterého je zhotoven tento vak, může být případně ve vodě nerozpustný syntetický polymerní materiál, opatřený na hraně uzávěrem, který se ve styku s vodným prostředím otevře, jak je popsáno ve zveřejněných přihláškách evropských patentů č. 0011500, 0011501, 0011502 a 0011968. Vhodnou formou uzávěru, který se otevírá působením vody, je vodorozpustné lepidlo, kterým je uzavřena jedna hrana tobolky, tvořené polymerní folií nepropustnou pro vodu, jako je folie z polyethylenu nebo polypropylenu.

Příklady provedení vynálezu

V následujících příkladech jsou udávány všechny koncentrace ve hmotnostních procentech vztahených k celkové hmotnosti přípravku. Účelem těchto příkladů je pouze ilustrovat postupy podle tohoto vynálezu, nikoli omezit nebo definovat předmět tohoto vynálezu.

Příklad 1

Zlepšený systém alkylbenzensulfonátových povrchově aktivních látek připravovaný skeletální izomerizací lineárních olefinů

Krok a): Částečné snížení linearity olefinu (izomerizací hlavního řetězce olefinu s délkou řetězců sníženou tak, že je vhodná pro přípravu detergentů)

Směs 1 decenu, 1-undecenu, 1-dodecenu a 1-tridecenu (kterou je například možno získat od firmy Chevron) o hmotnostním poměru těchto látek 1:2:2:1 se vede přes katalyzátor Pt-SAPO při 220 °C a při vhodné objemové rychlosti LHSV, například při této rychlosti rovné 1,0. Katalyzátor je připravován způsobem podle příkladu 1 v patentu US 5 082 956. Viz například dokument WO 95/21225, příklad 1 a v něm uvedenou specifikaci. Produkt je skeletálně izomerizovaný mírně rozvětvený olefin s rozmezím délek řetězců vhodným pro přípravu alkylbenzensulfonátového systému povrchově aktivních látek pro použití v čisticích přípravcích pro domácnost. Obecněji může být teplota v tomto kroku 200 až 400 °C, s výhodou 230 až 320 °C. Tlak je obvykle 0,2 až 13,9 MPa, s výhodou 0,2 až 7 MPa, výhodněji z 0,2 až 4,2 MPa. Vhodným tlakovacím plynem je vodík. Objemová rychlost (LHSV nebo WHSV) je s výhodou 0,05 až 20. Nízký tlak a nízká objemová rychlost způsobují zlepšenou selektivitu, vyšší stupeň izomerizace a nižší štěpení vazeb. Těkavé podíly se odstraní destilací při 40 °C/1,3 kPa.

Krok b): Alkylace aromatického uhlovodíku produktem získaným v kroku a)

Do skleněné vložky autoklávu se nadávkuje 1 molární ekvivalent směsi mírně rozvětvených olefinů získaná v kroku a), 20 molárních ekvivalentů benzenu a 20 hmotn.%, vztaheno ke hmotnosti směsi olefinů, tvarově selektivního zeolitového katalyzátoru (kyselý mordenitový katalyzátor ZeocatTM FM 8/25H). Skleněná vložka se uzavře v kývavém autoklávu z nerezové oceli. Autokláv se dvakrát profouká dusíkem o tlaku 1,8 MPa a potom se natlakuje dusíkem o tlaku 7 MPa. Směs se za míchání zahřívá na 170 až 190 °C po dobu 14 až 15 hodin a potom se ochladí a vypustí. Filtrací se odstraní katalyzátor a směs se zkoncentruje oddestilováním nezreagovaných výchozích látek a/nebo nečistot (například benzenu, olefinu, parafinu, stopových látek, přičemž použitelné látky se mohou recyklovat), čímž se získá čirý skoro bezbarvý kapalný produkt. Získaným produktem je požadovaný zlepšený alkylbenzen, který případně může být dopraven do vzdáleného výrobního zařízení, kde mohou být provedena další sulfonační operace, nebo může být použit jako složky čisticích přípravků.

Krok c): Sulfonace produktu získaného v kroku b)

Produkt získaný v kroku b) se sulfonuje ekvivalentním množstvím chlorsulfonové kyseliny za použití methylenchloridu jako rozpouštědla. Methylenchlorid se potom oddestiluje.

Krok d): Neutralizace produktu získaného v kroku c)

Produkt získaný v kroku c) se neutralizuje roztokem methoxidu sodného v methanolu a methanol se odpaří za vzniku zlepšeného systému alkylbenzensulfonátových povrchově aktivních látek.

Příklad 2

Zlepšený systém alkylbenzensulfonátových povrchově aktivních látek připravovaný skeletální izomerizací lineárních olefinů

5

Opakuje se postup podle příkladu 1 s tím rozdílem, že se v sulfonačním kroku c) použije jako sulfonační činidlo oxid sírový (bez methylenchloridu jako rozpouštědla). Podrobný popis sulfonace za použití vhodné směsi vzduch/oxid sírový je popsán v patentu US 3 427 342, autor Chemithon. Navíc se v kroku d) použije pro neutralizaci místo methoxidu sodného hydroxid sodný.

10

Příklad 3

15 Zlepšený systém alkylbenzensulfonátových povrchově aktivních látek připravovaný skeletální izomerizací lineárních olefinů

Krok a): Částečné snížení linearit olefinů

20 Připraví se směs mírně rozvětvených olefinů vedením směsi olefinů C_{11} , C_{12} a C_{13} v hmotnostním poměru 1:3:1 přes H-fericitový katalyzátor při 430 °C. V tomto kroku mohou být použity způsob a katalyzátor popsané v patentu US 5 510 306. Destilací se odstraní těkavé nečistoty s bodem varu nižším než 40 °C při 1,3 kPa.

25 Krok b): Alkylace aromatického uhlovodíku produktem získaným v kroku a

Do skleněné vložky autoklávu se nadávkuje 1 molární ekvivalent směsi mírně rozvětvených olefinů získané v kroku a), 20 molárních ekvivalentů benzenu a 20 hmotn.%, vztaženo ke hmotnosti směsi olefinů, tvarově-selektivního zeolitového katalyzátoru (kyselý mordenitový katalyzátor ZeocatTM FM-8/25H). Skleněná vložka se uzavře v kývavém autoklávu z nerezové oceli. Autokláv se dvakrát pro fouká dusíkem o tlaku 1,8 MPa a potom se natlakuje dusíkem o tlaku 7 MPa. Směs se za míchání zahřívá na 170 až 190 °C po dobu 14 až 15 hodin a potom se ochladí a vypustí. Filtrací reakční směsi se odstraní katalyzátor. Oddestiluje se benzen a těkavé nečistoty, benzen se recykluje. Získá se čirý bezbarvý nebo skoro bezbarvý kapalný produkt.

35

Krok c): Sulfonace produktu získaného v kroku b)

Produkt kroku b) se sulfonuje ekvivalentním množstvím kyseliny chlorsulfonové za použití methylenchloridu jako rozpouštědla. Methylenchlorid se potom oddestiluje.

40

Krok d): Neutralizace produktu získaného v kroku c)

Produkt získaný v kroku c) se neutralizuje roztokem methoxidu sodného v methanolu a methanol se odpaří za vzniku zlepšeného systému sodných solí alkylbenzensulfonátových povrchově aktivních látek.

45

Příklad 4

50 Zlepšený systém alkylbenzensulfonátových povrchově aktivních látek připravovaný skeletální izomerizací parafinu

Krok a i): Směs n-undekanu, n-dodekanu n-tridekanu s hmotnostním poměrem složek 1:3:1, se izomerizuje ve vodíkové atmosféře pomocí katalyzátoru Pt-SAPO-11 při teplotě 300 až 340 °C, tlaku 7 MPa, při hmotnostní hodinové objemové rychlosti v rozmezí 2 až 3 a při poměru

55

30 mol H_2 /mol uhlovodíku. Dosažená konverze je vyšší než 90 %. Podrobněji je tato izomerizace je popsána. J. Millerem v publikaci *Microporous Materials*, svazek 2., str. 439–449, (1994). V dalších příkladech může být výchozí směs lineárních parafinů shodná se směsí získávanou postupem LAB. Destilací se odstraní těkavé složky vroucí při teplotách do 40 °C při tlaku 1,3 kPa.

Krok a ii): Parafin použitý v kroku a i) může být dehydrogenován za použití běžných metod. Viz například US 5 012 021, z 30. dubna 1991 nebo US 3 562 797, z 9. února 1971. Vhodným dehydrogenačním katalyzátorem je kterýkoliv z katalyzátorů popsaných v US 3 274 287, US 3 315 007, US 3 715 008, US 3 745 112, US 4 430 517 a US 3 562 797. Při postupu podle tohoto příkladu, se provede dehydrogenace podle US 3 562 797. Katalyzátorem je zeolit A. Dehydrogenace se provádí v parní fázi v přítomnosti kyslíku (molární poměr parafin : kyslík = 1:1). Použitá teplota je v rozmezí 450– až 550 °C, poměr hmotnosti katalyzátoru v gramech k celkovému počtu mol nástřiku za hodinu je 3,9.

Krok b): Alkylace aromatického uhlovodíku produktem získaným v kroku a)

Do skleněné vložky autoklávu se nadávkuje 1 molární ekvivalent směsi získané v kroku a), 5 molárních ekvivalentů benzenu a 20 hmot.%, vztaženo ke hmotnosti směsi olefinů, tvarově-selektivního zeolitového katalyzátoru (kyselý mordenitový katalyzátor Zeocat™ FM-8/25H). Skleněná vložka se uzavře v kývavém autoklávu z nerezové oceli. Autokláv se dvakrát profouká dusíkem o tlaku 1,8 MPa a potom se natlakuje dusíkem o tlaku 7 MPa. Směs se za míchání zahřívá na 170 až 190 °C po dobu 14 až 15 hodin a potom se ochladí a vypustí z autoklávu. Filtrací se odstraní katalyzátor. Oddestilováním se odstraní benzen a všechny nezreagované parafiny. Získá čirý bezbarvý nebo skoro bezbarvý kapalný produkt.

Krok c): Sulfonace produktu získaného v kroku b)

Produkt získaný v kroku b) se sulfonuje směsí oxidu sírového a vzduchu bez použití rozpouštědel. Viz US 3 427 342. Molární poměr oxidu sírového k alkylbenzenu je 1,05:1 až 1,15:1. Reakční směs se ochlazuje a přebytečný oxid sírový se odděluje.

Krok d): Neutralizace produktu získaného v kroku c)

Produkt získaný v kroku c) se zneutralizuje mírným přebytkem hydroxidu sodného za vzniku zlepšeného systému alkylbenzensulfonátových povrchově aktivních látek.

Příklad 5

Zlepšený systém alkylbenzensulfonátových povrchově aktivních látek připravovaný ze směsi terciárních alkoholů získané Grignardovou reakcí

Směs 5-methyl-5-undekanolu, 6-methyl-6-dodekanolu a 7-methyl-7-tridekanolu se připraví následující Grignardovou reakcí: Směs 28 g 2-hexanonu, 28 g 2-heptanonu, 14 g 2-oktanonu a 100 g diethyletheru se z dávkovací nálevky za míchání přidává po kapkách po dobu 1,75 hodin do trojhrdlé varné baňky, opatřené zpětným chladičem a obsahující 350 ml 2,0 M roztoku hexylmagneziumbromidu v diethyletheru, poté se přidá dalších 100 ml diethyletheru. Po dokončení přidávání se reakční směs míchá ještě 1 hodinu při teplotě 20 °C. Získaná reakční směs se potom za míchání vlije do 600 g směsi ledu a vody. K této směsi se přidá 228,6 g 30% roztoku kyseliny sírové. Získané dvě kapalně fáze se převedou do dělicí nálevky. Vodná vrstva se odstraní a zbylá etherová vrstva se dvakrát vytřepe 600 ml vody. Etherová vrstva se potom podrobí destilaci za sníženého tlaku, čímž se získá 115,45 g požadované směsi alkoholů. 100 g této světle žluté směsi alkoholů se vlije do skleněné vložky autoklávu zároveň s 300 ml benzenu a 20 g tvarověselektivního zeolitového katalyzátoru (kyselý mordenitový katalyzátor

ZeocatTM FM-8/25H). Skleněná vložka se uzavře v kývavém autoklávu z nerezové oceli. Autokláv se dvakrát profouká dusíkem o tlaku 1,8 MPa a potom se natlakuje dusíkem o tlaku 7 MPa. Směs se za míchání zahřívá na 170 °C po dobu 14 až 15 hodin a potom se ochladí a vypustí z reaktoru. Filtrací se odstraní katalyzátor a směs se zkoncentruje oddestilováním ben-
 5 zenu, který se suší a recykluje. Získá se čirá bezbarvá nebo skoro bezbarvá směs rozvětvených olefinů.

50 g směsi mírně rozvětvených olefinů připravené shora popsanou dehydratací směsi alkoholů připravené Grignardovou reakcí se vlije do skleněné vložky autoklávu zároveň se 150 ml
 10 benzenem a 10 g tvarově-selektivního zeolitového katalyzátoru (kyselý mordenitový katalyzátor ZeocatTM FM-8/25H). Skleněná vložka se uzavře v kývavém autoklávu z nerezové oceli. Autokláv se dvakrát profouká dusíkem o tlaku 1,8 MPa a potom se natlakuje dusíkem o tlaku 7 MPa. Směs se za míchání zahřívá na 195 °C po dobu 14 až 15 hodin a potom se ochladí a vypustí z reaktoru. Filtrací se odstraní katalyzátor a směs se zkoncentruje oddestilováním
 15 benzenem, který se suší a recykluje. Získá se čirá bezbarvá nebo skoro bezbarvá kapalný produkt. Tento produkt se destiluje za sníženého tlaku (0,13 až 0,66 kPa) a odebírá se frakce vroucí v rozmezí 95 až 135 °C.

Tato frakce, tj. čirá bezbarvá nebo skoro bezbarvá kapalný produkt, se potom sulfonuje ekvimo-
 20 lárním množstvím SO₃, výsledný produkt se neutralizuje roztokem methoxidu sodného v methanolu a oddestilováním methanolu se získá zlepšený systém alkylbenzensulfonátových povrchově aktivních látek.

V následujícím seznamu jsou uvedeny význam zkratkou použitých pro různé složky přípravků
 25 popsaných v dalších příkladech.

	MLAS	sodná sůl alkylbenzensulfonátů tvořících systém povrchově aktivních látek systém podle příkladů 1 až 5
	LAS	sodná sůl lineárního alkyl benzen sulfonátu
30	MBASx	rozvětvený primární alkylsírán, průměrný celkový počet uhlíků -x) se střední délkou větví
	MBAExSz	rozvětvený primární ethoxy (průměrný celkový počet EO = x)alkylsírán (průměrný celkový počet uhlíků = z) se střední délkou větví
35	MBAEx	rozvětvený primární alkylethoxylát (průměrný celkový počet uhlíků - x) se střední délkou větví (průměrný počet EO = 8)
	C18 1,4 disulfát	2-oktadecyl-butan-1,4-disulfát
	endoláza	endoglinázový enzym s aktivitou 3000 CEVU/g vyráběný NOVO Industries A/S
40	MEA	monoethanolamin
	PG	propandiol
	EtOH	etanol
	NaOH	roztok sodík hydroxidu sodného
	NaTS	sodná sůl toluensulfonátu
45	kyselina citronová	bezvodá kyselina citronová
	CxyFA	mastná kyselina C _{1x} -C _{1y}
	CxyEz	rozvětvený primární alkohol C _{1x} -C _{1y} zkondenzovaný s průměrně z mol ethylenoxidu
	uhličitan	bezvodý uhličitan sodný s velikostí částic 200 až 900 μm

	citrát	sodná sůl dihydrátu citrátu sodného s aktivitou 86,4% a s velikostí částic 425 µm až 850 µm
	TFAA	C ₁₆ –C ₁₈ alkyl–N–methylglukamin
	LMFAA	C ₁₂ –C ₁₄ alkyl–N–methylglukam
5	APA	C ₈ –C ₁₀ amidopropyldimethylamin
	mastná kyselina (C12/14)	mastná kyselina C ₁₂ –C ₁₄
	mastná kyselina (TPK)	mastné kyseliny z palmového oleje zbavené nízkovroucích podílů
	Fatty Acid (RPS)	mastné kyseliny z řepkového oleje
10	borax	dekahydrát tetraboritanu sodného
	PAA	kyselina polyakrylová (m.h. = 4500)
	PEG	polyethylenglykol (m.h. = 4600)
	MES	methylester kyselinyalkylsulfonové
	SAS	sekundární alkylsulfát
15	NaPS	sodná sůl parafínsulfonátu
	CxyAS	sodná sůl C _{1x} –C _{1y} alkylsulfátu (nebo jiné uvedené soli)
	CxyEzS	sodná sůl C _{1x} –C _{1y} alkylsulfátu zkondenzovaného se z mol ethylenoxidu (nebo jiné uvedené soli)
20	CxyEz	C _{1x} –C _{1y} rozvětvený primární alkohol zkondenzovaný v průměru se z mol ethylenoxidu
	QAS	R ₂ N'(CH ₃) _x ((C ₂ H ₄ O) _y H) _z s R ₂ –C ₈ –C ₁₈ x+z=3, x=0 až 3, z=0 až 3, y=1 až 15.
	STPP	bezvodý trifosforečnan sodný
25	zeolit A	hydratovaný hlinitokřemičitan sodný obecného vzorce Na ₁₂ (AlO ₂ SiO ₂) ₁₂ ·27H ₂ O s velikostí primárních částic v rozmezí 0,1 až 10 µm
	NaSKS–6	krystalický vrstevnatý křemičitan obecného vzorce δ–Na ₂ Si ₂ O ₅
30	hydrogenuhlíčan	bezvodý hydrogenuhlíčan sodný s velikostí částic 400 µm až 1200 µm
	křemičitan	amorfni křemičitan sodný (SiO ₂ :Na ₂ O = 2,0)
	síran	bezvodý síran sodný
	PAE	ethoxylovaný tetrathylenpentamin
	PIE	ethoxylovaný polyethylenimin
35	PAEC	ethoxylovaný dihexylentetramethylamoniumtriamin
	MA/AA	kopolymer 1:4 kyselina maleinová/kyselina akrylová, s průměrnou molekulovou hmotností 70 000.
	MCC	sodná sůl karboxymethylcelulózy
40	proteáza	proteolytický enzym o aktivitě 4KNPU/g vyráběný firmou NOVO Industries A/S pod obchodním označením Savinase
	celuláza	celulytický enzym o aktivitě 1000 CEVU/g vyráběný firmou NOVO Industries A/S pod obchodním označením Carezyme

	amyláza	amylolytický enzym o aktivitě 60KNU/g vyráběný firmou NOVO Industries A/S pod obchodním označením Ter maryl 60T
5	lipáza	lipolytický enzym o aktivitě 100kLU/g vyráběný firmou NOVO Industries A/S pod obchodním označením Lipoláza
	PB1	bělicí prostředek na bázi monohydrátu peroxyboritanu sodného
	PB4	bělicí prostředek na bázi tetrahydrátu peroxyboritanu sodného
	peroxyuhličitan	peroxyuhličitan sodný $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$
	NaDCC	dichlorisokyanurát sodný
10	NOBS	nonanoyloxybenzensulfonát sodný
	TAED	tetraacetyلهthylendiamin
	DTPMP	diethylentriaminpentamethylenfosfonát, dodávaný firmou Mon-santo jako Dequest 2060
15	Fotobělidlo	bělicí prostředek na bázi sulfonovaného ftalocyaninu zinečnaté-ho, enkapsuovaný v dextrinovém rozpustném polymeru
	zjasňovač 1	disodná sůl 4,4'-bis(2-sulfostryl)bifenyly
	zjasňovač 2	disodná sůl 4,4'-bis(4-anilino-6-morfolino-1,3,5-triazin-2-yl)-amino)stilbenu-2:2' disulfonátu.
	HEDP	kyselina 1,1-hydroxyethandifosfonová
20	SRP 1	estery s koncovými sulfobenzoylovými skupinami s oxyethyle-novým and tereftaloylovým hlavním řetězcem
	SRP 2	sulfonovaný ethoxylovaný tereftalátový polymer
	SRP 3	ethoxylovaný tereftalátový polymer s methylovými koncovými skupinami
25	silikonový odpěňovač	příspěda omezující tvorbu pěny na bázi polydimethylsiloxanu s kopolymerem siloxan-oxyalkylen jako s dispergačním činidlem a s poměrem látky omezující tvorbu pěny k dispergačnímu činidlu 10:1 až 100:1.
	Isofol 16	obchodní název firmy Condea Guerbetovy alkoholy C_{16} (průměr)
30	CaC12	chlorid vápenatý
	MgC12	chlorid hořečnatý
	diamin	alkyldiamin, například 1,3-propandiamin, Dytek EP, Dytek A, kde Dytek obchodní značky firmy Dupont
	DTPA	kyselina diethylentriaminpentaoctová
35	dimethikon	směs 40 dílů pevného polydimethylsiloxanu SE-76, vyráběného firmou Genaral Electric Silicones Division a 60 dílů kapalného polydimethylsiloxanu
	další přísady	příspědy obsažené v malém množství jako barviva, parfémy, a/nebo plniva (například talek, NaCl, sírany)
40	Není-li uvedeno jinak jsou tyto složky bezvodé.	

45 Příklad 6

Podle tohoto vynálezu byly připraveny dále uvedené detergentové prací přípravky A až D, vhodné pro ruční praní tkanin:

	A	B	C	D
MLAS	18	22	18	22
STPP	20	40	22	28
uhličitan	15	8	20	15
křemičitany	15	10	15	10
proteáza	-	-	0,3	0,3
peroxyboritan	-	-	-	10
chlorid sodný	25	15	20	10
zjasňovač barev	0-0,3	0,2	0,2	0,2
voda a další přísady		zbytek do 100 %		

Příklad 7

5 Podle tohoto vynálezu byly připraveny dále uvedené detergentové prací přípravky E až H, vhodné pro ruční praní tkanin:

	E	F	G	H
MLAS	22	16	11	6
jakákoliv kombinace dále uvedených látek:	-	0-5	5-15	10-20
C45AS				
C4SE1S				
C4SE3S				
LAS				
MBAS16.5				
MBAE2S15.5				
QAS	0-5	0-1	0-5	0-3
jakákoliv kombinace dále uvedených látek:	0-2	0-4	0-2	0-2
C23E6.5				
C45E7				
STPP	5-45	5-45	5-45	5-45
PAA	0-2	0-2	0-2	0-2
CMC	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5
proteáza	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5
celuláza	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3
amyláza	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5
SRP 1, 2 nebo 3	0-0,5	0,4	0-0,5	0-0,5
zjasňovadlo 1 nebo 2, parfém	0-0,3	0-0,2	0-0,3	0-0,2
fotobělidlo	0-0,1	0-0,1	0-0,1	0-0,1
uhličitan	15	10	20	15
křemičitan	7	15	10	8
síran	5	5	5	5
voda a další přísady		zbytek do 100 %		

Příklad 8

Podle tohoto vynálezu byly připraveny dále uvedené detergentové prací přípravky I až L, vhodné pro ruční praní tkanin:

	I	J	K	L
MLAS	18	25	15	18
QAS	0,6	0-1	0,5	0,6
C23E6,5 a/nebo C45E	1,2	1,5	1,2	1,0
C25E3S	1,0	-	1,5	-
STPP	25	40	22	25
NOBS nebo TAED	1,9	1,2	0,7	0-0,8
PBI	2,3	2,4	1,5	0,7-1,7
DTPA nebo DTPMP	0,9	0,5	0,5	0,3
PAA	1,0	0,8	0,5	-
CMC	0,5	1,0	0,4	-
proteáza	0,3	0,5	0,7	0,5
celuláza	0,1	0,1	0,05	0,08
amyláza	0,5	-	0,7	-
SRP 1,2 nebo 3	0,2	0,2	0,2	-
polymerní disperg. Činidlo	-	0,5	0,4	-
zjasňovač 1 nebo 2	0,3	0,2	0,2	0,2
fotobělidlo	0,005	0,005	0,002	-
uhličitan	13	15	5	10
křemičitan	7	5	6	7
voda a další přísady	zbytek do 100%			

Příklad 9

Podle tohoto vynálezu byly připraveny dále uvedené detergentové prací přípravky A až E, vhodné pro praní tkanin:

	A	B	C	D	E
MLAS	22	16,5	11	1-5,5	10-25
Jakákoliv kombinace dále uvedených látek:	-	1-5,5	11	16,5	0-5
C45 AS					
C4SEIS					
LAS					
C16 SAS					
C14-17 NaPS					
C14-18 MES					
MBAS 16,5					
MBAE2S 15,5					
QAS	0-2	0-2	0-2	0-2	0-4
C23E6.5 nebo C45E7	1,5	1,5	1,5	1,5	0-4
zeolit A	27,8	27,8	27,8	27,8	20-30
PAA	2,3	2,3	2,3	2,3	0-5
uhličitan	27,3	27,3	27,3	27,3	20-30
křemičitan	0,6	0,6	0,6	0,6	0-2
PB1	1,0	1,0	1,0	1,0	0-3
proteáza	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5
celuláza	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,5
amyláza	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-1
SRP 1	0,4	0,4	0,4	0,4	0-1
zjasňovač 1 nebo 2	0,2	0,2	0,2	0,2	0-0,3
PEG	1,6	1,6	1,6	1,6	0-2
síran	5,5	5,5	5,5	5,5	0-6
silikonový odpěňovač	0,42	0,42	0,42	0,42	0-0,5
voda a další přísady	zbytek do 100 %				

Příklad 10

Podle tohoto vynálezu byly připraveny dále uvedené detergentové prací přípravky F až K, vhodné pro praní tkanin:

	F	G	H	I	J	K
MLAS	32	24	16	8	4	1-35
jakákoliv kombinace dále: uvedených látek:	-	8	16	24	28	0-35
C45 AS						
C4SEIS						
IAS						
C16 SAS						
C14-17 NaPS						
C14-18 MES						
MBAS 16,5						
MBAE1.SSIS.S						
C23R6.5 nebo C45E7	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	0-6
QAS	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0-4
Zeolit A	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	0-20
PAA nebo MA/AA	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	0-10
uhlíčitan	18,4	18,4	18,4	18,4	18,4	5-25
křemičitan	11,3	11,3	11,3	11,3	11,3	5-25
PBI	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	1-6
NOES	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	0-6
proteáza	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0-1,3
amyláza	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5
celuláza	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3
SRP 1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0-1
Zjasňovač 1 nebo 2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0-0,5
PEG	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0-0,5
síran	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	0-10
silikonový odpěňovač	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0-0,5
voda a další přísady			zbytek do 100 %			

Příklad 11

Podle tohoto vynálezu byly připraveny dále uvedené kapalně detergentové prací přípravky až P, vhodné pro praní tkanin:

	L	M	A	O	P
MIAS	1-7	7-12	12-17	17-22	1-35
jakákoliv kombinace dále uvedených látek:	15-21	10-15	5-10	0-5	0-25
C25 AExS*Na (x=1,8-2,5)					
MBAE1.8S15.5					
MBAS15.5					
C25 AS(lineární, 2-alkyl)					
C14-17 NaPS					
C12-16 SAS					
C18 1,4-disulfát					
LAS					
C12-16 MES					
LMFAA	0-3,5	0-3,5	0-3,5	0-3,5	0-8
C23E9 nebo C23E6.5	0-2	0-2	0-2	0-2	0-8
APA	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-2
kyselina citronová	5	5	5	5	0-8
mastná kyselina (TPK nebo C12/14)	2-7,5	2-7,5	2-7,5	2-7,5	0-14
mastná kyselina (RPS)	0-3,1	0-3,1	0-3,1	0-3,1	0-3,1
EtOH	4	4	4	4	0-8
PG	6	6	6	6	0-10
MEA	1	1	1	1	0-3
NaOH	3	3	3	3	0-7
NaTS	2,3	2,3	2,3	2,3	0-4
mravenčan sodný	0,1	0,1	0,1	0,1	0-1
borax	2,5	2,5	2,5	2,5	0-5
proteáza	0,9	0,9	0,9	0,9	0-1,3
lipáza	0,06	0,06	0,06	0,06	0-0,3
amyláza	0,15	0,15	0,15	0,15	0-0,4
celuláza	0,05	0,05	0,05	0,05	0-0,2
PAE	0-0,6	0-0,6	0-0,6	0-0,6	0-2,5
PIE	1,2	1,2	1,2	1,2	0-2,5
PAEC	0-0,4	0-0,4	0-0,4	0-0,4	0-2
SRP 2	0,2	0,2	0,2	0,2	0-0,5
zjasňovač 1 nebo 2	0,15	0,15	0,15	0,15	0-0,5
silikonový odpěňovač	0,12	0,12	0,12	0,12	0-0,3
aerosil	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0-0,003
parfém	0,3	0,3	0,3	0,3	0-0,6

Příklad 11 – pokračování

	L	M	A	O	P
barvivo	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013	0-0,003
voda a další přísady	zbytek do 100%				
pH produktu (10% v dest. H ₂ O)	7,5-8,5	7,5-8,5	7,5-8,5	7,5-8,5	
6-9,5					

Příklad 12

5

Je uvedeno složení nevodného kapalného detergentového pracího přípravku vhodného pro praní tkanin:

	typické složení (hmotn. %)	rozsah koncentrací složek (hmotn. %)
Kapalné látky		
MLAS	15	1-35
LAS	12	0-35
C24E5	14	10-20
hexylenglykol	27	20-30
parfém	0,4	0-1
Pevné látky		
proteáza	0,4	0-1
bezvodý citrát sodný	4	3-6
PBI	3,5	2-7
NOBS	8	2-12
uhličitan	14	5-20
DTPA	1	0-1,5
zjasňovač 1 2	0,4	0-0,6
odpěňovací přísada	0,1	0-0,3
další přísady	zbytek do 100%	

10 Výsledný přípravek je stálý bezvodý vysoce účinný kapalný přípravek pro praní tkanin, který má vynikající schopnost odstraňovat skvrny a nečistoty při jeho použití pro běžné praní tkanin.

Příklad 13

Je uvedeno složení kapalného přípravku na mytí nádobí:

	typické složení (hmot. %)	rozsah koncentrací složek (hmot. %)
MLAS	15	0,1-25
C23AS, amonná sůl	5	0-35
C24E1S	5	0-35
Cocomide MEA	2,5	0-10
LMFAA	0,5	0-10
aminoxid na bázi mastných kyselin kokosového oleje	2,6	1-5
Betaine/Tetronic 704 ^{**}	0,87/0,10	0-2/0-0,5
C9,11E9	5	2-10
NH ₃ xylensulfonát	4	1-6
EtOH	4	0-7
amoniumcitrát	0,1	0-1
MgCl ₂	3,3	0-4
CaCl ₂	2,5	0-4
Diamin	2	0-8
amoniumsulfát	0,08	0-4
peroxid vodíku	200 ppm	10-300 ppm
parfém	0,18	0-0,5
proteáza Maxatase [®]	0,50	0-1,0
voda a další přísady	zbytek do 100%	

^{**}Cocoalkyl betaine.

Příklad 14

Je uvedeno složení šamponů na vlasy NN až RR podle tohoto vynálezu

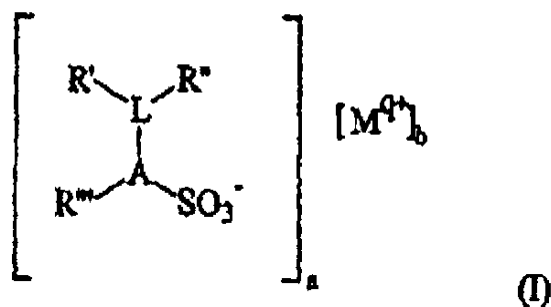
	NN	OO	PP	QQ	RR
C24E2S, amonná sůl	5	3	2	10	8
C24AS, amonná sůl	5	5	4	5	8
MIAS	0,6	1	4	5	7
Cocamide MEA	0	0,68	0,68	0,8	-
PEG, mol. hmotnost 14 000	0,1	0,35	0,5	0,1	-
amidopropylbetain na bázi kyselin kokosového oleje	2,5	2,5	-	-	1,5
cetylalkohol	0,42	0,42	0,42	0,5	0,5
stearylalkohol	0,18	0,18	0,18	0,2	0,18
ethylendistearát	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
dimethikon	1,75	1,75	1,75	1,75	2,0
parfém	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
voda a další přísady	zbytek do 100%				

5

PATENTOVÉ NÁROKY

10

1. Systém alkylarylsulfonátových povrchově aktivních látek, vyznačující se tím, že obsahuje alespoň dvě alkylarylsulfonátové povrchově aktivní látky obecného vzorce:



kde L je necyklický alifatický uhlovodíkový zbytek s 6 až 18 atomy uhlíku;

15

M je kation nebo směs kationtů a q je náboj těchto kationtů;

a, b jsou čísla zvolená tak, že alkylarylsulfonátová povrchově aktivní látka je elektroneutrální;

20

skupina R' je zvolena z H a alkylů C₁ až C₃;

skupina R'' je zvolena z H a alkylů C₁ až C₃;

skupina R''' je zvolena z H a alkylů C₁ až C₃;

skupiny R' a R'' jsou vázány na skupinu L v polohách, které nejsou koncovými polohami skupiny L, a alespoň jedna ze skupin R' a R'' je alkyl C₁ až C₃; a

5 A je aryl;

příčemž:

10 alkylarylsulfonátový systém povrchově aktivních látek obsahuje alespoň dva izomery lišící se polohou substituentů R', R'' a A vzhledem k L;

v alespoň 60 % alkylarylsulfonátového systému povrchově aktivních látek je skupina A vázána na skupinu L v poloze, která je vybrána z poloh α- nebo β- ke kterémukoliv ze dvou koncových atomů uhlíku skupiny L; a

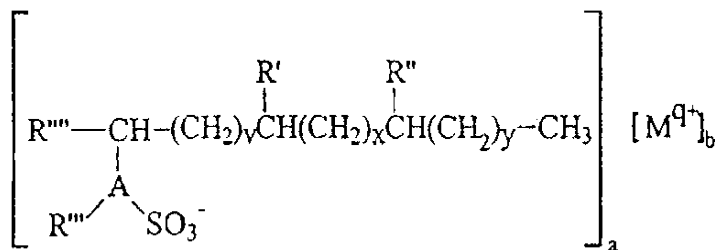
15 příčemž dále má alkylarylsulfonátový systém povrchově aktivních látek alespoň jednu z dále uvedených vlastností:

20 alkylarylsulfonátový systém povrchově aktivních látek má hmotnostní poměr nekvarterních ke kvartérním atomům uhlíku ve skupině L alespoň 5:1, jsou-li přítomny kvartérní atomy uhlíku, nebo

stupeň biodegradace, měřený modifikovaným testem SCAS, je vyšší než stupeň biodegradace tetrapropylenbenzensulfonátu.

25

2. Systém podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že alkylarylsulfonátové povrchově aktivní látky mají obecný vzorec



30 kde významy symbolů R', R'', R''', A, M, q, a, b jsou definovány v nároku 1; R''' je vybrán z H nebo alkylu C₁ až C₄; v je celé číslo 0 až 10, x je celé číslo 0 až 10, y je celé číslo 0 až 10; za předpokladu, že celkový počet uhlíkových atomů vázaných na A je nižší než 20; příčemž je-li skupinou R''' methyl, je součet v + x + y alespoň 1; a je-li skupinou R''' vodík, je součet v + x + y alespoň 2.

35 3. Systém podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že obsahuje 15 až 100 % systému alkylarylsulfonátových povrchově aktivních látek a zahrnuje alespoň dva homology a alespoň dva izomery alespoň jednoho z těchto homologů.

40 4. Systém podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že A je benzen.

5. Systém podle kteréhokoliv z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že jednou ze skupin R' a R'' je methyl.

45 6. Systém podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že v alespoň 80 % systému alkylarylsulfonátových povrchově aktivních látek je skupina A vázána na skupinu L.

v poloze, která je vybrána z poloh α - nebo β - vzhledem ke dvěma koncovým atomům uhlíku skupiny L.

5 7. Systém podle kteréhokoliv z nároků 1 až 6, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že jeho stupeň biodegradace, měřený modifikovaným testem SCAS, je alespoň 70 %.

8. Čistící přípravek, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že zahrnuje

10 0,01 až 99,99 hmotn.% systému alkylarylsulfonátových povrchově aktivních látek podle kteréhokoliv z nároků 1 až 7; a

0,0001 až 99,99 hmotn.% čisticího aditiva.

15 9. Čistící přípravek podle nároku 8, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že čisticí aditiv je vybrán ze skupiny sestávající z:

- a) plniv,
- b) enzymů s čisticími účinky,
- 20 c) systémů bělicích prostředků,
- d) povrchově aktivních látek jiných než je uvedený systém alkylarylsulfonátových povrchově aktivních látek;
- 25 e) alespoň částečně vodorozpustného nebo ve vodě dispergovatelného polymeru; a
- f) směsi uvedených látek.

30 10. Čistící přípravek podle kteréhokoliv z nároků 8 a 9, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že systém alkylarylsulfonátových povrchově aktivních látek má formu kapaliny, prášku, aglomerátu, tablet, gelu nebo granulí.

35

Konec dokumentu