



(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

218 571 B

- (21) A bejelentés ügyszám: P 95 03864
(22) A bejelentés napja: 1994. 07. 13.
(30) Elsőbbségi adatok:
93870141.4 1993. 07. 14. EP
9404555.9 1994. 06. 23. EP
94304781.1 1994. 06. 30. EP
(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/US 94/07833
(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 95/02681

(51) Int. Cl.⁷

C 11 D 17/00
C 11 D 17/04

- (40) A közzététel napja: 1996. 06. 28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 2000. 10. 30.

(72) Feltaláló:

Cook, Thomas Edward, Newcastle upon Tyne,
Tyne and Wear (GB)

(73) Szabadalmaz:

The Procter and Gamble Co., Cincinnati,
Ohio (US)

(74) Képviseelő:

dr. Láng Tivadarné, S. B. G. & K. Budapesti
Nemzetközi Szabadalmi Iroda, Budapest

(54)

Mosószerkészítmény-csomagolórendszer kombináció

KIVONAT

A találmány szerinti kombinációban a mosószerkészítmény legalább egy nedvességérzékeny összetevőt tartalmaz az alábbiak közül:

- polihidroxi-zsír-savamid nemionos felületaktív anyagok;
- fehérítőaktivátorok, amelyek alkanoil-oxi-benzoil-szulfonátok, amidoszármazékok, benzoxazinszármazékok, kvaterner helyettesített vegyületek vagy ezek elegyei lehetnek;
- polimerek, amelyek poliamin-N-oxidok, N-vinil-pirrolidon és N-vinil-imidazol kopolimerek, poli(vinil-oxazolidon)-ok és poli(vinil-imidazolin)-ok, poliaszpartát, poliglutamát, maleinsav/akrilsav/vinil-alkohol

terpolimerek, szulfonált polietoxi/propoxi záró fedőcsoportos észter oligomerek vagy ezek elegyei lehetnek;

- peroxidáz enzimek;
- amiláz enzimek;
- etilén-diamin-borostyánkősav kelátképző szerek;
- parfümkapszulák; vagy
- ezek elegyei;

ahol a készítmény egyensúlyi relatív nedvességtartalma 35 °C-on 30% alatt van, és a csomagolórendszer egy műanyag fóliából vagy műanyag/papír laminátumból készült, összehajtható, lezárt, újratöltő zsákból áll, melynek nedvesgőz-átviteli sebessége 1–15 g/m²/nap.

A találmány kiválasztott nedvességérzékeny adalékanyagokat magában foglaló mosószerkészítményt tartalmazó csomagolórendszer-kombinációra vonatkozik, amely a fenti kiválasztott adalékanyagok számára a nedvességgel szemben optimális védelmet nyújt.

A nedvesség mosószerkészítményekben alkalmazott adalékanyagokra tárolás közben, elsősorban hosszú idejű tárolás közben kifejtett kölcsönhatása a mosószergyártók által régóta ismert probléma. Ez a kölcsönhatás egyrészt a víz és bizonyos adalékanyagok között jön létre, és ezek bomlását és/vagy hatáscsökkenését eredményezi, másrészt a nedvességérzékeny adalékanyagok bomlástermékei és az egyéb adalékanyagok között lép fel, és ugyancsak bomlást és/vagy hatáscsökkenést eredményez. Számos olyan eljárást javasoltak már, amelyekben a késztermék nedvesség elleni védelmére speciális adalékanyagokat alkalmaznak vagy a már alkalmazott adalékanyagokat módosítják.

Viszonylag kevés figyelmet fordítanak azonban a fenti problémával kapcsolatban a mosószerkészítményeket tartalmazó csomagolórendszerekre.

A találmány azon a felismerésen alapul, hogy bizonyos speciális csomagolórendszer alkalmazásával és a készítmény nedvességtartalmának gondos szabályozásával nagyon sok, a leírásban ismertetésre kerülő, különösen nedvességérzékeny adalékanyag tárolási stabilitási problémája megoldható.

A találmány a fentieknek megfelelően olyan szabályozott nedvességtartalmú, kiválasztott nedvességérzékeny adalékanyagokat magában foglaló mosószerkészítményt tartalmazó csomagolórendszer-kombinációra vonatkozik, amelyben a csomagolórendszer meghatározott nedvesgőz-átviteli sebességgel (Moisture Vapur Transfer Rate=MVTR) jellemezhető.

A találmány részletes ismertetése:

A mosószerkészítmény

A leírásban alkalmazott „mosószerkészítmény” kifejezésen mosószerkeket, automatikus mosogatógépekben alkalmazható mosogatószerkeket, valamint mosószeradalék-készítményeket értünk.

A találmány szerinti készítmények jellemzője, hogy egyensúlyi relatív nedvességtartalmuk 35 °C-on 30% alatt van.

A találmány szerinti készítmények egyensúlyi relatív nedvességtartalmát a következőképpen mérjük: egy víz-átnemesztő anyagból előállított és zárófedéllel ellátott, 1 literes tartályba 300 g terméket adunk. A fedélen egy olyan, lezárható nyílást alakítunk ki, amelyen keresztül a tartály belsejébe mintavevőt vezetünk be. A tartályt a hőmérséklet kiegyenlítődéig tartalmával együtt 35 °C-on tartjuk 24 órán át. A termék feletti tér vízgőznyomásának mérésére egy szilárdanyag-higrométert (Testoterm Ltd., Old Fluor Mill, Queen Street, Emsworth, Hampshire, Anglia gyártmányú, Hygrotest 6100 kereskedelmi nevű készülék) alkalmazunk. Mialatt a tartályt 35 °C-on tartjuk, a mintavevőt a fedőnyíláson át bevezetjük, és 10 perc elteltével, a gőznyomás kiegyenlítésekor – amelyet két egymás utáni mérés változatlan eredménye mutat – mérjük a vízgőznyomást. A készüléken közvetlenül az egyensúlyi vízgőznyomás-értékek olvashatók le.

A találmány szerinti készítményeket különböző eljárásokkal állíthatjuk elő úgy, hogy a relatív nedvességtartalom kritikus értéke 35 °C-on legfeljebb 30% legyen.

5 Például mosószerkészítmények bizonyos, belső nedvességet tartalmazó komponenseit, például a felületaktív anyag agglomerátumokat vagy a szóró szárítással előállított komponenseket a keverés előtt megszárazhatjuk vagy tovább száríthatjuk; a felületaktív anyag előállításához szárított zeolitot is alkalmazhatunk; ezeket a szórva szárított komponensekhez száraz adalékanyagként adjuk hozzá vagy a hozzáadást az utolsó porító lépésben végezzük.

A végtermék szárítására alkalmazható egyéb eljárásokat ismertetnek a DE 40 31 910 közzétételi iratban is.

Némely esetben úgy is eljárhatunk, hogy az egyensúlyi relatív nedvességtartalom 35 °C-on 25% alatt legyen.

A kiválasztott nedvességérzékeny adalékanyagok ismertetése:

1. Polihidroxi-zsír-savamidok

A polihidroxi-zsír-savamidok előállítását egy zsír-sav-észter és egy N-alkil-polihidroxi-amin reagáltatásával végezhetjük. A találmány céljaira alkalmas előnyös amin egy $\text{NH}(\text{R}_1)\text{-CH}_2\text{-(CHOH)}_4\text{-CH}_2\text{OH}$ általános képletű vegyület, és az előnyös észter egy 12–20 szénatomos zsír-sav-metil-észter. A legelőnyösebb az N-metil-glükamin és 12–20 szénatomos zsír-sav-metil-észter reakcióterméke.

30 A polihidroxi-zsír-savamidok előállítására használt eljárást a WO 92/6073 számú közzétételi iratban ismertetik. A leírásban ismertetett eljárásban a polihidroxi-zsír-savamidok előállítását oldószer jelenlétében végzik. A találmány céljaira nagyon előnyös az N-metil-glükamin és a 12–20 szénatomos metil-észter reagáltatásával előállított termék. Azt is állítják, hogy a granulált mosószerkészítmény előállítását kényelmesen valamilyen alkoxilezett oldószerben, elsősorban etoxilezett (EO 3–8) 12–14 szénatomos alkoholokban célszerű végzni. Ezzel az eljárással közvetlenül a találmány céljaira előnyösen alkalmazható nemionos felületaktív anyagrendszerek, például N-metil-glükamint és molekulánként átlagban 3 etoxilátcsoportot tartalmazó, 12–14 szénatomos alkoholokat tartalmazó ilyen rendszerek állíthatók elő.

45 A WO 92/6160 számú közzétételi iratban nemionos felületaktív rendszereket és az ezek alkalmazásával előállított granulált mosószerkészítményeket ismertetnek. A leírásban ismertetett granulált mosószerkészítményt egy Eirich RVO1 keverőben, 10 tömeg% N-metil-glükamin és 10 tömeg% nemionos felületaktív anyag alkalmazásával, finom diszpergáltatással állítják elő.

50 Mindkét közzétételi iratban olyan nemionos felületaktív anyagrendszert, valamint ezek előállítására alkalmas eljárást ismertetnek, amelyek a találmány céljaira megfelelően használhatók.

55 A találmány szerinti készítmények polihidroxi-zsír-savamid-tartalma a készítmény tömegére számolva 0–40 tömeg%, előnyösen 1–30 tömeg% és még előnyösebben 1–20 tömeg%.

2. Kolin-észterek

Az előnyös kolin-észter-származékok olyan I általános képletű vegyületek, amelyekben

- R¹ jelentése 5–30 szénatomos egyenes vagy elágazó láncú alkil- vagy alkenilcsoport; és
 X jelentése egy anion, mely a vegyületet legalább vízben diszpergálhatóvá teszi, és lehet halogénatom, metil-szulfát-, szulfát- és nitrátcsoport, előnyösen metil-szulfát vagy klór-, bróm- vagy jódatom; valamint a fenti vegyületek olyan származékai, amelyekben az észtercsoportot egy amidcsoporttal helyettesítjük.

Az ilyen típusú kationos felületaktív anyagok közül különösen előnyösek a sztearoil-kolin-észter-kvaterner ammónium-halogenidek (R¹ jelentése 17 szénatomos alkilcsoport), palmitoil-kolin-észter-kvaterner ammónium-halogenidek (R¹ jelentése 15 szénatomos alkilcsoport), mirisztoil-kolin-észter-kvaterner ammónium-halogenidek (R¹ jelentése 13 szénatomos alkilcsoport), lauroil-kolin-észter-ammónium-halogenidek (R¹ jelentése 11 szénatomos alkilcsoport), valamint kókusz- és raggyú-kolin-észter-kvaterner ammónium-halogenidek (R¹ jelentése 15–17 szénatomos, illetve 19–13 szénatomos alkilcsoport).

A kolin-észter-vegyületek közül előnyös további kationos komponensek az olyan II vagy III általános képletű vegyületek, amelyekben a p értéke 0–20.

A fentiekben ismertetett kolinszármazék kationos felületaktív anyagokat egy, kivánt lánchosszúságú zsírsav és dimetil-amino-etanol savkatalizátor jelenlétében megvalósított közvetlen észterező reakciójával állítjuk elő. A reakcióterméket ezután valamilyen metil-halogeniddel kvaternizálva előállítjuk a kivánt kationos anyagot.

A kolinszármazék kationos felületaktív anyagokat úgy is előállíthatjuk, hogy a kivánt lánchosszúságú hosszú szénláncú zsírsavat savkatalizátor jelenlétében 2-halogén-etanollal reagáltatjuk. A reakcióterméket ezután kvaternizáljuk. Az így képződött trimetil-amin a kivánt kationos komponens.

A találmány céljaira jól alkalmazható egyéb kolin-észter-származékok közé tartoznak még az olyan IV, V, VI, VII, VIII, IX, X és XI általános képletű vegyületek is, amelyekben

t értéke 0 vagy 1;

y értéke 1–20; és

R¹ és X jelentése azonos a fentiekben meghatározottakkal.

A találmány szerinti készítmények kolin-észter-tartalma 0–50 tömeg%, előnyösen 1–30 tömeg% és még előnyösebben 1–20 tömeg%.

Fehéritőaktivátorok

A találmány szerinti készítményekben jól alkalmazható fehéritőaktivátorok a következő anyagok vagy elegyeik lehetnek:

Alkanoil-oxi-benzolszulfonátok

A találmány szerinti készítményekben jól alkalmazható alkanoil-oxi-benzolszulfonátok lehetnek olyan XII általános képletű vegyületek, amelyekben az R¹-C(O)-csoport 8–12 szénatomos, előnyösen 8–11 szénatomos; és

M jelentése egy megfelelő kation, például egy alkálifém-, ammónium- vagy helyettesített ammóniumkation, amelyek közül a legelőnyösebb a nátrium- és káliumkation.

- 5 A nagyon előnyös alkanoil-oxi-benzolszulfonátok közé tartoznak a következő vegyületek: nonanoil-oxi-benzolszulfonát, 3,5,5-trimetil-hexanoil-oxi-benzolszulfonát, 2-etil-hexanoil-oxi-benzolszulfonát, oktanoil-oxi-benzolszulfonát, dekanoil-oxi-benzolszulfonát, dodekanoil-oxi-benzolszulfonát és ezek elegyei.

Amidoszármazék fehéritőaktivátorok

- 10 A találmány szerinti készítményekben jól alkalmazható amidoszármazék fehéritőaktivátorok lehetnek olyan XIII, XIV általános képletű vegyületek vagy ezek elegyei, amelyekben az

R¹ jelentése 1–14 szénatomos alkil-, aril- vagy alkarilcsoport;

R² jelentése 1–14 szénatomos alkilén-, arilén- vagy alkarilén-csoport;

- 20 R⁵ jelentése hidrogénatom vagy 1–10 szénatomos alkil-, aril- vagy alkarilcsoport; és

L jelentése lényegében bármilyen lehasadó csoport.

A lehasadó csoport bármilyen olyan csoport lehet, amely a perhidroxidánion fehéritőaktivátorra kifejett nukleofil támadása hatására lehasad a fehéritőaktivátorról. Ez a perhidrolízis reakció a peroxikarbonsav képződésekor jön létre. A megfelelő lehasadó csoportnak általában egy elektronvonzó hatást kell elvieselnie, és emellett olyan stabil csoportnak kell lennie, hogy a háttérreakció sebessége elhanyagolható legyen. Ez a perhidroxidánion nukleofil támadását segíti elő.

- 35 Az L csoportnak egy optimális időtartamon belül (például egy mosási ciklusban) előforduló reakcióban megfelelően reakcióképesnek kell lennie. Azonban, ha az L túlságosan reakcióképes, az aktivátort a fehéritőkészítményben nehezen lehet stabilizálni. Ezek a jellemzők általában hasonlóak a lehasadó csoport konjugát savjának pKa-jával, azonban ez alól kivételek is vannak.
- 40 Általában azok a lehasadó csoportok mutatják a fenti tulajdonságokat, amelyek konjugát savjának pKa-értéke 4–13, előnyösen 6–11 és a legelőnyösebben 8–11.

- 45 A fentiekben ismertetett általános képletű fehéritőaktivátorok közül előnyösek az olyan vegyületek, amelyekben L jelentése a, b vagy c általános képletű csoport – a képletekben

R³ jelentése 1–8 szénatomos alkilcsoport; és

- 50 Y jelentése –SO₃[⊖]M[⊕] vagy –CO₂[⊖]M[⊕] általános képletű csoport, ahol M[⊕] jelentése alkálifém-, ammónium- vagy helyettesített ammóniumkation, amelyek közül a legelőnyösebb a nátrium- és káliumkation.

- 55 A fentiekben ismertetett általános képletű fehéritőaktivátorok közül előnyösek a következő vegyületek: (6-oktánamido-kaproil)-oxi-benzolszulfonát, (6-nonánamido-kaproil)-oxi-benzolszulfonát, (6-dekánamido-kaproil)-oxi-benzolszulfonát és ezek elegyei, amint azt a 4 634 551 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertetik.
- 60

Benzoxazin típusú aktivátorok

Ilyen anyag például a 4 966 723 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertetett nagyon előnyös XV képletű benzoxazin.

Acil-laktám aktivátorok

Ilyen vegyületek elsősorban az olyan XVI és XVII általános képletű acil-kaprolaktám- és acil-valerolaktám-vegyületek, amelyekben R⁶ jelentése hidrogénatom vagy 1–12 szénatomos alkil-, aril-, alkoxi-aril- vagy alkarilcsoport vagy 6–18 szénatomos helyettesített fenilcsoport. (Lásd például a 08/064 562 és 08/082 270 számú amerikai egyesült államokbeli függő bejelentéseket, amelyekben helyettesített benzoil-laktám-vegyületeket ismertetnek.) Nagyon előnyös laktám aktivátorok a következő vegyületek: benzoil-kaprolaktám, oktanoil-kaprolaktám, 3,5,5-trimetil-hexanoil-kaprolaktám, nonanoil-kaprolaktám, dekanoil-kaprolaktám, undecenoil-kaprolaktám, benzoil-valerolaktám, oktanoil-valerolaktám, dekanoil-valerolaktám, undecenoil-valerolaktám, nonanoil-valerolaktám, 3,5,5-trimetil-hexanoil-valerolaktám és ezek elegyei. Lásd még a 4 545 784 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertetett acil-kaprolaktám-vegyületeket, köztük a nátrium-perborátra adszorbeált benzoil-kaprolaktámot is.

Kvaternerhelyettesített fehérítőaktivátorok

(Quaternary Substituted Bleach Activators=QSBA)

A leírásban ismertetett QSBA-k tipikusan olyan $E-[Z]_n-C(O)-L$ általános képletű vegyületek, amelyekben E jelölése a „fej” csoport; Z jelölése a „jelölő” csoport (n értéke 0 vagy 1, azaz ez a csoport adott esetben hiányzik, de jelenléte általában előnyös); és L jelölése a „lehasadó csoport”. Ezek a vegyületek általában legalább egy kvaternerhelyettesített nitrogéncsoportot tartalmaznak, amelyek az E, Z vagy L csoport részét képezik. Még előnyösebben egy egyedül álló, kvaterner nitrogénatom van jelen, amely az E vagy Z csoportban van. Az L általában olyan lehasadó csoport, amely esetén a megfelelő karbonsav (HL) pKa-tartománya a QSBA hidrofilitásától függően általában 50–30, még előnyösebben 10–20. A lehasadó csoport pKa-jának további ismertetését lásd a 4 283 301 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban.

A találmány szerinti készítményben előnyös QSBA egyrészt vízoldható, másrészt meghatározott mértékben felületaktív micellákká, elsősorban nemionos felületaktív micellákká osztódik.

A 4 539 130 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban lehasadó csoportokat és a QSBA-ban jelen lévő kvaterner csoportok szolubilizáló hajlamait ismertetik. Ebben a leírásban olyan QSBA-kat is ismertetnek, amelyekben a kvaterner csoport a lehasadó csoportban van.

A 1 382 594 számú brit szabadalmi leírásban egy olyan QSBA vegyületcsoportot ismertetnek, amely a találmány céljaira megfelel. Ezekben a vegyületekben a Z jelentése egy polimetilén- vagy oligometilén-csoport, a jelzőcsoport egy alifás csoport, és a kvaterner csoport az E csoport. A 4 818 426 számú brit szabadalmi leírásban egy másik, olyan QSBA vegyületcsoportot ismer-

tetnek, amely a találmány céljaira megfelel. Ezek a vegyületek olyan kvaterner ammónium-karbonát-észterek, amelyekben a fenti általános képletű vegyület szerinti Z csoport az E csoporton keresztül egy szénatomhoz, de egy kapcsoló oxigénatomon keresztül a karbonilcsoporthoz is kapcsolódik. Ezért ezek a vegyületek kvaterner ammónium-karbonát-észterek. Olyan homológ vegyületek is ismertek, amelyekben a Z-ből hiányzik az oxigénatom; a találmány céljaira ezek is jól alkalmazhatók. Lásd például az 5 093 406 és 4 904 406 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokat.

További QSBA-kat ismertetnek még az 552 812 A1 és az 540 090 A2 számú európai szabadalmi leírásokban is.

Különösen előnyös QSBA-vegyületek a kaprolaktám és valerolaktám lehasadó csoportokat tartalmazó vegyületek.

A találmány céljaira előnyösen alkalmazható QSBA-k előállítását az [A] reakcióegyenlet szerint végezhetjük.

Az előállítási eljárás részletesebb ismertetése:

N-[4-(Trietil-ammónio-metil)-benzoil]-kaprolaktám-kloridsó előállítása

25 *4-(Klór-metil)-benzoil-klorid előállítása*

Egy adagolótölcsérrel, gázbevezető nyílással és mágneses keverővel ellátott gömblombikba argonatmoszférában 0,5 mol 4-(klór-metil)-benzoesavat, toluolt (1,0 mol sav/350 ml) és forrkövet adunk. A lombikba az adagolótölcséren keresztül 1 mol szulfinil-kloridot csepegtetünk. Az adagolótölcsért ezután visszafolyató hűtővel cseréljük ki, és a reakcióelegyet argonatmoszférában, a toluol visszafolyatási hőmérsékletén melegítjük 4 órán át. A reakcióelegyet szobahőmérsékletre hűtjük. Ezután az oldószert elpárologtatjuk.

35 *4-(Klór-metil)-benzoil-kaprolaktám előállítása*

Egy mechanikus keverővel, visszafolyató hűtővel, adagolótölcsérrel és gázbevezetővel ellátott 3 nyakú gömblombikba argonatmoszférában 0,5 mol kaprolaktámot, 0,75 mol trietil-amint adunk és hozzáadjuk a szükséges toluolmennyiség 75%-át (1,0 mol kaprolaktám/1,5 liter). A reakcióelegyet a toluol visszafolyatási hőmérsékletén melegítjük. A maradék toluolban 0,5 mol 4-(klór-metil)-benzoil-kloridot szuszpendálunk, és lassan a reakcióelegyhez adjuk. A reakcióelegyet argonatmoszférában, keverés közben, a toluol visszafolyatási hőmérsékletén melegítjük 4 órán át, majd gyengén hűtjük és leszűrjük. A leszűrt szilárd anyagokat (trietilamin-hidroklorid) eldobjuk, és a szűrletet a csapadék kiválásáig hűtjük. A terméket vákuumban leszűrjük, mosunk és megszáritjuk.

N-[4-(Trietil-ammónio-metil)-benzoil]-kaprolaktám-kloridsó előállítása

55 Egy adagolótölcsérrel, gázbevezetővel és mágneses keverővel ellátott gömblombikba argonatmoszférában 0,5 mol 4-(klór-metil)-benzoil-kaprolaktámot és acetónitrilt (1 mol kaprolaktám/1,5 liter) adunk. A lombikba 1 mol trietil-amint csepegtetünk. Az adagolótölcsért ezután visszafolyató hűtővel cseréljük ki, és a reakcióelegyet argonatmoszférában, az acetónitril visszafolya-

tási hőmérsékleten melegítjük 4 órán át. Ezután a reakcióelegyet lehűtjük, és az oldószert elpárologtatjuk. A lombikba mágneses keverés közben feleslegben lévő acetont adunk a termékleválás megakadályozására. Az elegyet rövid ideig az aceton visszafolyatási hőmérsékletén melegítjük, majd szobahőmérsékletre hűtjük. A terméket vákuumban leszűrjük, mossuk és megszáritjuk.

A fenti eljárást úgy is megismételhetjük, hogy a kaprolaktámtól valerolaktámmal helyettesítjük. A szintézist úgy is lefolytathatjuk, hogy a trietil-amin helyett trimetil-amint alkalmazunk. Ezek bármelyikével a megfelelő kationos fehérítőaktivátort kapjuk.

A fentiekben ismertetett QSBA-k a találmány céljaira ugyan nagyon előnyösek, azonban ismertetésüket csak bemutatásra szántuk, és a találmány terjedelmét nem korlátozzák. A szakterületen ismert bármilyen QSBA-t alkalmazhatunk. Alkalmazhatjuk például a fenti szerkezetek olyan változatait is, amelyekben az E vagy Z csoport egy heterogyűrűs csoport részét képezi; vagy amelyben az L lehasadó csoport akár az E-csoporthoz, akár a Z csoporthoz egy hidrolitikusan ellenálló kovalens kötéssel kapcsolódik; ez utóbbi esetben az L csoport egy úgynevezett „kikötött” lehasadó csoport. Ezek lehetnek olyan XIX vagy XX általános képletű vegyületek, amelyekben az L csoport perhidrolízissel még „elhagyja” az E(Z)_nC(O)-csoportot, és egy peracidvegyületet, például a XXI vagy XXII általános képletű vegyületet képez.

Az ismert QSBA-k további csoportjában a lehasadó csoportok nem semleges nitrogénatomon, hanem egy oxigénatomon keresztül kapcsolódnak az E(Z)_nC(O)-csoporthoz. Ilyen például a közönséges OBS (oxi-benzolszulfonát) lehasadó csoport. Ezeket a példákat a különböző irodalmi források, köztük a fentiekben ismertetett közzétételi iratok is bemutatják.

A fehérítőaktivátorok mennyisége a készítmény tömegére számolva előnyösen 1–20 tömeg%, még előnyösebben 2–10 tömeg% és a legelőnyösebben 3–5 tömeg%.

A polimerek ismertetése

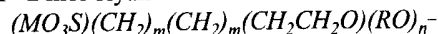
A találmány szerinti készítményekben alkalmazható polimerek a következő anyagok lehetnek: szennylázító szerként körülbelül 10 000 molekulatömegű poliamin-N-oxid-polimerek, N-vinil-pirrolidon-N-vinil-imidazol-kopolimerek, poli(vinil-oxazolidon)-ok, poli(vinil-imidazol)-ok, poliaszpartátok, poliglutamátok vagy ezek elegyei; 3000–70 000 molekulatömegű maleinsav/aciklikus sav és vinil-alkohol terpolimerek, melyekben a vinil-alkohol mennyisége 5–60 tömeg%; meghatározott szerként szulfonált polietoxi-propoxi záró fedőcsoportos észter oligomerek és ezek elegyei. Ezek mennyisége a készítmény tömegére számolva 0,01–20 tömeg%.

A leírásban ismertetett észterek egyszerűen olyan oligomerek, amelyek egy lényegében lineáris „vázszerkezet”-et és egy záró fedőcsoportot tartalmaznak. A záró fedőcsoport szulfonált monohidroxi-polietoxi/propoxi monomerekből, elsősorban 2-(2-hidroxi-etoxi)-etánszulfonátból származik. Az észter vázszerkezetet al-

kotó szerkezeti egységek megfelelő kiválasztásával és a megfelelő mennyiségű szulfonált záró fedőcsoport alkalmazásával az így előállított anyagok a kívánt szennylázító hatással jellemezhetők. Ha az oligomerekhez stabilizátort adunk, a gyártás alatt és a mosólében csökken az oligomer kristályosodása, és ennek eredményeként javul az észterek oldódási/diszpergálási képessége és szennylázító hatása.

A találmány céljaira megfelelő észter oligomer előnyös összetétele a következő:

i) 1–2 mol olyan



általános képletű szulfonált polietoxi/propoxi záró fedőcsoport egység, amelyben

M jelentése egy sóképző kation, amely lehet nátrium- vagy tetraalkil-ammónium-kation;

m értéke 0 vagy 1;

R jelentése etilén- vagy propilén-csoport vagy ezek elegyei; és

n értéke 0–2;

ii) 0,5–66 mol következő egység: (a) oxi-etilén-oxi-egység; (b) (0,5:1)–(10:1) molarányú oxi-etilén-oxi- és oxi-1,2-propilén-oxi-egység elegy; (c) az (a) vagy (b) pontbeli anyagok 2–4 polimerizációs fokú poli(oxi-etilén)-oxi-egységekkel alkotott elegye; azzal a feltétellel, hogy ha a poli(oxi-etilén)-oxi-egységek polimerizációs foka 2, a poli(oxi-etilén)-oxi-egységek összes ii) csoporthoz viszonyított molaránya (0:1)–(0,33:1), ha a poli(oxi-etilén)-oxi-egységek polimerizációs foka 3, a poli(oxi-etilén)-oxi-egységek összes ii) csoporthoz viszonyított molaránya (0:1)–(0,22:1), és ha a poli(oxi-etilén)-oxi-egységek polimerizációs foka 4, a poli(oxi-etilén)-oxi-egységek összes ii) csoporthoz viszonyított molaránya (0:1)–(0,14:1);

iii) 1,5–40 mol tereftaloilegység; és

iv) 0–26 mol olyan $-(O)C(C_6H_5)(SO_3M)C(O)-$ általános képletű 5-szulfó-izoftaloil-egység, amelyben M jelentése egy sóképző kation.

Az oligomer észterek ismertetése

A találmány szerinti szennylázító készítmények nem gyantás, nagy molekulatömegű, makromolekuláris vagy szálképző poliészterek, hanem olyan, viszonylag kis molekulatömegű anyagok, amelyek inkább oligomerekből, mint polimerekből épülnek fel. A találmány szerinti, záró fedőcsoport egységeket tartalmazó egyedi észterek közé tartoznak az 500–8000 molekulatömegű ilyen észterek. Ezekkel összehasonlítva a glikol-tereftalát szálképző poliészterek molekulatömege átlagban 15 000 vagy ettől több; a lényeges egységeket és 5-szulfó-izoftalát-egységeket tartalmazó találmány szerinti előnyös észterek molekulatömege általában 500–5000. Ennek megfelelően a találmány szerinti mosószerkészítményekben alkalmazható szennylázító szereket a szokásosan szálképzésre alkalmazott hosszú láncú polimerektől megkülönböztetve nem „poliészterek”-nek, hanem „oligomer észterek”-nek nevezzük.

A molekulafelépítés geometriája

A találmány szerinti készítményekben alkalmazott észterek abban az értelemben „lényegében lineárisak”, hogy ha szerkezetükbe kettőnél több észterkötésképző

helyet építünk be, lényegében nem ágaznak el vagy keresztköteket nem képeznek. (A 4 554 328 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertetett tipikusan elágazó láncú vagy keresztköteket alkotó poliészterek ellenben nem lehetnek a találmány szerinti meghatározó észterek.) Az észterszintézis mellékreakcióiban kis mennyiségben képződött gyűrűs észterek ugyan jelen lehetnek, de a találmány szerinti szenny-lazító komponensek alkotórészeiként nem lényegesek. A gyűrűs észterek mennyisége a készítmény tömegére számolva előnyösen legfeljebb 2 tömeg%; ezek az észterek még előnyösebben teljesen hiányoznak a készítményből.

A fentiekben ismertetett „lényegében lineáris” anyagokkal ellentétben, a kifejezetten oldalláncokat tartalmazó anyagok az észterképzésben vagy az átészterezési reakciókban reakcióképtelenek. Így például az oxo-1,2-propilén-oxi-egységek nem szimmetrikusan szubsztituáltak; metilcsoportjuk nem a polimertechnológiában hagyományosan „elágazó”-nak tekintett csoport (lásd: Odian, Principles of Polymerization, Wiley, N. Y., 1981, p. 18–19), és az észterképző reakciókban reakcióképtelenséget mutatnak. A találmány szerinti szenny-lazító szerek, észterkomponenseiben alkalmazott egyéb egységek is tartalmazhatnak olyan oldalláncokat, amelyek hasonló reakcióképtelenséget mutatnak.

A molekulaszervezet

A fentiekben ismertetett találmány szerinti előnyös észterszerkezetek kapcsolódásai a következők lehetnek:

a) olyan XXIII általános képletű, két záró fedőcsoportot tartalmazó észtermolekulák, amelyek i), ii) és iii) lényeges egységeket tartalmaznak;

b) olyan XXIV általános képletű, egy záró fedőcsoportot tartalmazó észtermolekulák, amelyek a) olyan XXIII általános képletű kettős fedőcsoportot tartalmazó észtermolekulák, amelyek i), ii) és iii) lényeges egységeket tartalmaznak;

c) olyan két fedőcsoportot tartalmazó XXV általános képletű észtermolekulák (a leírásban „hibrid észtermolekula”), amelyek i), ii) és iii) lényeges egységeket tartalmaznak. Az ii) egységek oxo-etilén-oxi- és oxo-1,2-propilén-oxi-egység elegyek, amelyek molaránya a XXV általános képletű vegyületben 2:1 [a fenti arány az észterkészítmények egészében, ha a készítmények i), ii) és iii) egységekből épülnek fel, a fenti egyedi észtermolekulákkal ellentétben nagyon előnyösen átlagban (1:1)–(0:1)]; és

d) olyan két fedőcsoportot tartalmazó XXVI általános képletű észtermolekulák, amelyek i), ii), iii) és iv) lényeges egységeket tartalmaznak. Ha a készítmények i), ii), iii) és iv) egységeket tartalmaznak, a készítmény egészében oxo-etilén-oxi-egységek oxo-1,2-propilén-oxi-egységekhez viszonyított molaránya, az egyedi észtermolekulákkal ellentétben nagyon előnyösen (0,5:1)–(1:0).

A fentiekben ismertetett számos szenny-lazító szerkezet közül a legelőnyösebbek az olyan XXVII általános képletű vegyületek, amelyekben R jelentése hidrogénatom vagy metilcsoport, és a molarány 1,8:1.

A leírásban ismertetett észtermolekula-szerkezeteknél látható, hogy a találmány szerinti készítmények kívánt összetételét és tulajdonságait az egységek molekulán belüli elrendezésén kívül a találmány szerinti reakcióvázlatnak megfelelően képződő észterelegy összetétele is befolyásolja. Ennek megfelelően, egy adott számú monomeregység és az egységek adott aránya esetén a számok a készítmény oligomerkomponensében lévő monomeregységek átlagos számát jelentik.

Az észtervázszerkezet

A találmány szerinti szenny-lazító szerek fentiekben ismertetett észterkomponenseinek vázszerkezetében oxo-etilén-oxi- és tereftaloilegységek váltakoznak. A vázszerkezet adott esetben 5-szulfó-izoftaloil-egységeket, tereftaloilegységeket, oxo-etilén-oxi-egységeket vagy az aril-dikarbonil- és oxo-alkilén-oxi-egységekkel váltakozva oxo-etilén-oxi-, oxo-propilén-oxi- és poli(oxo-etilén-oxi)-egységeket tartalmaznak.

Az észtervázszerkezet zárócsoportjai

A leírásban alkalmazott „találmány szerinti szenny-lazító szer észterkomponensek” kifejezés az olyan új, két és egy záró fedőcsoportot tartalmazó vegyületekre és ezek elegyeire vonatkozik, amelyek valamennyi nem fedőcsoportos szerkezetet is tartalmaznak. A nagyon előnyös készítményekben azonban ezek mennyisége nulla vagy nagyon minimális. A leírásban alkalmazott egyszerű „észter” kifejezés bármilyen eljárással előállított szulfonált, fedett és nem fedett észtermolekula-elegyre vonatkozik.

A találmány szerinti készítményekben lévő bármilyen, nem teljesen záró fedőcsoportos, azaz nem két záró fedőcsoportot tartalmazó észtermolekulának olyan zárócsoportokkal kell végződnie, amelyek polietoxi/propoxi záró fedőcsoportegységekkel „fej”-szulfonáltak. Ezek a zárócsoportok tipikusan olyan hidroxivagy egyéb csoportok, amelyek az egységképző reagens számára megkülönböztethetők. Így például a fenti (b) szerkezetben a hidrogénatom azzal a lánccsoporthal képez hidroxicsoporthat, amelyhez kapcsolódik. Más ilyen szerkezetben a záró helyzetekben például $-(O)CC_6H_4C(O)-OCH_3$ -csoportok vannak. Azonban a találmány céljaira legelőnyösebb észtermolekulák a fentieknek megfelelően két szulfonált záró fedőcsoportot tartalmaznak, és a záró helyzetben nincsenek vázszerkezeti egységek.

Az észtermolekulák szimmetriája

Az is említésre méltó, hogy az olyan észterekben, amelyekben oxo-1,2-propilén-oxi-egységek is vannak, az oxo-1,2-propilén-oxi-egységek metilcsoportjai a szomszédos $-CH_2$ -csoportok hidrogénatomjaival változtatva helyezkedhetnek el, és így az észterlánc szimmetriáját csökkentik. Ennek megfelelően az oxo-1,2-propilén-oxi-egységek orientációja az $-OCH_2CH(CH_3)O-$ vagy az ellentétes $OCH(CH_3)CH_2$ irányú lehet. Az oxo-1,2-propilén-egységeknek az a szénatomja, amelyikhez a metilcsoportok kapcsolódnak pedig aszimmetrikus, azaz királis; ezekben négy nem ekvivalens kémiai egység kapcsolódik.

Az oxo-1,2-propilén-oxi-egységekkel ellentétben a találmány céljaira stabilizátorok alkalmazása nélkül nem

alkalmazhatók az oxi-1,2-alkilén-oxi-egységek, mivel ezekben hiányzik a szükséges nem szimmetrikus jelleg. Az oligomer kristályosodását a gyártás alatt és később a mosóléhez való hozzáadás után a nem szimmetrikus egységek és/vagy a stabilizátorok jelenléte akadályozza meg. Ezért az oxi-etilén-oxi-egységek alkalmazása vagy az oxi-etilén-egységek oxi-1,2-propilén-oxi-egységekhez viszonyított nagyobb aránya esetén a kristályosodás megakadályozására stabilizátorokat alkalmazunk. Ennek megfelelően a találmány szerinti oligomer készítmények szulfonát típusú hidrotropokat, lineáris vagy elágazó láncú alkil-benzolszulfonátokat, paraffinszulfonátokat vagy ezek elegyeit tartalmaznak.

Az észterekhez adott esetben előnyösen különböző hidrofilitásnövelő és nem poliészter típusú anyagokat is társíthatunk. Ez a társítás általában véletlenszerű kapcsolódással jön létre. Az adott esetben alkalmazott egységek előnyösen anionos hidrofilyületek, például 5-szulfó-izoftaloil- vagy hasonló egységek. Ha ezeket az egységeket az észtervázszerkezetbe társítjuk, a vázszerkezet általában két vagy több, egy vagy több hidrofilyütel-csoporttal elválasztott hidrofób csoportra tagolódik.

Meg kell jegyezni, hogy abban az esetben, ha az észter poliészter szerkezete nem sérül meg lényegesen, a találmány szerinti nem töltött aril-dikarbonil-egységek nem szükségeszerűen tereftaloilegységek. Ennek megfelelően a találmány szerinti észterek kis mennyiségű nem töltött izomer dikarbonilegységet, például izoftaloil- vagy hasonló egységet tartalmazhatnak.

Poli(oxi-etilén)-oxi-egységek

A találmány szerinti szennylazító szerek észterkomponenseiben adott esetben alkalmazott poli(oxi-etilén)-oxi-egységek polimerizációs foka 2–40, mennyisége a jelen lévő összes oxi-alkilén-oxi-egységek mennyiségére számolva 0 mol%-tól 25 mol%-ig terjed. A poli(oxi-etilén)-oxi-egységeket előnyösen akkor alkalmazzuk, ha a vázszerkezet 8 vagy ettől több tereftaloilegységet tartalmaz; azonban már az 1,5 tereftaloilegységet tartalmazó észterek is tartalmazhatnak valamennyi poli(oxi-etilén)-oxi-egységet. Az elsősorban 8 vagy ettől több tereftaloilegységet tartalmazó észterekben lévő poli(oxi-etilén)-oxi-egységek elősegítik a szennylazító szer mosólében való oldódását.

A vázszerkezetben jelen lévő poli(oxi-etilén)-oxi-egységek mennyisége a polimerizációs fok függvénye. Így például a 2 polimerizációs fokú oxi-etilén-oxi-etilén-egységek (amelyeket dietilén-glikolból állítunk elő) a vázszerkezetben lévő összes oxi-alkilén-oxi-egységek 0–25 mol%-át alkotják. A 3 polimerizációs fokú (oxi-etilén)₃-egységek (amelyeket trietilén-glikolból állítunk elő) a vázszerkezetben lévő összes oxi-alkilén-oxi-egységek 0–18 mol%-át alkotják. A 4 polimerizációs fokú (oxi-etilén)₄-egységek (amelyeket tetraetilén-glikolból állítunk elő) a vázszerkezetben lévő összes oxi-alkilén-oxi-egységek 0–12 mol%-át alkotják.

Záró fedőcsoportok

A találmány szerinti szennylazító észterek záró fedőcsoportjai szulfonált etoxi/propoxi-csoportok. Ha az észtereket vizes közegben, például mosólében

diszpergáljuk, ezek a záró fedőcsoportok anionos töltésű helyeket hoznak létre. A záró fedőcsoportok elősegítik a vizes közegben való szállítást, és az észtermolekulákon hidrofily helyeket hoznak létre.

A találmány szerinti észterek közül nem zárjuk ki a savformák alkalmazását, azonban általában nátriumsó vagy egyéb alkálifémsó vagy nitrogéntartalmú kation (elsősorban tetraalkil-ammóniumkation) alakban vagy a vizes közegben disszociált alakjában alkalmazzuk. A záró fedőcsoportok közé tartoznak például a következő csoportok: nátrium-izetionát, nátrium-2-(2-hidroxi-etoxi)-etánszulfonát, 2-[2-(2-hidroxi-etoxi)-etoxi]-etánszulfonát, nátrium-5-hidroxi-4-metil-3-oxa-pentán-szulfonát, alfa-(3-szulfó-propil)-omega-hidroxi-poli(oxi-1,2-etán-diil) (átlagos etoxilezettségi fok 1–2), nátrium-5-hidroxi-3-oxa-hexánszulfonát és ezek elegyei.

A találmány szerinti szennylazító szer az észter egy móljára számolva előnyösen 1–2 mol záró fedőcsoportot tartalmaz. Ezek az észterek még előnyösebben két záró fedőcsoportot tartalmaznak; azaz az észter 1 móljára számolva 2 mol záró fedőcsoport van jelen. A készítmény tömegével kapcsolatban egyértelműen látszik, hogy a záró fedőcsoportok észter-molekulatömeghez viszonyított aránya az észtervázszerkezet molekula-tömegének növelésével arányosan csökken.

Adott esetben alkalmazott kristályosodás csökkentő stabilizátorok:

A találmány szerinti mosószerkészítményekben alkalmazható stabilizátoroknak vízben oldhatóknak vagy diszpergálhatóknak kell lenniük. A találmány céljaira alkalmas stabilizátorok közé tartoznak a szulfonát típusú hidrotropok, lineáris vagy elágazó láncú alkil-benzolszulfonátok, paraffinszulfonátok és egyéb, 4–20 szénatomos, termálisan stabil alkilszulfonát-vegyületek. Előnyös stabilizátorok például a következő anyagok: nátrium-dodecil-benzolszulfonát, nátrium-toluolszulfonát, nátrium-xilolszulfonát és ezek elegyei. Ha nagyobb mennyiségű stabilizátort alkalmazunk, a tiszta komponensekhez képest előnyösebbek a hidrotropok és/vagy egyéb stabilizátorok elegyei, mert ezek az oligomerbe való teljes integrálást jobban biztosítják, és a stabilizátor esetleges kristályosodását jobban csökkentik.

A stabilizátorok mennyiségét a lehető legalacsonyabb szinten kell tartani úgy, hogy a vele szemben támasztott eredeti feltételeket teljesítsék, azaz a szennylazító szer kristályosodását a gyártás, tárolás és a mosóléhez való hozzáadáskor csökkentsek. A találmány szerinti készítmény 0,5–20 tömeg% stabilizátort tartalmaz. A szennylazító szer még előnyösebben annyi stabilizátort tartalmaz, hogy az oligomer kristályosodását a gyártás alatt és a mosóléhez való hozzáadáskor csökkentse. Ez a mennyiség legalább 3 tömeg%.

A stabilizátor szennylazító szerhez való hozzáadását különböző eljárásokkal végezhetjük. Előnyösen úgy járunk el, hogy a stabilizátort a kezdeti fázisban, azaz a teljes oligomerizálódás előtt adjuk hozzá az oligomer reagensekhez, és így a stabilizátor egyenletesen az oligomerbe integrálódik. Egy másik eljárásban úgy járunk el, hogy először megolvasztjuk az előformázott oligomert, majd a megolvasztott oligomerhez egyenle-

tesen hozzákeverjük a stabilizátort. Ha a mosószerkészítményekhez alkil-benzolszulfonát felületaktív anyagot adunk, ez a szennyelazító szer mosólében való oldásakor nem biztosítja azt a stabilizáló, kristályosodás-csökkentő hatást, amit a fentiekben ismertetett módon hozzáadott stabilizátor.

Színezékátvitel-inhibíciós polimer

A találmány szerinti készítményben lévő kiválasztott színezékátvitel-inhibitorok lehetnek poliamin-N-oxid-polimerek, N-vinil-pirrolidon-N-vinil-imidazol-kopolimerek, poli(vinil-oxazolidon)-ok, poli(vinil-imidazol)-ok és ezek elegyei.

Ezeket a polimereket 0,001–10 tömeg%, előnyösen 0,01–2 tömeg% mennyiségben alkalmazzuk.

a) *Poliamin-N-oxid-polimerek*

A találmány céljaira alkalmas poliamin-N-oxid-polimerek olyan XXVIII általános képletű vegyületek, amelyekben

P jelentése egy olyan polimerizálható egység, amelyben az R–N–O csoportok a polimerizálható egységhez kapcsolódhatnak vagy annak részét képezik, vagy lehet a kettő kombinációját tartalmazó ilyen egység is;

A jelentése NC(O), C(O)O, C(O), –O–, –S–, –N– csoport;

x értéke 0 vagy 1; és

R jelentése alifás, etoxilezett alifás, aromás, heterogyűrűs vagy aliciklikus csoport vagy ezek minden olyan kombinációja, amelyben az N–O-csoport nitrogénatomja kapcsolódik ezekhez a csoportokhoz vagy ezek részét képezi.

Az N–O-csoport lehet olyan XXIX általános képletű vegyület vagy XXX általános képletű csoport, amelyben

R1, R2 és R3 jelentése alifás csoport, aromás csoport vagy ezek kombinációi;

x és/vagy y és/vagy z értéke 0 vagy 1; és

az N–O-csoport nitrogénatomja ezekhez a csoportokhoz kapcsolódik vagy ezek részét képezi.

Az N–O-csoport (P) polimerizálható egység részét képezheti, vagy a polimervázhoz kapcsolódhat vagy mindkét eset előfordulhat. A találmány céljaira megfelelően alkalmazhatók az olyan poliamin-N-oxidok, amelyekben az N–O-csoport az N-oxidokat tartalmazó polimerizálható egység részét alkotja, és az R jelentése alifás, aromás, aliciklikus vagy heterogyűrűs csoport.

A fenti poliamin-N-oxidok egyik csoportját képezik az olyan poliamin-N-oxidok, amelyekben az N–O-csoportok nitrogénatomja az R-csoport részét alkotja. Előnyösek az olyan poliamin-N-oxidok, amelyekben R jelentése heterogyűrűs csoport, például piridinil-, pirrolil-, imidazolil-, pirrolidinil-, piperidinil-, kinolinil- vagy akridinilcsoport és ezek származékai.

A fenti poliamin-N-oxidok másik csoportját az olyan poliamin-N-oxidok alkotják, amelyekben az N–O-csoportok nitrogénatomja az R-csoportokhoz kapcsolódik.

További megfelelő poliamin-N-oxidok az olyan poliamin-N-oxidok, amelyekben az N–O-csoport a polimerizálható egységhez kapcsolódik. Ezek közül előnyö-

sek az olyan I általános képletű poliamin-N-oxidok, amelyekben R jelentése aromás, heterogyűrűs vagy aliciklikus csoport, és az N–O funkciós csoport nitrogénatomja az R-csoport részét alkotja. Ehhez a csoport-hoz az olyan poliamin-oxidok tartoznak, amelyekben R jelentése heterogyűrűs csoport, például piridinil-, pirrolil-, imidazolilcsoport és ezek származékai.

Az előnyös poliamin-N-oxidok másik csoportját az olyan I általános képletű poliamin-N-oxidok alkotják, amelyekben R jelentése aromás, heterogyűrűs vagy aliciklikus csoport, és az N–O funkciós csoportok nitrogénatomja az R-csoportokhoz kapcsolódik. Ezekhez tartoznak az olyan poliamin-oxidok, amelyekben az R jelentése aromás csoport, például fenilcsoport.

A találmány céljaira minden olyan polimerváz alkalmas, amely lehetővé teszi, hogy a képződött amin-oxid-polimer vízoldható és színezékátvitel-inhibíciós hatású legyen. A megfelelő polimervázak jellemző példái a következők: polivinil-, polialkilén-, poliészter-, poliéter-, poliamid-, poliimid-, poliakrilátvázak és ezek elegyei.

A találmány céljaira megfelelő amin-N-oxid-polimerekben a tipikus amin:amin-N-oxid arány (10:1)–(1:1 000 000). Azonban a poliamin-oxid-polimerekben lévő amin-oxid-csoportok mennyiségét megfelelő kopolimerizálással vagy megfelelő mértékű N-oxidálással változtathatjuk. Az amin:amin-N-oxid arány előnyösen (2:3)–(1:1 000 000), még előnyösebben (1:4)–(1:1 000 000) és a legelőnyösebben (1:7)–(1:1 000 000). A találmány szerinti polimerek valójában lehetnek olyan véletlenszerű kopolimerek, amelyekben az egyik monomer típusa egy amin-N-oxid, a másik pedig lehet amin-N-oxid vagy más monomer. A találmány szerinti poliamin-N-oxidok amin-oxid-egységének pKa-ja kisebb, mint 10, előnyösen kisebb, mint 7 és még előnyösebben kisebb, mint 6.

A poliamin-oxidok szinte bármilyen polimerizációs fokú polimerizálással előállíthatók. A polimerizáció foka, abban az esetben, ha a kívánt vízdékonyság és színezékátvitel-inhibíciós hatás biztosítható, nem kritikus.

Az átlagos molekulatömeg 500–1 000 000, előnyösen 1000–50 000, még előnyösebben 2000–30 000 és a legelőnyösebben 3000–20 000.

b) *N-Vinil-pirrolidon-N-vinil-imidazol-kopolimerek*

A találmány céljaira alkalmas N-vinil-pirrolidon és N-vinil-imidazol-polimerek átlagos molekulatömege 5000–1 000 000, előnyösen 20 000–200 000.

A találmány szerinti mosószerkészítményekben nagyon előnyösen alkalmazhatók az olyan N-vinil-pirrolidon-N-vinil-imidazol-kopolimerek, amelyekben a polimer átlagos molekulatömege 5000–50 000, előnyösen 8000–30 000 és még előnyösebben 10 000–20 000.

Az átlagos molekulatömeg meghatározását a Barth H. G. and Mays J. W. Chemical Analysis Vol. 113, „Modern Methods of Polymer Characterization” irodalmi helyen ismertetett fényelapogató eljárással végezzük.

A nagyon előnyös N-vinil-pirrolidon-N-vinil-imidazol-kopolimerek átlagos molekulatömege

5000–50 000, előnyösen 8000–30 000 és még előnyösebben 10 000–20 000.

A jellemző átlagos molekulatömeg-tartományú N-vinil-pirrolidon-N-vinil-imidazol-kopolimerek kiváló színezékátvitel-inhibíciós tulajdonságokat mutatnak, és ugyanakkor az alkalmazásukkal előállított mosószerkészítmények tisztító hatását nem befolyásolják.

A találmány szerinti N-vinil-pirrolidon-N-vinil-imidazol-kopolimerekben az N-vinil-imidazol N-vinil-pirrolidonhoz viszonyított mólaránya 1–0,2, előnyösen 0,8–0,3 és még előnyösebben 0,6–0,4.

c) Poli(vinil-oxazolidon)

A találmány szerinti mosószerkészítmények poli-mer színezékátvitel-inhibitoroként poli(vinil-oxazolidon)-t is tartalmazhatnak. Ezek átlagos molekulatömege 2500–400 000, előnyösen 5000–200 000, még előnyösebben 5000–50 000 és a legelőnyösebben 5000–15 000.

d) Poli(vinil-imidazol)

A találmány szerinti mosószerkészítmények poli-mer színezékátvitel-inhibitoroként poli(vinil-imidazol)-t is tartalmazhatnak. Ezek átlagos molekulatömege 2500–400 000, előnyösen 5000–200 000, még előnyösebben 5000–50 000 és a legelőnyösebben 5000–15 000.

Peroxidáz enzimek

A peroxidáz enzimeket valamilyen oxigénforrással, például perkarbonáttal, perboráttal, perszulfáttal vagy hidrogén-peroxiddal együtt alkalmazzuk. Ezeket „oldat-fehérítésre”, azaz azért alkalmazzuk, hogy megakadályozzuk a színezék különböző anyagok közötti átvitelét a mosás alatt. A peroxidázok ismert anyagok, és ezek közé tartozik például a torma-peroxidáz, a lignináz, a halogén-peroxidázok, mint például klór- és bróm-peroxidáz. Peroxidáztartalmú mosószerkészítményeket ismertetnek például a WO 89/099813 és a WO 91/05839 számú közzétételi iratban.

A peroxidáz mennyisége, ha alkalmazzuk, annyi legyen, hogy aktivitása 0,10–1,00 PODU/ml mosólé legyen (PODU = Peroxidase Unit).

A peroxidázt tipikusan a mosószerek komponenseként alkalmazzuk, és mennyisége 1 liter mosólére számolva 0,01–100 mg enzim, előnyösen 0,04–0,1 mg enzim.

Amiláz enzimek

A találmány szerinti készítmények egy amiláz enzimet is tartalmazhatnak. Megfelelő amilázok például a részletesebben a GB–1 296 839 számú szabadalmi leírásban ismertetett B. licheniformis törzsből származó speciális amilázok. Előnyös például az International Bio-Synthetics, Inc. gyártmányú Rapidase kereskedelmi nevű termék és a Novo Industries gyártmányú, Termamyl kereskedelmi nevű termék.

Egyéb megfelelő amilázok még a gombaszármazékok, például a Novo Nordisk A/S gyártmányú, Fungamyl kereskedelmi nevű termék.

Az amiláz mennyiségének a mosószerkészítmény mennyiségére számolva 0,01–1,5 tömeg%-nak kell lennie. Ha bakteriális amilázt, például Termamyl kereskedelmi terméket alkalmazzuk, az amiláz mennyiségének

annyinak kell lennie, hogy az aktivitástartomány tipikusan 1–500 KNU/100 g mosószerkészítmény legyen (KNU = Kilo Novo Unit).

Ha gombaamilázt, például Fungamyl kereskedelmi terméket alkalmazzuk, az amiláz mennyiségének annyi-
5
nak kell lennie, hogy az aktivitástartomány tipikusan 1–5000 FAU/100 g mosószerkészítmény (Fungal Alpha Amylase Unit) legyen.

EDDS kelátképző szer

A kelátképző szer etilén-diamin-diszukcinát (EDDS), elsősorban az [S,S-izomerek], amelyek részletesebb ismertetését a 4 704 233 számú amerikai egye-
10
sült államokbeli szabadalmi leírásban találjuk.

Az alkalmazott EDDS tipikus mennyisége a készítmény tömegére számolva 0,1–10 tömeg%, előnyösen 0,12–5 tömeg%.

Parfümkapszulák

A találmány szerinti szemcsés parfümkapszulák mennyisége a készítmények tömegére számolva
15
0,001–10 tömeg%, előnyösen 0,1–3 tömeg%.

A parfümkapszulák bizonyos hordozóanyagokban diszpergált parfümöt tartalmaznak.

A leírásban ismertetett „parfüm” kifejezés bármilyen illatos, illetve bármilyen rossz-szag-elynyomó anyagra vonatkozhat. Az ilyen anyagok gőznyomása szobahőmérsékleten nagyobb, mint az atmoszférikus nyomás. A találmány szerinti készítményekben alkalmazott parfüm vagy dezodorálószer szobahőmérsékleten általában folyékony halmazállapotú, de szilárd halmazállapotú is lehet, ez utóbbiakhoz tartoznak például az ismert szagelfojtó szerek. Parfümként számos ismert vegyi anyag, köztük például aldehidek, ketonok vagy észterek is alkalmazhatók. A parfümként alkalmazott anyagok általában olyan, természetben előforduló növény- és állatolajok és -váladékok, amelyek különböző kémiai komponensekből álló elegyeket tartalmaznak; ezek az anyagok a találmány szerinti készítményekben is alkalmazhatók. A találmány szerinti készítményekben alkalmazható parfümök összetétele lehet nagyon egyszerű vagy természetes és szintetikus vegyi anyagokat tartalmazó összetett anyag, amely bármilyen kívánt szaghatást előidézhet.

A találmány szerinti készítményekben az általában parfümként alkalmazott anyagokat is alkalmazhatjuk. Ezeket a szemcsékhez való társításuk előtt egy folyadéképző anyaggal, például oldószerral keverjük össze, vagy ha a parfüm hő hatására nem szublimál vagy bomlik, egyszerűen megolvasszjuk és így társítjuk.

A találmány szerinti készítmények szagelnyomó-
50
anyag hatású anyagokat is tartalmazhatnak. A leírás további részében ezeket az anyagokat is „parfüm”-öknek nevezzük, azonban ezeknek önmagukban nincs jellemző szaguk, hanem a kellemetlen szaghatásokat csökkentik. A 3 102 101 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban megfelelően alkalmazható szagelnyomó szereket ismertetnek.

A tisztító vagy kondicionáló eljárások különböző időszakaiban kifejtett parfümhatás eléréséhez számos kapszulát alkalmazhatunk. A mosó/kondicionáló eljárásokban alkalmazott parfümökhöz kisebb védelem, a
60

szárító eljárásban vagy későbbi felületkezelésnél nagyobb védelem szükséges.

A különböző kapszulázott anyagok kapszulázásának egyik fajtája a mikrokapszulázás. Ezekben a készítményekben a parfüm egy kapszulamagot alkot, amelyet egy anyag, például polimer burkol. A 4 145 184 és 4 234 627 számú amerikai egyesült államokbeli leírásban egy olyan kemény bevonóanyagot ismertetnek, amely a parfüm kidiffundálását lényegében megakadályozza. A parfümöt a mikrokapszula továbbítja a textíliához, és a parfüm textílián való felszabadulását a textília kezelésekor bekövetkező mikrokapszula-repedés teszi lehetővé.

Egy másik eljárásban a parfümöt a mosási ciklusban védjük, és a szárító magasabb hőmérsékletén szabadítjuk fel. A 4 096 072 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertetett eljárásban a mosó- és szárítóciklusban továbbítjuk a textíliához a textilkondicionáló szereket. A továbbítás olyan szemcsés anyag formájában történik, amely hidrogénezett ricinusolajat és egy zsírkvaterner ammóniumsót tartalmaz. Ezekhez a szemcsékhez társíthatunk parfümöt is.

A 4 152 272 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertetett eljárásban a parfümöt viaszszemcsékhez társítják azért, hogy a parfümöt a száraz készítményben való tárolás közben megóvják, és a vele együtt lévő kationos felületaktív anyaggal együtt növelje a szemcsék textílián való lerakódását az öblítóciklusban. A parfüm ezután az emelt hőmérsékletű szárítási körülmények között a viaszszemcséken keresztül a textíliára diffundál.

A védelem a kapszulázó anyag, valamint a parfüm és kapszulázó vagy agglomeráló anyag mennyiségének aránya megfelelő megválasztásával növelhető.

A találmány szerinti parfümszemcsék előállításához alkalmazott kapszulázó anyag bizonyos mértékben az alkalmazott parfüm függvénye. Némelyik parfüm nagyobb védelmet igényel a többinél, emiatt a kapszulázó anyagot ennek megfelelően kell kiválasztani.

Általában azt mondhatjuk, hogy a parfümszemcsékapszulázó anyagok lehetnek vízdoldható vagy vízben oldhatatlan anyagok.

Vízben oldhatatlan anyagként alkalmazhatjuk például a következő anyagokat: polietilén, poliamid, polisztirol, poliizoprén, polikarbonát, poliészter, poliakrilát, vinil-polimer, poliuretán anyagokat vagy ezek elegyeit.

A megfelelő vízben oldható anyagok közé tartoznak például a következő anyagok: metil-cellulóz, maltodextrin és zselatin. Az ilyen bevonóanyagokat szemcsés anyag tömegére számolva 1–25 tömeg% mennyiségben alkalmazzuk.

A vízben oldható kapszulázó anyagok különösen jól alkalmazható példája az 1 464 616 számú nagy-britanniai szabadalmi leírásban ismertetett, poliszacharidot és polihidroxivegyületeket tartalmazó anyag.

A vízben oldható vagy diszpergálható kapszulázó anyagok további példája a 3 455 838 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertetett, helyettesített dikarbonsavak nem zselatinizált kemé-

nyítő-sav-észtereiből származó dextrinek. Ezeket a sav-észter dextrineket előnyösen keményítőkből, például viaszos kukorica-, viaszos köles-, szágó-, tápióka- és burgonyakeményítőből állítják elő. Az ilyen anyagok jellemző képviselői a National Starch gyártmányú, N-Lok, Narlex (ST és ST2) és Capsul E kereskedelmi nevű termékek. Ezek a termékek előcsirézített viaszos kukoricakeményítőt és adott esetben glükózt tartalmaznak. A keményítőt monofunkciós helyettesített csoportokkal, például oktenil-borostyánkősavanhidriddel módosítják.

A vízben oldható anyagok különösen akkor előnyösek, ha a parfümöt száraz granulált vagy por alakú termékhez kell társítani. Ez a vízdoldható kapszula a tárolás alatt megvédi a parfümöt a hagyományos mosószerek egyéb komponenseitől, például a fehérítőszertől, enzimektől és agyagtól.

A folyékony termékekben alkalmazott parfüm védelmének növelésére kívánatosabb a parfümkapszulázást pH-érzékeny anyagokkal végezni. Ezek olyan anyagok, amelyek egy pH-tartományban bevonatként viselkednek és egy másik pH-tartományban eltávoznak a szemcsékről. Ilyen anyagot alkalmazunk például a körülbelül 3 pH-jú folyékony textillágyító készítményhez adott parfüm kapszulázására. Ha az ilyen készítményt olyan mosóléhez adjuk, amelynek pH-ja nagyobb, mint 6, a bevonat leválhat. Az ilyen kapszulázás lehetővé teszi, hogy a parfüm folyékony készítményekben hosszú tárolási időn át védett legyen, azaz a folyékony közegben ne diffundáljon ki könnyen a szemcséből. A levált burkolatú szemcséből a parfüm kidiffundálása akkor jöhet létre, ha a szemcséket más pH-jú közeggel érintkeztetik.

A parfümöt olyan anyaggal is kapszulázhatjuk, amely a szemcséket a kezelt felülettel, például a mosófolyamatban kezelt textília felületével összeférhetőbbé teszi. Az ilyen anyagok elősegítik a szemcsék textíliához való eljutását és maximalizálják a parfüm kibocsátását közvetlenül a textília felületére. Ezek az anyagok általában vízben oldhatatlan kationos anyagok. Ilyen anyagok például a 3 686 025 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban felsorolt kationos vegyületek (köztük az imidazolinium). Ezek jól ismert anyagok, és jellemző képviselőik például a következők: a legalább egy, előnyösen két 10–20 szénatomos alkilhelyettesítő csoportot tartalmazó kvaterner ammóniumsók; az olyan alkil-imidazoliniumsók, amelyekben legalább egy alkilcsoport egy 8–25 szénatomos láncot tartalmaz; és a 12–20 szénatomos piridiniumsók.

A textíliával jól összeférhető további kapszulázó anyagok közé tartoznak még a 4 234 627 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertetett ilyen anyagok.

Kapszulázott parfümszemcséket úgy állíthatunk elő, hogy a parfümöt a kapszulázó anyaggal összekeverjük. A keverést úgy végezzük, hogy a kapszulázó anyagot és a parfümöt tartalmazó emulziókat szóró-szárító eljárásnak vetjük alá. A szóró-szárító toronyban képződő anyag szemcseméretét módosíthatjuk is. A módosítást speciális feldolgozási lépéseket, például a szemcse-

méret-növelésre egy utólagos toronyagglomeráló lépést (például fluidizált ágyban végzett ilyen műveletet) és/vagy olyan feldolgozási lépéseket iktatunk be, amelyekben a kapszulák felületi tulajdonságait módosítjuk. Például a kapszulák higroszkóposágának csökkentésére hidrofób szilícium-dioxidos porzást végzünk.

Az egyik különösen előnyös kapszulázó eljárásban szórószáritással emulgeálást, majd az utolsó lépésben szilícium-dioxidos porzást végzünk. Az emulzió kialakítását a következőképpen végezzük:

a) A keményítőt szobahőmérsékleten 1:2 tömegarányban diszpergáljuk vízben. A keményítőt előnyösen előzselatinizáljuk azért, hogy az emulzió ezen a hőmérsékleten létrejöjjön. Ennek hatására a parfümvesztés minimális lesz. A keményítő viszkozitásának „alacsony”-nak kell lennie azért, hogy a vízben nagy keményítőkonzentráció és parfümfelvétel alakuljon ki.

b) A fenti elegyhez ezután (0,8–1,05):1:2 tömegarányban hozzáadjuk a parfümolajat, majd az elegyet nagy nyíróerejű keverővel emulgeáljuk. A nyíróerőnek 1 µm alatti olajcseppeket kell létrehozni, és az emulzióknak legalább 20 percig ebben a formában stabilnak kell lennie (a keményítő szerepe az egyszer már mechanikusan előállított emulzió stabilizálása).

c) Az elegyet egy forgókorongos porlasztóval felszerelt ellenáramú toronyban szórószáritásnak vetjük alá. A száritó levegő bemenő hőmérséklete 150–200 °C. Az ilyen típusú szórószáritás minimális parfümvesztés és nagy száritási sebesség elérését teszi lehetővé. A granulátum szemcsemérete 50–150 µm.

d) Az így kapott száraz kapszulák a granulátum felületén 5 tömeg%-ig terjedő mennyiségű nem kapszulázott olajat tartalmazhatnak. A kapszulákhoz a folyási jellemzők javítására adott esetben 2 tömeg%-ig terjedő mennyiségű hidrofób szilícium-dioxidot adhatunk egy szalagos keverőben.

Az egyéb megfelelő parfümkapszulák lehetnek bizonyos hordozóanyagokban diszpergált parfümök is. Ilyen hordozóanyagként alkalmazhatunk az 535 942 számú európai szabadalmi leírásban ismertetett agyagot vagy zeolitot is. Ezek névleges pórusmérete legalább 0,6 nm, és így a parfüm a zeolitszemcsék pórusaiban abszorbeálódik. A szemcséket ezután egy vízoldható folyékony poliolt vagy diolt és egy több, mint 3 hidroxilcsoportot tartalmazó szilárd poliolt tartalmazó elegybe ágyazzuk, vagy ilyen eleggyel vonjuk be.

Kívánatos lehet a készítményhez olyan parfüm hozzáadása is, amelynek nincs kapszulavédelme. Az ilyen parfüm magát a készítményt teszi esztétikailag vonzó illatúvá. A készítményt tartalmazó csomag kinyitáskor és a termék vízhez való hozzáadásakor ez az illat azonnal érezhetővé válik.

Ezt a parfümöt valamilyen hagyományos eszközzel, például keverővel a folyékony készítménnyel társítjuk vagy a száraz termékre szórjuk.

A találmány szerinti mosószeralék számos olyan készítményhez, ezen belül mosószert- és öblítőszer-készítményhez társítható, amely lehetővé teszi a parfüm textíliához való eljutását.

A csomagolórendszer:

A találmány szerinti mosószerekészítmények csomagolására alkalmazott csomagolórendszer jellemzője, hogy nedvesgőz-átviteli sebessége (Moisture Vapour Transfer Rate=MVTR) 1–15 g/m²/nap érték és egy összehajtható leforrasztott újratöltő, műanyag fóliából vagy műanyag/papír laminátumból készült zsákból áll.

A nedvesgőz-átviteli sebesség mérését ismert eljárással, például az alapanyagok vízgőzáteresztésének mérésére alkalmaz ASTM E-96-53T szabványban ismertetett eljárással, valamint az alapanyagok magas hőmérsékleten mutatott vízgőzáteresztő képességének és nedvességtartalmának mérésére alkalmas TAPPI T464 m-45 szabványban ismertetett eljárással végezzük.

A találmány szerinti készítmények vizsgálata az úgynevezett proconteszt, amelyet egy Permatran-TWIN berendezéssel végzünk.

Az eljárás ismertetése:

Az alkalmazott berendezés:

- fedéllel ellátott alumínium vizsgálócsészék (átmérő: 10,16 és 15,34 cm);
- 1 sablon (a mintavágáshoz);
- 2 sablon (viaszalkalmazáshoz);
- villamos főzőlap;
- laboratóriumi kemence, hőmérséklet-szabályozással (pontosság ±1 °C);
- laborfülke nedvességabszorbálóval (pontosság: ± 2% relatív nedvességtartalom);
- mikrokristályos viasz (Mobel Oil Wax 2305 kereskedelmi nevű vagy ezzel ekvivalens termék);
- kalcium-klorid, vízmentes, granulált, szemcseméret: 1,7 mm;
- petróleum;
- elektromos edény termosztáttal a viasz megolvasztására;
- vágóasztal;
- ollók vagy kör alakú vágókések; és
- labormérleg (például Mettler K-7, Mikrowa típusú FW-31-6), ± 0,05 g pontossággal.

Az anyagok előállítása

A vizsgálandó csomagolóanyagból, például rétegezett polietilénzsákból próbatesteket vágunk. Kontrollként egy ismert MVTR-értékű védőanyagból (például bitumennel rétegezett textíliából vagy viasszal rétegezett lemezből) előállított egységes védőlapból vágott próbatestet alkalmazunk.

A vizsgálóeljárás

1. A viaszt az elektromos edényben 90–110 °C-ra melegítjük. A vizsgálócsészéket a kemencében vagy főzőlapon körülbelül 90 °C-on 1/2 órán át melegítjük. A kemencéből egyszerre csak egy csészét veszünk ki, és a csészéket gyűrűmagasságának 2/3 részéig töltjük kalcium-kloriddal, és a 2 sablon kúpos szélre óvatosan petróleumot viszünk. A 2 sablon próbatesttel való érintkezési helyét szárazra töröljük. A 2 sablont a mintára tesszük, és a csésze pereméhez képest középre állítjuk. A 2 sablon kúpos szélé és a csésze pereme által alkotott kör alakú helyre olvadt viaszt öntünk. A viasz megszilárdulásakor a 2 sablont gyenge csavaró mozgattal ki-

vesszük. A csésze-összeállítást a vizsgálatmoszférába való helyezés előtt 0,05 g pontossággal lemérjük. Ezután a csészéket 35 °C-os és 80% relatív nedvességtartalmú atmoszférában tároljuk.

2. A csészéket a nedves kamrában tartjuk 2 napig, majd 24 óránként lemérjük. A mérést addig folytatjuk, míg három egymás utáni mérés eredményeként állandó tömegnövekedést kapunk (a maximális eltérés 0,25 g lehet). A mérést közvetlenül a nedves kamrából való kivétel után végezzük, és a kamrából való kivételkor egy alumíniumfedővel letakarjuk.

A tömegmérés eredményét minden esetben feljegyezzük, és mindegyik csésze esetén kiszámoljuk a napi tömegnövekedést. Az MVTR-értéket $\text{g/m}^2/24$ óra egységekben adjuk meg, és a következőképpen számoljuk:

a) abban az esetben, ha a minta hatásos területe: $66,6 \text{ cm}^2$ (10,16 cm átmérőjű csésze):

$$3600 \times \frac{x}{y} \text{ g/m}^2/24 \text{ óra};$$

b) abban az esetben, ha a minta hatásos területe: 133 cm^2 (15,34 cm átmérőjű csésze):

$$1800 \times \frac{x}{y} \text{ g/m}^2/24 \text{ óra};$$

a képletekben: x = az összes tömegnövekedés [g],
 y = idő [ó];

mindkettőt 3 egymás utáni időtartam mérési eredménye alapján, napi állandó tömegnövekedéssel számoljuk.

A találmányban alkalmazható csomagolórendszer MVTR-értéke 1–15 $\text{g/m}^2/\text{nap}$, előnyösen 5 $\text{g/m}^2/\text{nap}$.

A találmány szerinti csomagolórendszer kereskedelmi egységei zsákok/zacskók, melyeket utántöltő zsákként alkalmazunk.

Az utántöltő zsákok olyan könnyen összehajtható tartályok, amelyeket a tervezésnél úgy alakítanak ki, hogy hulladékká válásukkor a környezetszennyező műanyagok mennyiségét csökkentésük.

Az utántöltő zsákok alkalmazásánál úgy járhatunk el, hogy a tartalmukat egy olyan állandó csomagolásba, például műanyag vagy fémkannába vagy egy kartondobozba töltjük át, amelyet a fogyasztó a mosószertermékek tárolására használ.

Az ilyen esetekben az utántöltő zsák nem újrazárható.

A találmány szerinti zsákok/zacskók lehetnek párnazsákok vagy bekötött zsákok; ezek mindegyikét, de elsősorban a bekötött zsákokat úgy kell kialakítani, hogy a felső terük csökkentett méretű legyen, vagy ne legyen felső tér; előállításuk történhet alapanyagból vagy előre formázott és/vagy hajtogatott anyagokból; és lezárásuk különböző eszközökkel, például melegítéssel vagy ragasztással/enyvezéssel, ragasztószalagokkal történhet.

A találmány szerinti zsákok/zacskók előállítása történhet fóliákból, ezen belül egyrétegű, köztük koextrudált vagy rétegezett anyagokból; ilyen fóliák a műanyag fóliák vagy a papír és műanyag kombinációi; előnyösek a műanyag és papír rétegezett anyagok. Műanyagként tipikusan poliolefinet alkalmazunk. A műanyag és a papír lehet új vagy újrahasznosított anyag; a

találmány szerinti fóliák nyomtatását különböző eljárásokkal, például fénynyomással vagy flexo- vagy ofsetnyomással végezhetjük.

A találmány tárgyköréhez tartoznak az olyan fóliák is, amelyeket gyanták koextrudálásával vagy különböző rétegezésével vagy lakkal való bevonásával nedvességzáróvá alakítunk.

A találmány szerinti kereskedelmi egységek lehetnek hullámos vagy réteges anyagból vagy ezek kombinációjából előállított karton/doboz/hordó kialakításúak is; az anyagok mindegyike lehet új vagy újrahasznosított anyag.

A fenti karton/doboz/hordó eszközöket a kívánt MVTR jelleg kialakításához belül vagy kívül réteges anyaggal, tipikusan valamilyen fém- vagy műanyag réteggel burkolhatjuk.

A fenti karton/doboz/hordó eszközöket a fentieknek megfelelően nyomtathatjuk és/vagy a megfelelő zárótulajdonságok kialakításához alkalmas anyagokkal, például lakkokkal burkolhatjuk.

Adott esetben alkalmazott adalékanyagok

A találmány szerinti készítmények a fentiekben ismertetett egy vagy több kiválasztott adalékanyagon kívül egyéb adalékanyagokat, például a következőkben ismertetésre kerülő egyéb adalékanyagokat tartalmazhatják.

A találmány egyik tárgyát alkotják a fentiekben ismertetett fehérítőaktivátorok mellett egy nem enzimatikus fehérítőszeret tartalmazó készítmények; de elsősorban a speciális kezelést igénylő textiliák mosásához kívánatosak lehetnek a fehérítőszeret nem tartalmazó granulált mosószerkészítmények is; emiatt a találmány tárgyát képezik a fehérítőszeret nem tartalmazó ilyen készítmények is.

Az ilyen fehérítőszeret nem tartalmazó készítmények esetén a kiválasztott nedvességérzékeny anyagok előnyösen a következők: kolin-észter-poliaszpartát, poliglutamát, maleinsav/akrilsav/vinil-alkohol-terpolimerek, szulfonált polietoxi/propoxi záró fedőcsoportos észter oligomerek, peroxidáz enzim és ezek elegyei.

Fehérítőszer

A fehérítőszer, ha alkalmazzuk, lehet egy szervesetlen persó, például perborát, perszulfát, perkarbonát vagy egy előformázott szerves persav vagy perimidsav, például N,N-ftaloil-amino-peroxi-kaprónsav, 2-karboxi-ftaloil-amino-peroxi-kaprónsav, N,N-ftaloil-amino-peroxi-valeriánsav, peroxi-adipinsav-nonilamid, 1,12-diperoxidodekán-dionsav, peroxi-benzoésav és gyűrűben szubsztituált peroxi-benzoésav, monoperoxi-ftálsav (magnéziumsó-hidrát) és diperoxi-brasszilinsav.

A találmány szerinti fehérítőszeret tartalmazó mosószer fehérítőszer-tartalma tipikusan 1–40 tömeg%, előnyösen 3–30 tömeg% és még előnyösebben 5–25 tömeg%.

A perborát fehérítőszer általában nátriumsó, amely monohidrát vagy tetrahydrát alakban van jelen.

Az általában nátriumsó formájú perkarbonát fehérítőszer átlagos szemcsemérete 250–900 μm , előnyösen 500–700 μm . A nátrium-perkarbonát egy olyan addíciós vegyület, amelynek képlete: $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$.

A perkarbonát tárolási stabilitásának javítására egy, például további, alkálifém-szulfátot és -karbonátot tartalmazó kevert sóból álló bevonatot alkalmazhatunk. Ilyen bevonatokat és bevonó eljárást ismertetnek az 1 446 799 számú nagy-britanniai szabadalmi leírásban. A kevert só bevonóanyag perkarbonáthoz viszonyított tömegaránya (1:2000)–(1:4), előnyösen (1:99)–(1:9) és még előnyösebben (1:49)–(1:19). A kevert só előnyösen nátrium-szulfát és nátrium-karbonát és előnyösen olyan $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ általános képletű vegyület, amelyben n értéke 0,1–3, előnyösen 0,3–1,0 és még előnyösebben 0,2–0,5.

További megfelelő bevonóanyagként alkalmazhatunk (1,6:1)–(2,8:1) tömegarányú $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ komponenseket tartalmazó nátrium-szilikátot vagy magnézium-szilikátot.

A kereskedelemben beszerezhető karbonát/szulfát bevonatos perkarbonát kis mennyiségű nehézfém-szekveszteráló szert, például egy olyan EDTA, 1-hidroxi-etilén, 1,1-difoszfonsav (HEDP) vagy egy amino-foszfát-komponenst is tartalmazhat, amelyet gyártás közben társítanak a készítményhez.

Az előnyös nehézfém-szekveszteráló szerek közé tartoznak a szerves foszfonátok és amino-alkilén-poli(alkilén-foszfonát)-ok, például alkálifém-etán-1-hidroxi-difoszfonátok, nitrilo-trimetilén-foszfonátok, etilén-diamin-tetrametilén-foszfonátok és dietilén-triamin-pentametilén-foszfonátok.

Felületaktív anyagok

A találmány szerinti előnyös mosószerek egy felületaktívanyag-komponenst is tartalmazhatnak, mely a következő lehet:

Alkil-szulfát felületaktív anyag

A találmány szerinti készítményekben alkalmazható alkil-szulfát felületaktív anyagok lehetnek olyan ROSO_3M általános képletű savak vagy ezek vízzoldható sói, amelyekben az R jelentése 10–24 szénatomos szénhidrogéncsoport, előnyösen valamilyen alkil- vagy 10–20 szénatomos alkilrészt tartalmazó hidroxi-alkil-csoport, még előnyösebben 12–18 szénatomos alkil- vagy hidroxi-alkil-csoport, és M jelentése hidrogénatom vagy valamilyen kation, például egy alkálifémkation (például nátrium-, kálium- vagy lítiumkation) vagy ammónium- vagy helyettesített ammóniumcsoport (például metil-, dimetil- és trimetil-ammóniumkation, valamint kvaterner ammóniumkation, mint például tetrametil-ammónium- és dimetil-piperidiniumkation és alkil-aminokból származó kvaterner ammóniumkation, mint például etil-amin, dietil-amin, trietil-amin és ezek elegyei). Az alacsonyabb mosási hőmérsékleteken (például körülbelül 50 °C alatt) előnyös alkalláncok tipikusan 12–16 szénatomosak, és a magasabb mosási hőmérsékleteken (például körülbelül 50 °C felett) előnyös alkalláncok tipikusan 16–18 szénatomosak.

Alkil-alkoxilezett szulfát felületaktív anyagok

A találmány szerinti készítményekben alkalmazható alkil-alkoxilezett szulfát felületaktív anyagok lehetnek olyan $\text{RO(A)}_m\text{SO}_3\text{M}$ általános képletű savak vagy ezek vízzoldható sói, amelyekben az R jelentése egy nem helyettesített 10–24 szénatomos alkil- vagy

10–24 szénatomos alkilrészt tartalmazó hidroxi-alkil-csoport, előnyösen 12–20 szénatomos alkil- vagy hidroxi-alkil-csoport és még előnyösebben 12–18 szénatomos alkil- vagy hidroxi-alkil-csoport; az A jelentése egy etoxi- vagy propoxiegység; m értéke nagyobb, mint 0, tipikusan 0,5–6, előnyösen 0,5–5; és M jelentése hidrogénatom vagy valamilyen kation, például egy fémkation (például nátrium-, kálium-, lítium-, kalcium- vagy magnéziumkation) vagy ammónium- vagy helyettesített ammóniumkation. Idetartoznak az alkil-etoxilezett és az alkil-propoxilezett szulfátok is. A helyettesített ammóniumkationok közé tartoznak például a metil-, dimetil-, trimetil-ammónium- és kvaterner ammóniumkationok, mint például a tetrametil-ammónium- és dimetil-piperidiniumkationok és alkil-aminokból származó kvaterner ammóniumkationok, mint például etil-amin, dietil-amin, trietil-amin és ezek elegyei. Ilyen felületaktív anyag például a 12–18 szénatomos alkil-polietoxilát(1,0)-szulfát, 12–18 szénatomos E(1,0)M, 12–18 szénatomos alkil-polietoxilát(2,25)-szulfát, 12–18 szénatomos E(2,25)M, 12–18 szénatomos alkil-polietoxilát(3)-szulfát, 12–18 szénatomos E(3)M és 12–18 szénatomos alkil-polietoxilát(4)-szulfát, 12–18 szénatomos E(4)M, amelyekben M jelentése előnyösen nátrium vagy kálium.

Egyéb anionos felületaktív anyagok

A találmány szerinti mosószerek készítményekben alkalmazható tisztító hatású anionos felületaktív anyagok lehetnek még a fentiekkel társított vagy önmagukban alkalmazott következő anyagok is: szappansók, ezen belül például nátrium-, kálium-, ammónium- vagy helyettesített ammóniumsók, például mono-, di- vagy trietanol-sók; 9–20 szénatomos lineáris alkil-benzolszulfonátok, 8–22 szénatomos primer vagy szekunder alkán-szulfonátok, 8–24 szénatomos olefinszulfonátok, alkáliföldfém-citrátok pirolizált származékának szulfonálásával előállított szulfonált polikarbonsavak, például az 1 082 179 számú brit szabadalmi leírásban ismertetett 8–24 szénatomos alkil-poliglikol-éter-szulfátok (amelyek legfeljebb 10 mol etilén-oxidot tartalmaznak); alkil-észterszulfonátok, például a 14–16 szénatomos metil-észterszulfonátok; alkil-glicerinszulfonátok; zsiroleil-glicerín-szulfátok, alkil-fenol-etilén-oxid-éter-szulfátok, paraffinszulfonátok, alkil-foszfátok, izetionátok, például az acil-izetionát, N-acil-taurát, alkil-szukcinamát és szulfo-szukcinát, szulfo-szukcinát-monoészterek (elsősorban a 12–18 szénatomos, telített és telítetlen monoészterek), szulfo-szukcinát-diészterek (elsősorban a 6–14 szénatomos, telített és telítetlen diészterek), acil-szarkozinátok, alkil-poliszacharid-szulfátok, például alkil-poliglükózid (a nemionos nem szulfátzott vegyületeket a későbbiekben ismertetjük), elágazó lánccú primer alkil-szulfátok, alkil-polietoxi-karboxilátok, mint például az olyan $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_k\text{CH}_2\text{COO}^\ominus\text{M}^\oplus$ általános képletű vegyületek, amelyekben R jelentése 8–22 szénatomos alkilcsoport, k értéke 0-tól 10-ig terjedő egész szám, és M jelentése egy oldható só alkotó kation. Alkalmazhatók a gyantasavak és hidrogénezett gyantasavak, például a rozin, hidrogénezett rozin, valamint a tallolajban lévő vagy abból származó gyantasa-

vak és hidrogénezett gyantasavak. További példákat találunk a „Surface Active Agents and Detergents” (Vol. and II by Schwartz, Perry and Berch) irodalmi helyen. Számos ilyen felületaktív anyagot ismertetnek a 3 929 678 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban is.

A találmány szerinti készítményekben alkalmazható előnyös felületaktív anyagok az alkil-szulfátok, alkil-alkoxilezett szulfátok és ezek elegyei.

A találmány szerinti mosószerek anionos felületaktívanyag-tartalma, ha alkalmazzuk, tipikusan 1–40 tömeg%, előnyösen 3–20 tömeg%.

Nemionos felületaktív anyagok

A találmány szerinti mosószerek előnyösen egy nemionos felületaktív anyagot is tartalmaznak.

A találmány szerinti készítményekben bármilyen nemionos felületaktív anyag alkalmazható, azonban ezek közül két csoport különösen előnyös. Az egyik csoporthoz tartoznak az alkoxilezett (elsősorban etoxilezett) alkoholok, a másik csoporthoz tartoznak a zsírsavészterek és N-alkil-poli-hidroxi-aminok amidszármazékaiból álló nemionos felületaktív anyagok. Az észterek és aminok amidszármazékait a leírásban polihidroxi-zsírsavamidoknak nevezzük. A találmány szerinti készítményekben különösen jól alkalmazhatók az olyan egy vagy több nemionos felületaktív anyagot tartalmazó elegyek, amelyek legalább egy-egy alkoxilezett alkohol és polihidroxi-zsírsavamid felületaktív anyagot tartalmaznak.

Jól alkalmazható felületaktív anyagok az alkilén-oxid-csoportok (hidrofil természetű csoportok) és szerves hidrofób vegyületek kondenzációs termékei, amelyek lehetnek alifás vagy aromás vegyületek. Egy adott hidrofób csoporttal kondenzált poli(oxi-alkilén)-csoportok hossza úgy változtatható, hogy olyan vízdoldható vegyületek képződjenek, amelyekben a hidrofil és hidrofób elemek a kívánt mértékben kiegyensúlyozottak.

A találmány szerinti készítményekben különösen jól alkalmazható nemionos felületaktív anyagok az alkil-fenolok poli(etilén-oxid) kondenzátumai, például a 6–16 szénatomos alkilcsoportot tartalmazó, egyenes vagy elágazó láncú alkil-fenol kondenzációs termékek, amelyek 1 mol alkil-fenolra számolva 4–25 mol etilén-oxidot tartalmaznak.

Előnyös nemionos felületaktív anyagok az egyenes vagy elágazó láncú, 8–22 szénatomos alifás alkoholok vízdoldható kondenzációs termékei, amelyek 1 mol alkoholra számolva átlagban 25 molig terjedő mennyiségű etilén-oxidot tartalmaznak. Különösen előnyösek a 9–15 szénatomos alkilcsoportot tartalmazó alkoholok kondenzációs termékei, amelyek 1 mol alkoholra számolva 2–10 mol etilén-oxidot tartalmaznak; valamint a propilén-glikol és etilén-oxid kondenzációs termékei. A legelőnyösebbek a 12–15 szénatomos alkilcsoportot tartalmazó alkoholok olyan kondenzációs termékei, amelyek 1 mol alkoholra számolva átlagban 3 mol etilén-oxidot tartalmaznak.

A találmány szerinti készítményekben szintén jól alkalmazható felületaktív rendszerek nemionos felületaktív komponensei lehetnek olyan, a 4 565 647 számú ame-

rikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertetett alkil-poliszacharidok, amelyek körülbelül 6–30 szénatomos, előnyösen 10–16 szénatomos hidrofób csoportot tartalmaznak, és a poliszacharid, például poliglikozid hidrofílcsoport 1,3–10, előnyösen 1,3–3 és még előnyösebben 1,3–2,7 szacharidegységet tartalmaz. Bármilyen 5–6 szénatomos redukáló szacharid-, például glikozil-csoportok (amelyek adott esetben a 2-, 3-, 4- stb. helyzetben kapcsolódó hidrofób csoportokat tartalmaznak és így egy glikoziddal vagy galaktóziddal ellentétes glükózt vagy galaktózt alkotnak) alkalmazható. Az interszacharid kötések például a további szacharidegységek egyik helyzete és az előző szacharidegység 2-, 3-, 4- és/vagy 6-helyzete között vannak.

15 Az előnyös alkil-poliglikozidok egy olyan XXXI általános képletű vegyületek, amelyekben R² jelentése alkilcsoport vagy 10–18 szénatomos, előnyösen 12–14 szénatomos alkilcsoportot tartalmazó alkil-fenil-, hidroxil-alkil- vagy hidroxil-alkil-fenil-csoport; n értéke 2 vagy 3, előnyösen 2; t értéke 0-tól 10-ig, előnyösen 1,3-tól 3-ig és még előnyösebben 1,3-tól 2,7-ig terjed. A glikozil előnyösen glükózból származik. Az ilyen vegyületek előállításakor először az alkoholt vagy az alkil-poli-etoxi-alkoholt állítjuk elő, majd glükózzal vagy egy glükózforrással reagáltatjuk, és így a glikozidot kapjuk (az 1-helyzetben kapcsolódva). A további glikozilegységeket az 1-helyzetük és a megelőző glikozilegységek 2-, 3-, 4- és/vagy 6-helyzete, elsősorban a 2-helyzete közé kapcsolhatjuk.

Egyéb felületaktív anyagok

30 A találmány szerinti mosószerek felületaktívanyag-komponensként tartalmazhatnak még kationos, amfolit, kettős ionos és félpolaros felületaktív anyagokat, valamint a fentiekben ismertetettekén kívül egyéb nemionos felületaktív anyagokat, ezen belül a következőkben ismertetésre kerülő félpolaros nemionos aminos oxidokat is.

A találmány szerinti mosószerek mosóhatású kationos felületaktívanyag-komponenseként hosszú szénláncú szénhidrogén-csoportokat tartalmazó vegyületeket alkalmazunk. Ilyen kationos felületaktív anyagok például az ammónium-felületaktív anyagok, mint például az alkil-di- és -trimetil-ammónium-vegyületek, valamint az olyan XXXII általános képletű vegyületek, amelyekben R² jelentése alkilcsoport vagy 8–18 szénatomos alkil-láncot tartalmazó alkil-benzil-csoport; R³ jelentése egymástól függetlenül lehet –CH₂CH₂–, –CH₂CH(CH₃)–, –CH₂CH(CH₂OH)–, –CH₂CH₂CH₂– csoport és ezek elegyei; az R⁴ jelentése egymástól függetlenül 1–4 szénatomos alkilcsoport, 1–4 szénatomos hidroxil-alkil-csoport vagy a két R⁴-csoport egymáshoz kapcsolódásával képződött benzilgyűrű vagy olyan –CH₂COH–CHOHCOR⁶CHOHCH₂OH általános képletű csoport, amelyben R⁶ jelentése bármilyen olyan hexóz vagy hexózpólimer, amelynek molekulatömege kisebb, mint 1000, és abban az esetben, ha az y értéke nem 0, hidrogénatom; az R⁵ jelentése azonos az R⁴-nél meghatározottakkal vagy olyan alkil-lánc, amelyben az R² és R⁵ szénatomjainak száma összesen legfeljebb 18; és az y értéke egymástól függetlenül 0-tól

15-ig terjed; és az X jelentése bármilyen kompatibilis anion.

A találmány szerinti készítményekben alkalmazható egyéb kationos felületaktív anyagokat ismertetnek a 4 228 044 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban is.

A találmány szerinti mosószerkészítmények kationos felületaktívanyag-tartalma, ha alkalmazzuk, tipikusan 0 tömeg%-tól 25 tömeg%-ig terjed, előnyösen 3–15 tömeg%.

A találmány szerinti mosószerekben jól alkalmazhatók az amfolitikus felületaktív anyagok is. Ezek tágabb értelemben olyan szekunder vagy tercier amin vagy heterogyűrűs szekunder vagy tercier amin alifás származékok, amelyek egyenes vagy elágazó láncú alkilcsoportot tartalmaznak. Az alifás helyettesítő csoportok közül egy legalább 8 szénatomos, tipikusan 8–18 szénatomos és legalább egy anionos vízzel szolubilizálható csoportot, például karboxi-, szulfonát- vagy szulfátcsoportot tartalmaz. Amfolit felületaktív anyagot ismertetnek például a 3 929 678 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban.

A találmány szerinti mosószerkészítmények amfolit felületaktívanyag-tartalma, ha alkalmazzuk, tipikusan 0 tömeg%-tól 15 tömeg%-ig terjed, előnyösen 1–10 tömeg%.

A találmány szerinti mosószerekben jól alkalmazhatók a kettős ionos felületaktív anyagok is. Ezek tágabb értelemben szekunder vagy tercier amin heterogyűrűs szekunder vagy tercier amin alifás származékok vagy kvaterner ammóniumszármazékok vagy kvaterner foszfónium vagy tercier szulfóniumvegyületek. Ilyen kettős ionos felületaktív anyagot ismertetnek például a 3 929 678 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban is.

A találmány szerinti mosószerkészítmények kettős ionos felületaktívanyag-tartalma, ha alkalmazzuk, tipikusan 0 tömeg%-tól 15 tömeg%-ig terjed, előnyösen 1–10 tömeg%.

A félpoláros nemionos felületaktív anyagok a nemionos felületaktív anyagok olyan speciális felületaktív anyagok, amelyek lehetnek olyan vízzoldható aminoxidok, amelyek egy 10–18 szénatomos alkilcsoportot és két 1–3 szénatomos alkilcsoportot vagy hidroxialkilcsoportot tartalmaznak; vagy vízzoldható foszfinoxidok, amelyek egy 10–18 szénatomos alkilcsoportot és két 1–3 szénatomos alkilcsoportot vagy hidroxialkilcsoportot tartalmaznak.

A félpoláros nemionos tisztító hatású felületaktív anyagok közé tartoznak a XXXIII általános képletű aminoxid felületaktív anyagok.

Mosószerépítők

A találmány szerinti mosószerek egy mosószerépítő anyagot tartalmaznak. Ez előnyösen valamilyen nem foszfát mosószerépítő anyag, de a foszfát tartalmú típusok is a találmány tárgyköréhez tartoznak. Ez utóbbiak közé tartoznak például a következő anyagok: alkálifém-karbonátok, -hidrogén-karbonátok, -szilikátok, alumínium-oxid-szilikátok, karboxilátok és ezek elegyei. A találmány szerinti granulált mosószerek mosószerépí-

tőanyag-tartalma a készítmény tömegére számolva 1–80 tömeg%, előnyösen 20–60 tömeg%, és a folyékony mosószerek mosószerépítőanyag-tartalma 1–30 tömeg%.

Megfelelően alkalmazhatók az olyan szilikátok, amelyek $\text{SiO}_2:\text{NaO}_2$ molaránya 1,6–3,4, és előnyösen az olyan, úgynevezett amorf szilikátok, amelyek $\text{SiO}_2:\text{NaO}_2$ molaránya 2,0–2,8.

A szilikátok családján belül nagyon előnyösek az olyan XXXIV általános képletű kristályosan rétegezett nátrium-szilikátok, amelyekben M jelentése nátrium- vagy hidrogénatom, x értéke egy 1,9-től 4-ig terjedő szám, és y értéke egy 0-tól 20-ig terjedő szám. Ilyen típusú kristályosan rétegezett nátrium-szilikátokat ismertetnek az EP-A-0164514 számú közzétételi iratban; ezek előállítási eljárását a DE-A-3417649 és a DE-A-3742043 számú közzétételi iratban ismertetik. A találmány céljaira megfelelő fenti általános képletű vegyületben x értéke 2, 3 vagy 4, előnyösen 2. Még előnyösebben az M jelentése nátriumatom, és az y értéke 0. Ilyen vegyület előnyösen az $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Ezek az anyagok NaSKS-5, NaSKS-7, NaSKS-11 és NaSKS-6 kereskedelmi néven a Hoechst AG FRG gyártóvállalat termékei. Ezek közül a legelőnyösebb az NaSKS-5 kereskedelmi nevű $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. A kristályosan rétegezett szilikátokat szárazon kevert szilárd anyagként vagy egyéb anyagokkal alkotott szilárd agglomerátumként társítják.

A találmány szerinti készítményekben ugyan számos alumínium-szilikát ioncserélő anyag alkalmazható, azonban előnyös az olyan XXXV általános képletű egységes sejt szerkezetű alumínium-szilikát zeolit, amelyben a z és y értéke legalább 6, a z:y molarány 1,0–0,4, és a z értéke 10-től 264-ig terjed. A találmány céljaira alkalmazható amorf hidratált alumínium-szilikát anyagok olyan XXXVI vegyület, amelyben M jelentése nátrium- vagy káliumatom, ammónium- vagy helyettesített ammóniumcsoport, z értéke 0,5–2, és y értéke 1. Az ilyen anyagok ioncserélő kapacitása legalább 50 mg kalcium-karbonát-ekvivalens keménység/1 g vízmentes alumínium-szilikát. A szemcseméret előnyösen 0,01–10 μm .

A találmány céljaira megfelelő alumínium-szilikát ioncserélő építőszerek hidratált állapotúak, és kristályos anyag esetén 10–28 tömeg% vizet, amorf anyag esetén potenciálisan még nagyobb mennyiségű vizet tartalmaznak. A nagyon előnyös kristályos alumínium-szilikát ioncserélő anyagok kristályszerkezetükben 18–22 tömeg% vizet tartalmaznak. A kristályos alumínium-szilikátok további jellemzője, hogy szemcseátmérőjük 0,1–10 μm . Az amorf anyagok gyakran kisebbek, alsó mérethatáruk például kisebb, mint 0,01 μm . Az ioncserélő anyagok előnyös szemcseátmérője 0,2–4 μm . A leírásban alkalmazott „szemcseátmérő” érték egy adott ioncserélő anyag hagyományos analitikai eljárásokkal, például letapogató elektronmikroszkópot alkalmazó mikroszkópiás eljárással mért tömeg szerinti átlagos szemcseátmérőjét jelenti.

A találmány céljaira megfelelő alumínium-szilikát ioncserélő anyagok kereskedelmi termékek. Ezek az

anyagok lehetnek kristályos vagy amorf szerkezetűek és szintetikus vagy természetes eredetűek. Alumínium-szilikát ioncserélőanyag-előállítás eljárását ismertetnek a 3 985 669 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban. A találmány céljaira megfelelő előnyös szintetikus kristályos alumínium-szilikát ioncserélő anyag Zeolit A, Zeolit X és MAP kereskedelmi néven kapható. Ez utóbbi ismertetését megtaláljuk az EPA 384 070 számú európai közzétételi iratban. A kristályos alumínium-szilikát ioncserélő anyagok közül különösen előnyös az olyan XXXVII általános képletű Zeolit A, amelyben x értéke 20–30 μm , elsősorban körülbelül 27 μm , és szemcsemérete általában kisebb, mint 5 μm .

A megfelelő, egy karboxilátsoportot tartalmazó karboxilát típusú építőanyagok közé tartoznak a tejsav, glikolsav és ezek éterszármazékai, amint azt a 831 369, 821 369 és 821 370 számú belga szabadalmi leírásokban ismertetik. A két karboxilátsoportot tartalmazó polikarboxilátok közé tartoznak a borostyánkősav, malonsav, (etilén-dioxi)-dicetsav, maleinsav, diglikolsav, bórsav, tartronsav és fumársav vízzoldható sói, valamint a 2 446 686 és 2 446 687 számú német közzétételi iratban, valamint a 3 935 257 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertetett éter-karboxilátok, ezen túlmenően a 840 623 számú belga szabadalmi leírásban ismertetett szulfinil-karboxilátok. A három karboxilátsoportot tartalmazó polikarboxilátok közé tartoznak a vízzoldható citrátok, akonitrátok és citrakonátok, valamint a szukcinátszármazékok, mint például az 1 379 241 számú brit szabadalmi leírásban ismertetett karboxi-metil-oxi-szukcinátok, a 7205873 számú holland közzétételi iratban ismertetett laktóxi-szukcinátok és az oxo-polikarboxilát anyagok, például az 1 387 447 számú nagy-britanniai szabadalmi leírásban ismertetett 2-oxa-1,1,3-propán-trikarboxilátok.

A négy karboxilátsoportot tartalmazó polikarboxilátok közé tartoznak az 1 261 8291 számú brit szabadalmi leírásban ismertetett oxo-diszukcinátok, valamint az 1,1,2,2-etán-tetrakarboxilátok, 1,1,3,3-propán-tetrakarboxilátok és 1,1,2,3-propán-tetrakarboxilátok. A szulfohelyettesítő csoportot tartalmazó polikarboxilátok közé tartoznak az 1 398 421 és az 1 398 422 számú nagy-britanniai, valamint a 3 936 448 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokban ismertetett szulfo-szukcinát-származékok és az 1 082 179 számú brit szabadalmi leírásban ismertetett szulfonált pirolizált citrátok és az 1 439 000 számú nagy-britanniai szabadalmi leírásban ismertetett foszfátszubsztituenszt tartalmazó polikarboxilátok.

Az aliciklikus és heterociklikus polikarboxilátok közé tartoznak a ciklopentán-cisz,cisz,cisz-tetrakarboxilátok, ciklopentadién-pentakarboxilátok, 2,3,4,5-tetrahidrofurán-cisz,cisz,cisz-tetrakarboxilátok, 2,5-tetrahidrofurán-cisz,cisz-dikarboxilátok, 2,2,5,5-tetrahidrofurán-tetrakarboxilátok, 1,2,3,4,5,6-hexán-hexakarboxilátok és a polihidroxi-alkoholok, például a szorbit, mannit és xilit karboxi-metil-származékai. Az aromás polikarboxilátok közé tartoznak a mellitsav-, piromellitsav- és ftálsavszármazékok, amint azt az 1 425 343 számú nagy-britanniai szabadalmi leírásban ismertetik.

Adott esetben alkalmazott egyéb adalékanyagok

A találmány szerinti készítményekben adott esetben a mosószerkészítményekben szokásosan alkalmazott egyéb adalékanyagokat is alkalmazhatjuk. Ilyenek például a következő anyagok: egyéb fehérítőaktivátorok, egyéb kelátképző szerek, egyéb enzimek, iszapképződés elleni szerek, textillágyító szerek, elsősorban a textillágyító anyagok, valamint festékek, töltőanyagok, optikai fényesítőszerkezetek, pH-szabályozó szerek, nem építő jellegű lúgforrások, enzinstabilizátorok, hidrotropok, oldószerkezetek és parfümök.

Egyéb fehérítőaktivátorok

A találmány szerinti készítmények járulékos fehérítőszer-komponenseként különösen előnyösek az olyan XXXVIII általános képletű N,N,N',N' -tetraacilezett vegyületek, amelyekben x értéke 0 vagy 1-től 6-ig terjedő egész szám.

Ilyen vegyület például a tetraacetyl-metilén-diamin (TAMD), melyben $x=1$, tetraacetyl-etilén-diamin (TAED), melyben $x=2$ és a tetraacetyl-hexilén-diamin (TAHD), melyben $x=6$. Ilyen és ezekkel analóg vegyületeket ismertetnek például a GB-A-907 356 számú közzétételi iratban. Járulékos fehérítőszer-komponenseként legelőnyösebben alkalmazható peroxisav fehérítőaktivátor-komponens a TAED.

A peroxisav fehérítőszer-komponensek további előnyös csoportját alkotják az olyan XXXIX és XL általános képletű amidhelyettesített vegyületek, amelyekben R^1 jelentése 1–14 szénatomos aril- vagy alkarilcsoport, R^2 jelentése 1–14 szénatomos alkilén-, arilén- és alkarilén-csoport, és R^5 jelentése 1–10 szénatomos hidrogénatom vagy egy alkil-, aril- vagy alkarilcsoport, és L lényegében lehet bármilyen lehasadó csoport. Az R^1 előnyösen 6–12 szénatomos, az R^2 előnyösen 4–8 szénatomos. Az R^1 lehet egyenes vagy elágazó láncú alkil-, elágazó láncú szubsztituenszt tartalmazó, helyettesített aril- vagy alkil-aril-csoport vagy mindkettő, és származhat akár szintetikus, akár természetes forrásból, például faggyúzsír-ból. Az R^2 lehet számos analóg szerkezetű csoport. A szubsztituens lehet alkil- vagy arilcsoport, halogén-, nitrogén- vagy kénatom vagy egyéb tipikus szerves szubsztituens csoport vagy vegyület. Az R^5 jelentése előnyösen hidrogénatom vagy metilcsoport. Az R^1 és R^5 összesen legfeljebb 18 szénatomot tartalmazhat. Ilyen típusú amidhelyettesített fehérítőaktivátor-vegyületeket ismertetnek az EP-A-0170386 számú közzétételi iratban.

Egyéb kelátképző szerek

A találmány szerinti mosószerkészítmények az EDDS-től eltérő egyéb vas- és/vagy mangán-kelátképző szert is tartalmazhatnak. Ilyen kelátképző szerként alkalmazhatunk aminosav-karboxilátokat, amino-foszfónátokat, polifunkcionálisan helyettesített aromás kelátképző szereket és ezek elegyeit, amint azt a későbbiekben ismertetjük. Különösebb elméleti fejtegetések nélkül azt mondhatjuk, hogy ezek azért előnyösek, mert a vas- és mangánnal oldható kelátokat képeznek, és így ezeket eltávolítják a mosóléből.

Ilyen adott esetben alkalmazott kelátképző szerek lehetnek a következő anyagok: etilén-diamin-tetraacetyl-

tok, N-hidroxi-etil-etilén-diamin-tetraacetátok, nitrilotriacetátok, etilén-diamin-tetrapropionátok, trietilén-tetramin-hexaacetátok, dietilén-triamin-pentaacetátok és etanol-diglicinek, ezek alkálifém-, ammónium- és helyettesített ammóniumsói, valamint ezek elegyei.

A találmány szerinti készítményben alkalmazott kelátképző szerként amino-foszfónátok is alkalmazhatók abban az esetben, ha a mosószerkészítményben legalább kis mennyiségű foszfortartalom megengedett. Ilyen anyagok például az etilén-diamin-tetrakisz(metil-foszfónát)-ok (másnéven DEQUEST). Ezek az amino-foszfónátok előnyösen legfeljebb 6 szénatomos alkil- vagy alkenilcsoportot tartalmaznak.

A találmány szerinti készítményekben polifunkcionálisan helyettesített aromás kelátképző szerek is alkalmazhatók. (Lásd: a 3 812 044 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírást.) Az ilyen típusú vegyületek közül előnyösek a sav formájú dihidroxidiszulfo-benzol-származékok, például az 1,2-dihidroxidiszulfo-benzol.

Egyéb enzimek

A találmány szerinti mosószerkészítmények a peroxidázon és amidázon kívül más enzimikus anyagot is tartalmazhatnak. Ilyen enzimikus anyagok például a proteázok, lipázok, cellulázok és ezek elegyei. Megfelelő lipáz enzim például a Novo Industries A/S (Dánia) gyártmányú, Lipolase kereskedelmi nevű szer, és jól alkalmazhatók az EP-A-0258068 számú közzétételi iratban ismertetett lipázok (Novo Nordisk) is, például a Lipolase 165 KLU (KLU=Kilo Lipolase Unit).

Előnyösek a kereskedelemben kapható proteáz enzimek, köztük a Novo Industries A/S (Dánia) gyártmányú, Alcalase és Savinase kereskedelmi nevű termék, valamint az International Bio-Synthetics, Inc. (Hollandia) gyártmányú, Maxatase kereskedelmi nevű termék, például a Savinase 13 KNPU (KNPU=Kilo Novo Protase Unit).

Az egyéb proteázok közé tartoznak a 130 756 számú európai közzétételi iratban ismertetett Protease A és Protease B kereskedelmi nevű termékek is.

A találmány szerinti mosószerke előnyös előállítási eljárása

A találmány szerinti mosószerke előnyös előállítási eljárásában, elsősorban ha nagy térfogatsűrűségű készí-

mény előállítása kívánatos, a késztermék felületaktív-komponensének egy részét vagy egészét külön szemcsés anyag formájában társítjuk; ezek a szemcsék lehetnek pehely, apró szemcse, nudli, szalag vagy egyéb formájúak, előnyösen azonban granulátumok. A legelőnyösebb előállítási eljárásban a porokat (például az alumínium-szilikátot vagy a karbonátot) nagyon aktív felületaktív anyagpasztával agglomeráljuk, és a szemcsék méretét a meghatározott tartományban tartjuk. Az ilyen eljárásban egy vagy több agglomerátorban, például serpenyős agglomerátorban, Z-késes keverőben vagy még előnyösebben egy olyan in-line mixerben, amelyet a Schugi (Holland) BV, 29 Chromstadt 8211 As, Lelystad, Hollandia és a Gebruder Lodgie Maschinenbau GmbH, D-4790 Paderborn 1, Elsenerstrasse 7-9, Pf. 2050, Németország gyárt. A legelőnyösebbek a nagy nyíróerejű keverők, ilyen például a Lodgie CB kereskedelmi nevű termék.

A nagyon aktív felületaktív anyag mennyisége az alkalmazott összes felületaktív anyagra számolva 50-95 tömeg%, előnyösen 70-85 tömeg%. A felületaktív anyagrendszer lehet anionos, nemionos, kationos, amfoter, kettős ionos vagy ezek elegyei. A paszta agglomerátorba való szivattyúzását olyan magas hőmérsékleten végezzük, amelyen a szivattyúzható viszkozitás fennmarad, de az alkalmazott anionos felületaktív anyag még nem bomlik el. Tipikusan 50-80 °C üzemi hőmérsékletet alkalmazunk.

A szemcsés felületaktív anyag nagyon aktív felületaktív anyagpasztából való előállítási eljárásának egy különösen előnyös változatát az 510 746 számú európai szabadalmi leírásban ismertetik.

A szabadon folyó szemcsés anyagokat a fentiekben ismertetett eljárással állíthatjuk elő, majd hozzákeverjük a többi mosószerkomponenst, és így a kész detergens készítményt kapjuk. Ezt a keverést bármilyen megfelelő berendezéssel végezhetjük. A folyékony mosószerkeket, például nemionos felületaktív anyagot és a parfümöt a granulátum egy vagy több összetevőjének vagy a kész készítmény felületére visszük fel szórással.

Példák

Találmány szerinti granulált mosószerke készítményeket állítunk elő a következő összetevőkből.

Táblázat

Példák	1	2	3	4	5	6	7	8
Komponens	(tömeg%)							
Lineáris alkil-szulfonát	7	0	0	0	0	0	0	0
Faggyúalkil-szulfát	3	0	0	0	0	0	0	0
Alkil-szulfát	0	9	6	9	12	12	9	6
Alkil-etoxilát-szulfát	0,2	2	1	2	2	3	3	3
Kókuszkolin-észter	0	0	0	0	0	0	0	0
Alkil-etoxilát (5-7-szeresen etoxilezett)	4	5	10	6	4	7	8	12

Táblázat (folytatás)

Példák	1	2	3	4	5	6	7	8
Komponens	(tömeg%)							
Alkil-N-metil-glükózamid	0	2	3	3	1	3,5	3,5	3,5
Perborát	22	0	0	0	0	0	0	0
Perkarbonát	0	22	19	22	24	0	0	0
(6-Oktán-amido-kaproil)-oxi-benzolszulfonát	0	5	0	0	0	0	0	0
Benzoil-kaprolaktám	0	0	2	5	0	0	0	0
N-[4-(Trietil-ammónio-metil)-benzoil-kaprolaktám]-kloridsó	0	0	0	0	4	0	0	0
N,N,N,N-Tetraacetyl-etylén-diamin	5	0	2	5	0	0	0	0
S,S-Etilén-diborostyánkősav	0	0	0,5	0,5	0,5	0	0	0
Peroxidáz 1 PODU/g	0	0,4	0	0,3	0,1	0,2	0	0,1
Termamyl 60 KNU/g	0,6	0,3	0	0,2	0,5	0,8	0,2	0,2
Fungamyl 1600 FAU/g	0	0,125	0,2	0,2	0,2	0	0,3	0,3
Lipolase 165 KLU/g	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Celluláz 1000 CEVU/g	0,1	0,2	0,3	0	0,3	0,2	0,2	0,2
Endoglükánáz 5000 CEVU/g	0	0,1	0,1	0	0,1	0,1	0,1	0,1
Proteáz (Savinase) 13 KNPU/g	0,4	0,5	0,7	0,7	0,5	0,7	0,7	0,7
Alumínium-szilikát (Zeolit A)	21	13	15	15	18	19	21	23
Rétegezett szilikát	0	12	11	11	9	9	11	7
Nátrium-citrát	6	5	4	4	3	11	9	8
Nátrium-karbonát	16	8	7	7	7	11	11	9
Nátrium-szilikát	3	0	0	0	0	4	6	8
Szulfát	4	0,6	0,6	0,6	0,6	0	0	0
Szennylazító polimer (oligomer észter)	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Polivinil-N-oxid (PVNO)	0,3	0	0	0,5	0,2	0,2	0,4	0,3
Poli(vinil-pirrolidon/vinil-imidazol) PVPVI kopolimer	0	0,05	0	0	0,2	0	0,5	0,1
Maleinsav/akrilsav/vinil-alkohol terpolimer	0	0	3	4	0	3	0	0
Poliaszpartát	0	0	0	0	0	0	4	2
Parfümkapszula	0	0	0,2	0	0	0	0	0,4
Kisebb mennyiségű egyéb összetevők	100%-ig kiegészítő mennyiség							

Ha a találmány szerinti készítményeket MVTR= $=5 \text{ g/m}^2/\text{nap}$ nedvesgőz-átviteli sebességű műanyag, például rétegezett polietilénzsákokba vagy $0,5 \text{ g/m}^2/\text{nap}$ MVTR-értékű műanyag tartályokba töltjük és légmentesen lezárjuk. Az így csomagolt mosószerkészítmények $35 \text{ }^\circ\text{C}$ -on 80% relatív nedvességtartalmú környezetben 4 hétig tartó tárolást követően is kiváló stabilitást mutatnak. A készítmények $35 \text{ }^\circ\text{C}$ -on mért egyensúlyi relatív nedvességtartalma (eRH) 4 hét tárolás után 10%-tól 28%-ig terjed.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Granulált mosószerkészítményt tartalmazó csomagolórendszer-kombináció, melyben a mosószerkészítmény legalább egy nedvességérzékeny összetevőt tartalmaz az alábbiak közül:
 - polihidroxi-zsírsvamid nemionos felületaktív anyagok,
 - fehérítőaktivátorok, amelyek alkanoil-oxi-benzoil-szulfonátok, amidoszarmazékok, benzoxazinszarmazé-

kok, kvaternerhelyettesített vegyületek vagy ezek elegyei lehetnek;

- polimerek, amelyek poliamin-N-oxidok, N-vinil-pirrolidon és N-vinil-imidazol kopolimerek, poli(vinil-oxazolidon)-ok és poli(vinil-imidazolin)-ok, poliaszpartát, poliglutamát, maleinsav/akrilsav/vinil-alkohol terpolimerek, szulfonált polietoxi/propoxi záró fedőcsoportos észter oligomerek vagy ezek elegyei lehetnek;
- peroxidáz enzimek;
- amiláz enzimek;
- etilén-diamin-borostyánkősav kelátképző szerek;
- parfümkapszulák; vagy
- ezek elegyei;

azzal jellemezve, hogy a mosószerkészítmény egyensúlyi relatív nedvességtartalma 35 °C-on 30% alatt van, és a csomagolórendszer egy műanyag fóliából vagy műanyag/papír laminátumból készült, összehajtható, lezárt, újratöltő zsákból áll, melynek nedvesgőz-átviteli sebessége 1–15 g/m²/nap.

2. Az 1. igénypont szerinti kombináció, *azzal jellemezve*, hogy a mosószerkészítmény egy mosodai mosószerkészítmény, amely tartalmaz egy felületaktív anyagot és egy mosószerépitőt.

3. A 2. igénypont szerinti kombináció, *azzal jellemezve*, hogy a készítmény térfogatsűrűsége nagyobb, mint 650 g/liter.

5 4. A 3. igénypont szerinti kombináció, *azzal jellemezve*, hogy a készítményben a felületaktív anyagnak legalább egy része agglomerátum vagy extrudátum formájú.

10 5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti kombináció, *azzal jellemezve*, hogy a készítmény tartalmaz egy peroxigén vagy peroxisav fehérítőszert.

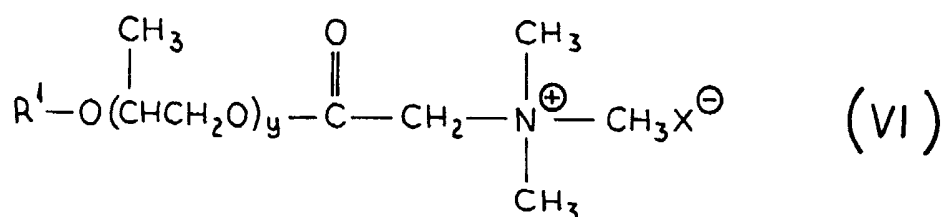
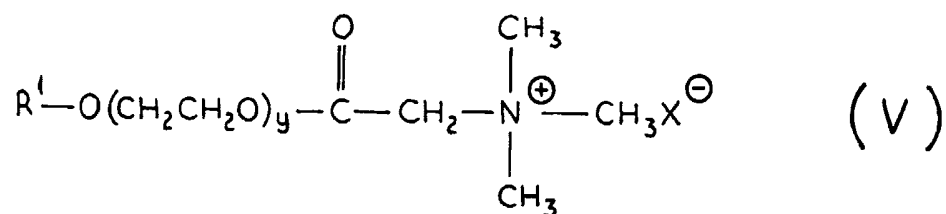
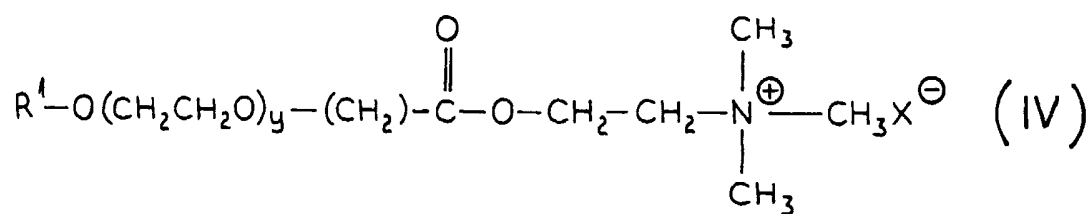
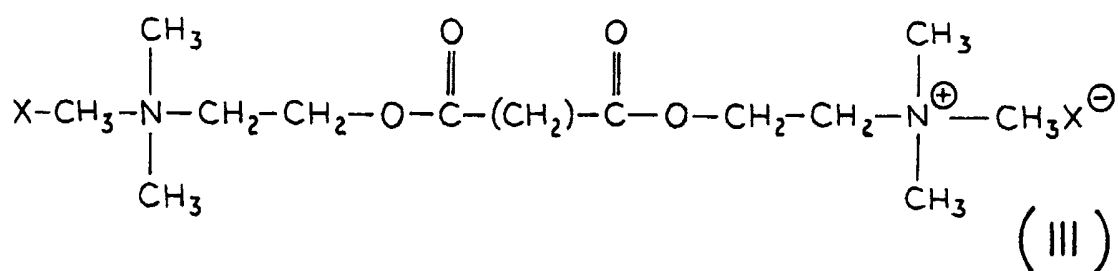
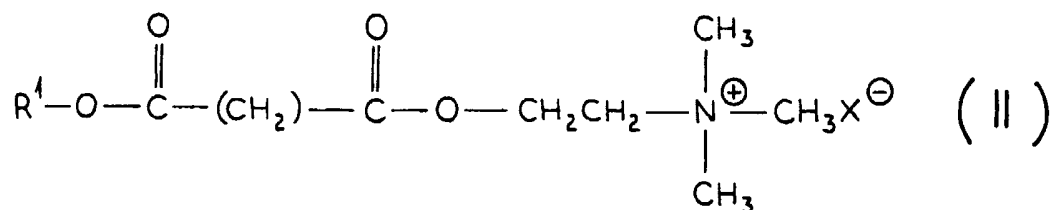
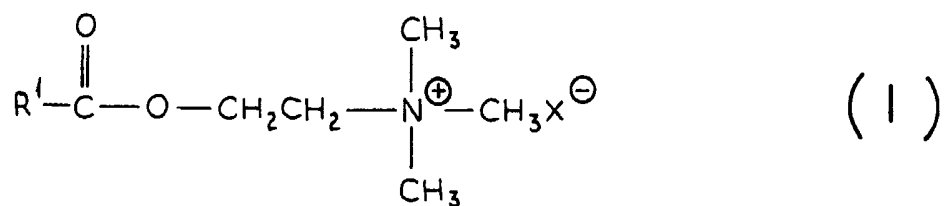
15 6. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti kombináció, *azzal jellemezve*, hogy a készítmény fehérítőszermentes, és a nedvességérzékeny összetevő

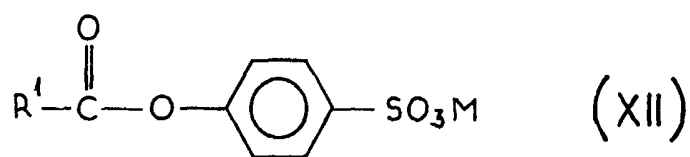
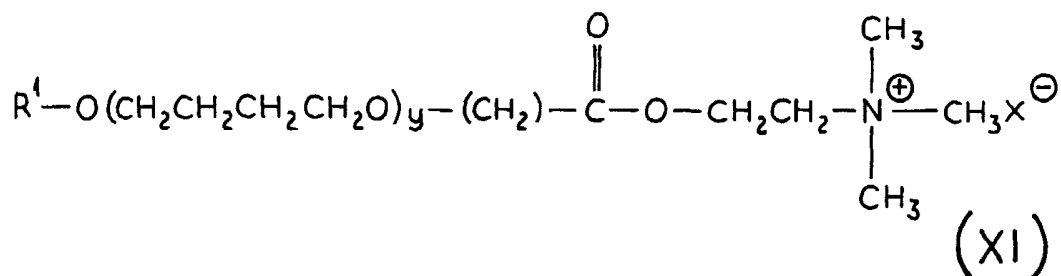
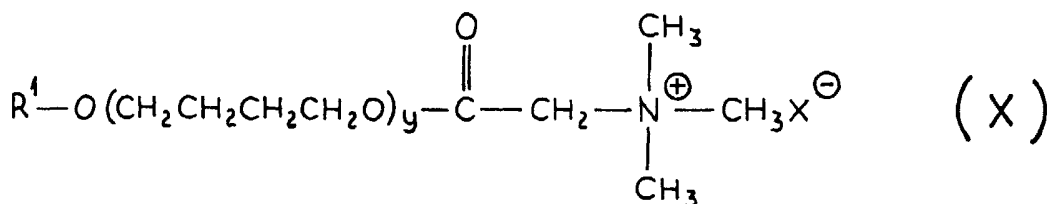
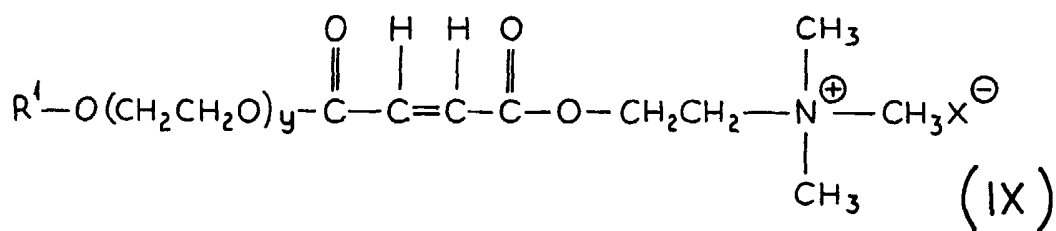
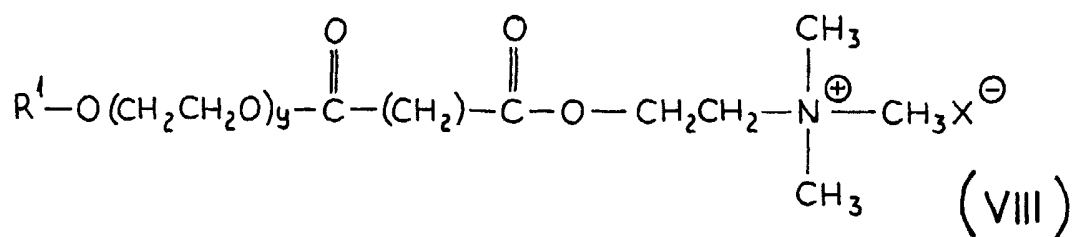
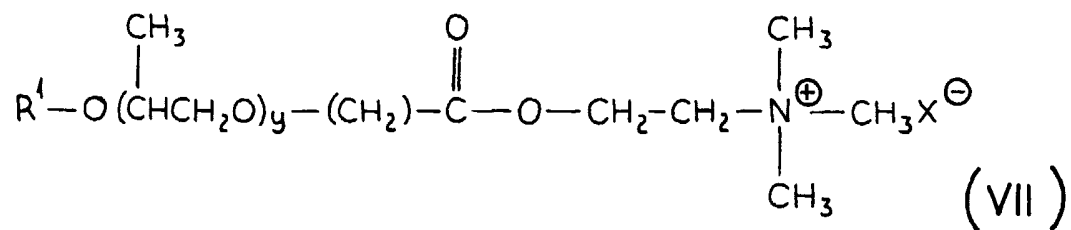
– egy kolin-észter kationos felületaktív anyag,
– egy polimer, amely poliaszpartát, poliglutamát, egy maleinsav/akrilsav/vinil-alkohol terpolimer, egy szulfonált polietoxi/propoxi záró fedőcsoportos észter oligomer lehet,

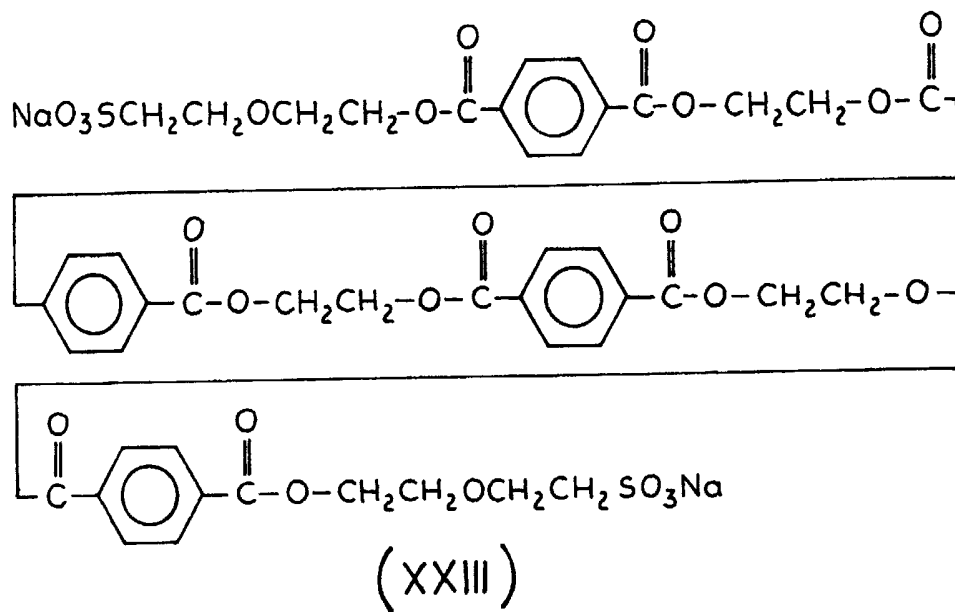
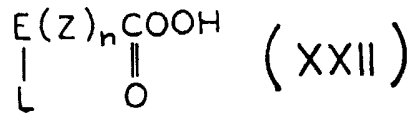
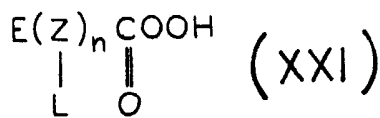
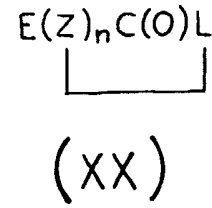
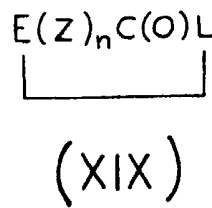
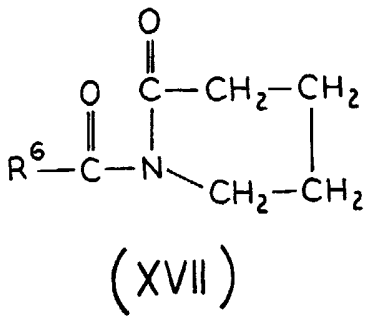
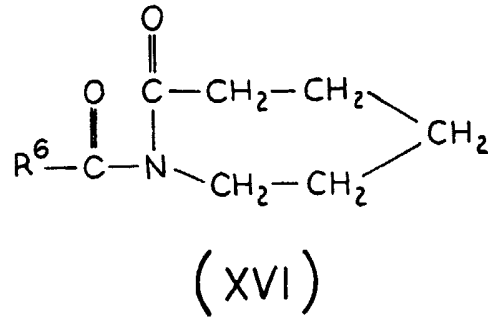
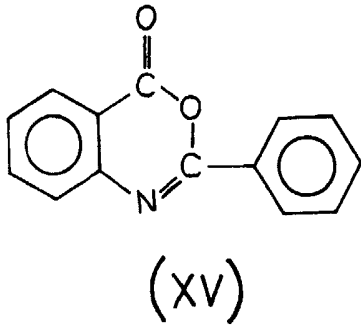
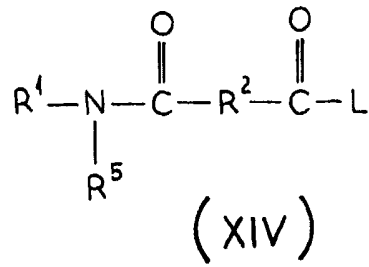
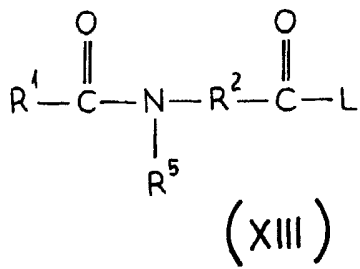
– egy peroxidáz enzim vagy

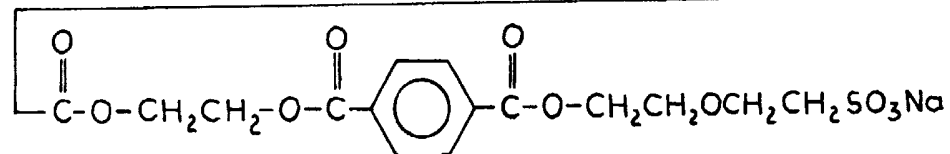
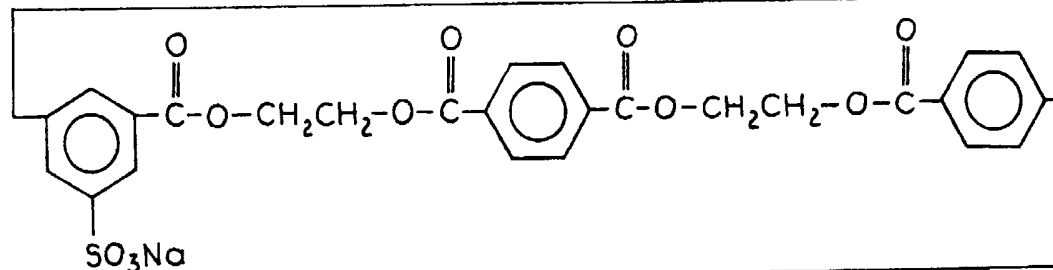
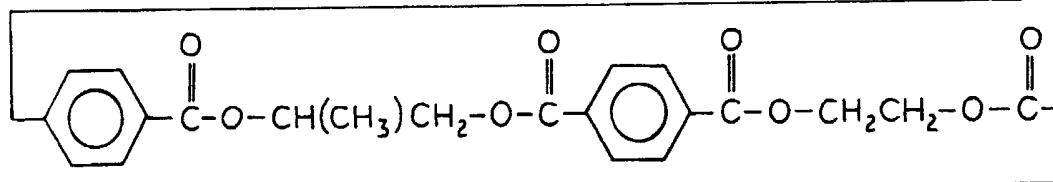
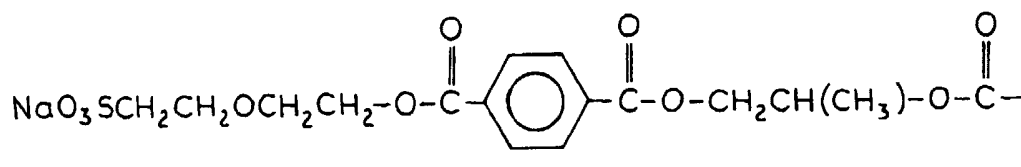
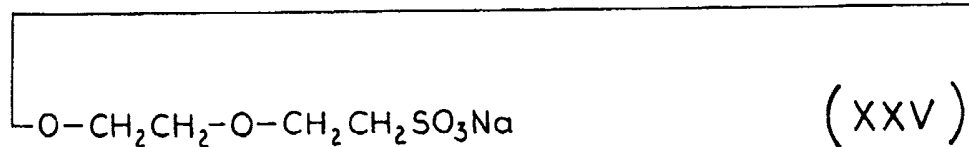
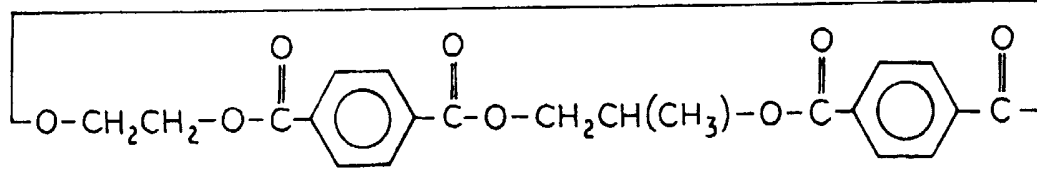
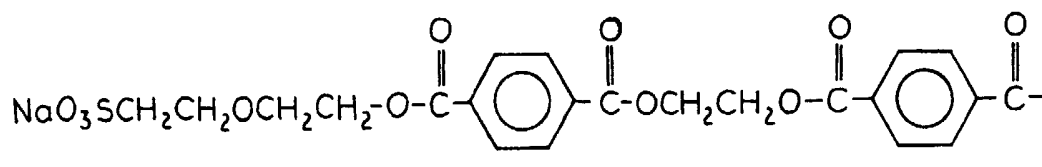
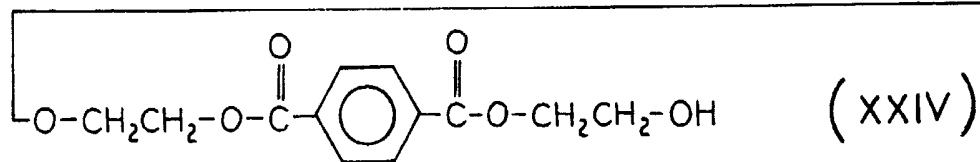
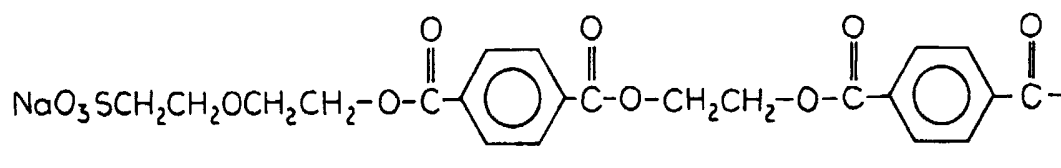
20 – ezek elegyei.

7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti kombináció, *azzal jellemezve*, hogy a műanyag egy poliolefin.

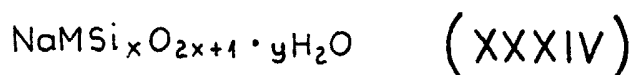
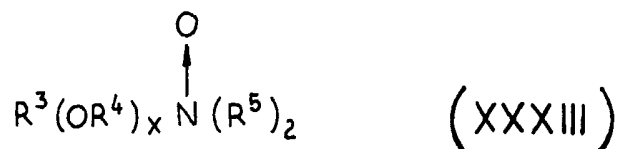
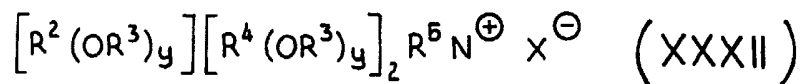
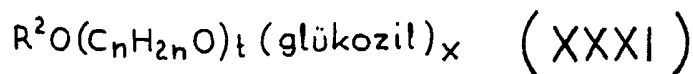
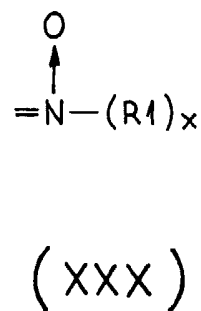
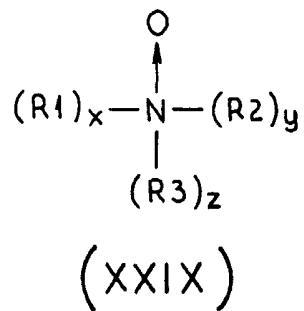
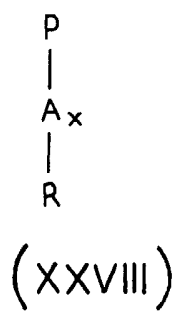
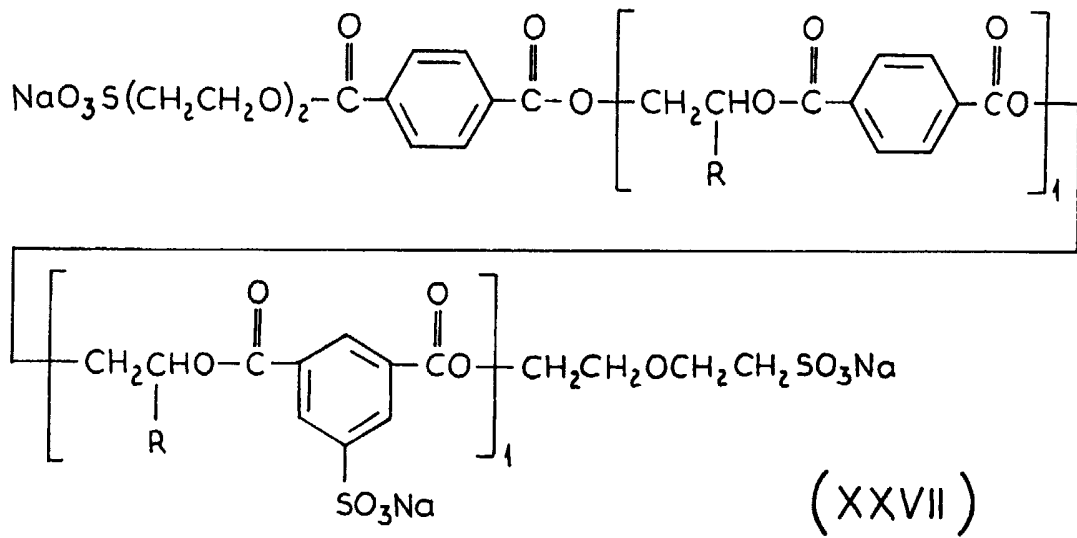


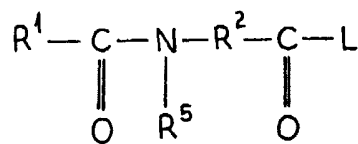
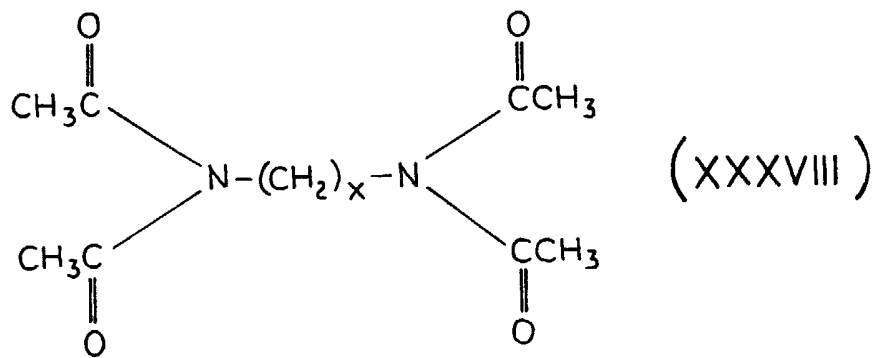
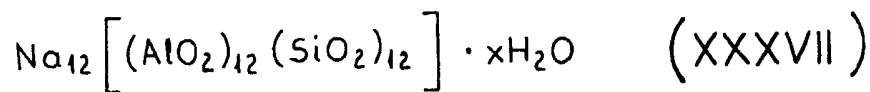
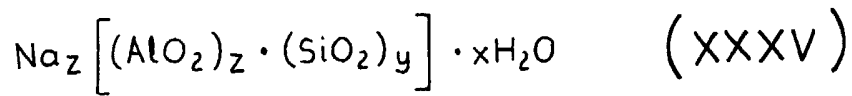




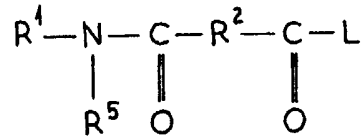


(XXVI)

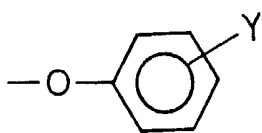




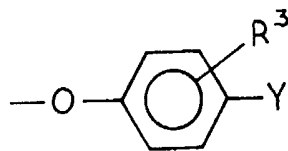
(XXXIX)



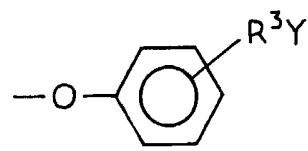
(XL)



(a)



(b)



(c)

[A]

