

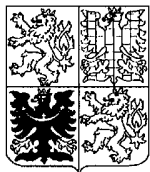
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 942

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **15.09.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **15.09.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/058892**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13.09.2000**
(Věstník č. 9/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/US98/19139**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/14245**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 B 11/20

C 08 B 15/00

C 11 D 3/22

(71) Přihlašovatel:

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

(72) Původce:

Leupin Jennifer Ann, Cincinnati, OH, US;
Boyer Stanton Lane, Fairfield, OH, US;
Gosselink Eugene Paul, Cincinnati, OH, US;
Wang Jiping, West Chester, OH, US;
Hunter Kathleen Brenner, Villa Hills, KY, US;
Washington Nodie, Wilberforce, OH, US;

(74) Zástupce:

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

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Prací detergentní prostředky s polymery na bázi
celulosity prospívající vzhledu a celistvosti tkanin,
které jsou v nich vyprány**

(57) Anotace:

Prostředky a způsoby, které využívají určité oligomerní nebo polymerní materiály na bázi celulosity jako činidla určená pro úpravu tkanin, která kladně ovlivní vzhled tkanin a celistvost tkanin a textilií, vypraných v pracích roztocích, které obsahují takové materiály. Oligomerní nebo polymerní materiály na bázi celulosity jsou sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém je každé R vybráno ze skupiny sestávající z R_C, R_H a skupiny obecného vzorce II. Každé R₂ je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z H a C₁-C₄ alkylu. Každé R_C je skupina obecného vzorce III a každé R_H je skupina obecného vzorce IV. Stupeň substituce skupiny R_H je 0,001 až 0,3 a stupeň substituce skupiny R_C, kde Z je H nebo M je 0,2 až 2,0.

Prací detergentní prostředky s polymery na bázi celulosy prospívající vzhledu a celistvosti tkanin, které jsou v nich vyprány

Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká prostředků v tekuté nebo v granulované formě určených pro použití při praní, kdy tyto prostředky obsahují polymery na bázi celulosy nebo oligomerní materiály, které kladně ovlivňují vzhled a celistvost tkanin a textilií vypraných v pracích roztocích vzniklých z těchto prostředků.

Dosavadní stav techniky

Je samozřejmě dobře známo, že při pravidelných cyklech používání a praní tkanin a textilií má toto používání a praní nepříznivý vliv na vzhled a celistvost tkanin a textilií z oblékaných šatů a prádla. Tkaniny a textilie se časem a používáním opotřebovávají. Praní tkanin a textilií je nutné pro odstraňování nečistot a skvrn, které vznikají běžným používáním. Nicméně, samo praní během mnoha cyklů může nepříznivě ovlivnit celistvost a vzhled takových tkanin a textilií.

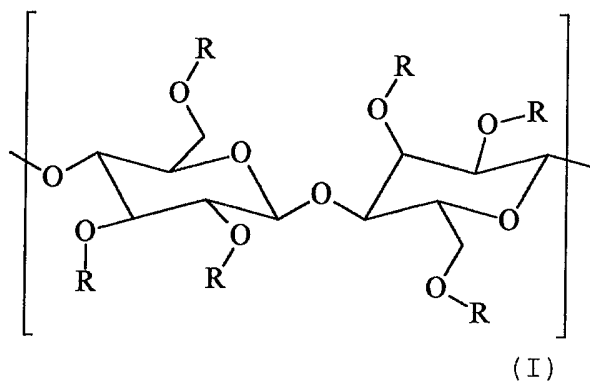
Narušení celistvosti a vzhledu se projevuje několika způsoby. Mechanickým působením praní se ze struktury tkaných a pletených tkanin/textilií vytlačují krátká vlákna. tato vytlačená krátká vlákna tvoří cupaninu, roztřepení nebo "kuličky", které jsou viditelné na povrchu tkanin a působí špatně na vzhled tkaniny. Dále, opakované praní tkanin a textilií, zejména v pracích prostředcích obsahujících bělidla, může odstranit z tkanin a textilií barvu a způsobit vybledlý, obnošený vzhled, který je výsledkem nižší intenzity barev a, v mnoha případech, výsledkem změn v odstínu barev.

Na základě uvedených skutečností je jasné, že existuje potřeba nalézt materiály, které by se přidaly do pracích detergentních produktů interagovaly s vlákny tkanin a textilií praných takovými produkty, a tak snížily nebo minimalizovaly narušování vzhledu praných tkanin/textilií. Každý takový aditivní produkt do detergentu by měl být schopen kladně působit na vzhled a celistvost tkanin, aniž by nepříznivě ovlivnil schopnost pracího detergentu vyčistit tkaninu. Předkládaný vynález je směřován na použití polymerních nebo oligomerních materiálů na bázi celulosy při praní, které se provede požadovaným způsobem.

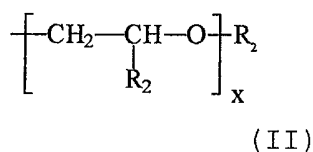
Podstata vynálezu

Shrnutí vynálezu

Polymerní nebo oligomerní materiály na bázi celulosy, které jsou vhodné pro použití při praní a mají požadovaný kladný účinek na vzhled a celistvost tkanin jsou sloučeniny obecného vzorce I:



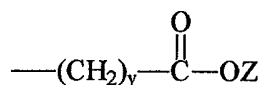
kde každé R je vybráno ze skupiny sestávající z R_c , R_H a skupiny obecného vzorce II:



kde:

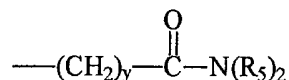
- každé R_2 je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z H, C_1 až C_4 alkylu

- každé R_c je skupina obecného vzorce III:



(III)

- každé R_H je skupina obecného vzorce IV:



(IV)

kde

- každé Z je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z H, C_1 až C_{20} alkylu, C_5 až C_7 cykloalkylu, C_7 až C_{20} alkylarylu, C_7 až C_{20} arylalkylu, substituovaného alkylu, aminoalkylu, alkylaminoalkylu, dialkylaminoalkylu, piperidinoalkylu, morfolinoalkylu, cykloaminoalkylu, hydroxyalkylu a M;

- každé R_5 je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z H, C_1 až C_{20} alkylu, C_5 až C_7 cykloalkylu, C_7 až C_{20} alkylarylu, C_7 až C_{20} arylalkylu, substituovaného alkylu, aminoalkylu, alkylaminoalkylu, dialkylaminoalkylu, piperidinoalkylu, morfolinoalkylu, cykloaminoalkylu a hydroxyalkylu;

kde

M je vybráno ze skupiny sestávající z Na, K, $1/2$ Ca a $1/2$ Mg;

každé x je 0 až 5;

každé y je 1 až 5; a

za předpokladu, že

- pokud Z nese kladný náboj, pak je tento náboj vyrovnán vhodným aniontem; a

- stupeň substituce skupiny R_H je 0,001 až 0,3, výhodněji 0,005 až 0,2 a nejvýhodněji 0,01 až 0,1; a

- stupeň substituce skupiny R_c , kde Z je H nebo M, je 0,2 až 2,0, výhodněji 0,3 až 1,0 a nejvýhodněji 0,4 až 0,7.

V dalším provedení předkládaného vynálezu je definován postup, ve kterém se získávají deriváty celulosy přeměnou karboxyalkylované celulosy přinejmenším částečně na ester a následným působením aminu v přítomnosti přinejmenším stop vody. Alternativně se deriváty celulosy získávají přeměnou karboxyalkylované celulosy přinejmenším částečně na ester a následným působením dostatečného množství báze v přítomnosti vody, aby došlo k hydrolýze přinejmenším 10 % molárních esterových skupin.

Uvedené oligomerní nebo polymerní materiály na bázi celulosy lze přidat do pracího roztoku ve formě granulí nebo v tekuté formě. Alternativně je lze smíchat s granulovanými detergenty, rozpustit v tekutých detergentních prostředcích nebo přidat do prostředků změkčujících tkaniny. Následující popis použití materiálů na bázi celulosy určeného na tkaniny je uveden jako příklad a odborníkům budou jasná i další použití, která také spadají do rámce předkládaného vynálezu.

Prací detergentní prostředky podle předkládaného vynálezu obsahují 1 % hmotnostní až 80 % hmotnostních detergentních tenzidů, 0,1 % hmotnostních až 80 % hmotnostních anorganického nebo organického detergentního plnidla a 0,1 % hmotnostních až 5 % hmotnostních materiálů na bázi celulosy určeného na tkaniny podle předkládaného vynálezu. Detergentní tenzid a plnidlo jsou jakékoliv materiály, které se za tímto účelem používají v běžných pracích detergentních produktech.

Vodné roztoky oligomerních nebo polymerních materiálů na bázi celulosy podle předkládaného vynálezu obsahují 0,1 % hmotnostních až 80 % hmotnostních materiálu na bázi celulosy určeného na tkaniny rozpuštěného ve vodě a další složky, jako jsou stabilizátory a látky upravující pH.

V případě postupů se předkládaný vynález týká praní nebo úpravy tkanin a textilií ve vodném pracím nebo upravovacím roztoku, který vzniká z účinného množství detergentních prostředků podle předkládaného vynálezu nebo vzniká z

jednotlivých složek takových prostředků. Praní tkanin a textilií v takových pracích roztocích a následné máchání a sušení kladně ovlivňuje vzhled takových tkanin a textilií. Toto kladné ovlivnění sestává ze zlepšení celkového vzhledu, snížení vzniku kuliček a roztřepení, nedochází k blednutí, zlepšuje se odolnost proti odírání a/nebo se zvýší měkkost.

Podrobný popis vynálezu

Jak již bylo uvedeno, když se tkaniny nebo textilie perou v pracím roztoku, který obsahuje oligomerní nebo polymerní materiály na bázi celulosy podle předkládaného vynálezu, tak selepší vzhled tkaniny a její celistvost. Materiály založené na bázi celulosy upravující tkaniny se přidávají do roztoku tak, že jsou v detergentním prostředku, změkčovadle tkaniny nebo tak, že se odděleně přidávají do pracího roztoku. Materiály na bázi celulosy určené na úpravu tkanin jsou popsány v předkládaném vynálezu primárně jako tekutá nebo granulovaná detergentní aditiva, ale předkládaný vynález není tímto způsobem nijak vymezen. Materiály na bázi celulosy určené na úpravu tkanin, detergentní složky prostředků, nepovinné složky pro takové prostředky a způsoby použití těchto prostředků jsou podrobněji popsány dále. Všechna procenta jsou procenta hmotnostní, pokud není uvedeno jinak.

A) Polymerní nebo oligomerní materiály na bázi celulosy

Nezbytnou složkou prostředků podle předkládaného vynálezu jsou jeden nebo více polymerů nebo oligomerů založených na bázi celulosy. O takových materiálech bylo zjištěno, že kladně ovlivňují vzhled tkanin a textilií praných ve vodných pracích roztocích vzniklých z detergentních prostředků, které obsahují takové materiály určené na úpravu tkanin založené na bázi celulosy. Takové kladné působení na vzhled tkanin zahrnuje, například, zlepšený celkový vzhled praných tkanin, zmenšení tvorby kuliček a roztřepení, ochranu proti blednutí barev, zlepšení odolnosti proti odírání, atd. Materiály na bázi

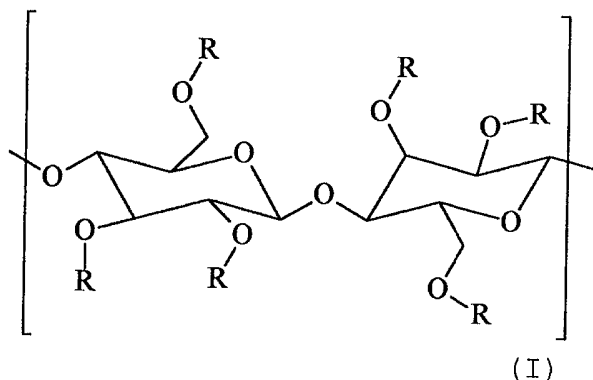
celulosy určené pro úpravu tkanin použité v prostředcích a postupech podle předkládaného vynálezu poskytují tyto výhody a zároveň pouze mírně nebo vůbec sníží čistící účinky pracích detergentních prostředků, do kterých jsou přidány.

Jak je odborníkovi zřejmé, oligomer je molekula sestávající pouze z několika monomerních jednotek, zatímco polymery sestávají ze znatelně více monomerních jednotek. Pro účely předkládaného vynálezu jsou oligomery definovány jako molekuly, které mají střední molekulovou hmotnost nižší než 1000 a polymery jsou molekuly, které mají střední molekulovou hmotnost vyšší než 1000. Vhodný typ polymerního nebo oligomerního materiálu na bázi celulosy určeného pro úpravu tkanin pro použití podle předkládaného vynálezu má střední molekulovou hmotnost 5000 až 2 000 000, s výhodou 50 000 až 1 000 000.

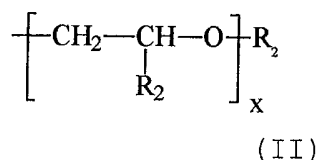
Složka na bázi celulosy působící na tkaniny tvoří v detergentních prostředcích podle předkládaného vynálezu 0,1 % hmotnostních až 5 % hmotnostních detergentního prostředku. Ještě výhodněji takové materiály na bázi celulosy působící na tkaniny tvoří 0,5 % hmotnostních až 4 % hmotnostní detergentních prostředků a nejvýhodněji 0,75 % hmotnostních až 3 % hmotnostní. Nicméně, jak již bylo uvedeno, pokud se použijí jako aditivum do pracího roztoku, tj. pokud složka na bázi celulosy působící na tkaniny není zahrnuta do detergentního prostředku, koncentrace složky na bázi celulosy je 0,1 % hmotnostních až 80 % hmotnostních v materiálu přidávaném jako aditivum.

Jednou z vhodných skupin polymerních nebo oligomerních materiálů určených pro použití podle předkládaného vynálezu

jsou sloučeniny obecného vzorce I:



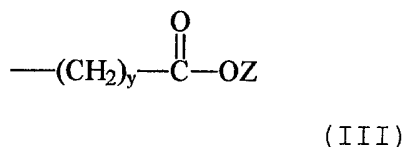
kde každé R je vybráno ze skupiny sestávající z R_C , R_H a skupiny obecného vzorce II:



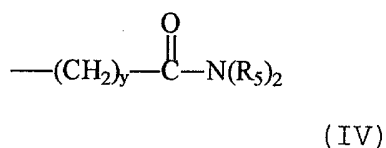
kde:

- každé R_2 je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z H, C_1 až C_4 alkylu

- každé R_C je skupina obecného vzorce III:



- každé R_H je skupina obecného vzorce IV:



kde

- každé Z je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z H, C_1 až C_{20} alkylu, C_5 až C_7 cykloalkylu, C_7 až C_{20} alkylarylu, C_7 až C_{20} arylalkylu, substituovaného alkylu, aminoalkylu, alkylaminoalkylu, dialkylaminoalkylu, piperidinoalkylu, morfolinoalkylu, cykloaminoalkylu, hydroxyalkylu a M;

- každé R_5 je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z H, C_1 až C_{20} alkylu, C_5 až C_7 cykloalkylu, C_7 až C_{20} alkylarylu, C_7 až C_{20} arylalkylu, substituovaného alkylu, aminoalkylu,

alkylaminoalkylu, dialkylaminoalkylu, piperidinoalkylu, morfolinoalkylu, cykloaminoalkylu a hydroxyalkylu;

kde

M je vybráno ze skupiny sestávající z Na, K, $1/2$ Ca a $1/2$ Mg;

každé x je 0 až 5;

každé y je 1 až 5; a

za předpokladu, že

- pokud Z nese kladný náboj, pak je tento náboj vyrovnán vhodným aniontem; a

- stupeň substituce skupiny R_H je 0,001 až 0,3, výhodněji 0,005 až 0,2 a nejvýhodněji 0,01 až 0,1; a

- stupeň substituce skupiny R_C , kde Z je H nebo M, je 0,2 až 2,0, výhodněji 0,3 až 1,0 a nejvýhodněji 0,4 až 0,7.

"Stupeň substituce" skupiny R_H , který se v předkládaném dokumentu zkracuje na " DS_{RH} ", označuje počet molů skupiny R_H složek, které jsou substituovány, vztaženo na bezvodou jednotku glukosy, kdy bezvodá jednotka glukosy je šestičlenný cyklus, který je uveden jako opakující se jednotka ve sloučenině obecného vzorce I.

"Stupeň substituce" skupiny R_C , který se v předkládaném dokumentu zkracuje na " DS_{RC} ", označuje počet molů skupiny R_C složek, kde Z je H nebo M, které jsou substituovány, vztaženo na bezvodou jednotku glukosy, kdy bezvodá jednotka glukosy je šestičlenný cyklus, který je uveden jako opakující se jednotka ve sloučenině obecného vzorce I. Požadavek, aby Z bylo H nebo M je nezbytný, aby se zajistilo, že existuje dostatečné množství karboxymethylových skupin, které způsobí, že je výsledný polymer rozpustný. Předpokládá se, že kromě požadovaného počtu R_C složek, ve kterých Z je H nebo M, existují další R_C složky, ve kterých Z je jiná skupina než H nebo M.

V zejména preferovaném provedení předkládaného vynálezu je přinejmenším 0,1 skupin R_3 odvozeno od $-CH_2-COOH$ nebo její

solí, což znamená, že stupeň substituce v celulosovém řetězci je pro $\text{CH}_2\text{-COOH}$ a její soli přinejmenším 0,1. V dalším provedení předkládaného vynálezu jsou všechna x rovna 0.

Oligomerní nebo polymerní materiály na bázi celulosy se vyrábějí přeměnou karboxyalkylované celulosy přinejmenším částečně na ester a následným působením aminu v přítomnosti přinejmenším stop vody. Alternativně se deriváty celulosy získávají přeměnou karboxyalkylované celulosy přinejmenším částečně na ester a následným působením dostatečného množství báze v přítomnosti vody, aby došlo k hydrolýze přinejmenším 10 % molárních esterových skupin. Výroba materiálů podle předkládaného vynálezu je dále popsána v příkladech provedení vynálezu.

B) Detergentní tenzid

Detergentní prostředky podle předkládaného vynálezu obsahují 1 % hmotnostní až 80 % hmotnostních detergentního tenzidu. S výhodou takové prostředky obsahují 5 % hmotnostních až 50 % hmotnostních tenzidu. Použité detergentní tenzidy jsou aniontového, neionogenního, zwitteriontového, amfolytického nebo kationtového typu nebo obsahují slučitelné směsi těchto typů. Detergentní tenzidy použitelné podle předkládaného vynálezu jsou popsány v U.S. patentu 3,664,961, Norris, vydaném 23. května 1972, U.S. patentu 3,919,678, Laughlin a kol., vydaném 30. prosince 1975, U.S. patentu 4,222,905, Cockrell, vydaném 16. září 1980 a v U.S. patentu 4,239,659, Murphy, vydaném 16. prosince 1980. Všechny tyto patenty jsou zde uvedeny jako reference. Ze všech tenzidů jsou preferovány aniontové a neionogenní tenzidy.

Použitelné aniontové tenzidy jsou různých typů. Například, ve vodě rozpustné soli vyšších mastných kyselin, tj. "mýdla", jsou použitelné jako aniontové tenzidy v prostředcích podle předkládaného vynálezu. V nich jsou zahrnuty mýdla s alkalickými kovy jako jsou sodné, draselné, amonné a alkylamonné soli vyšších mastných kyselin setávajících z 8 až

24 atomů uhlíku a, s výhodou, z 12 až 18 atomů uhlíku. Mýdla se vyrábějí přímým zmýdelňováním tuků nebo olejů nebo neutralizací volných mastných kyselin. Zejména použitelné jsou sodné a draselné soli směsí mastných kyselin odvozených z kokosového oleje a loje, tj. sodná nebo draselná mýdla odvozená z kokosového oleje a loje.

Přídavné nemýdlové aniontové tenzidy, které jsou vhodné pro použití podle předkládaného vynálezu zahrnují ve vodě rozpustné soli, s výhodou soli alkalických kovů a amonné soli, organických produktů sulfurace, které ve své molekulové struktuře mají alkyl sestávající z 10 až 20 atomů uhlíku a esterovou skupinu sulfonové nebo sírové kyseliny. (Do pojmu "alkyl" je zahrnuta alkylová část acylových skupin.) Příklady této skupiny syntetických tenzidů jsou a) sodné, draselné a amonné alkylsulfáty, zejména ty, které se získávají sulfatací vyšších alkoholů (C_8 až C_{18} atomů uhlíku), jako jsou ty, které vznikají redukcí glyceridů z loje nebo kokosového oleje; b) sodné, draselné a amonné alkylpolyethoxylát sulfáty, zejména ty, ve kterých alkyl sestává z 10 až 22, s výhodou z 12 až 18 atomů uhlíku a kde polyethoxylátový řetězec obsahuje 1 až 15, s výhodou 1 až 6 ethoxylovaných skupin; a c) sodné a draselné alkylbenzensulfonáty, ve kterých alkyl sestává z 9 až 15 atomů uhlíku, v přímém nebo v rozvětveném řetězci, např. takového typu, které jsou popsány v U.S. patentech 2,220,099 a 2,477,383. Zejména cenné jsou lineární alkylbenzensulfonáty s přímým řetězcem, ve kterých je průměrný počet atomů uhlíku v alkyly 11 až 13, zkráceně C_{11-13} LAS.

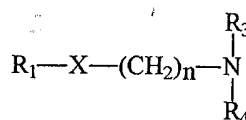
Preferované neionogenní tenzidy jsou $R_1(OC_2H_4)_nOH$, kde R_1 je C_{10} až C_{16} alkyl nebo C_8 až C_{12} alkylfenyl a n je 3 až 80. Konkrétně jsou preferovány kondenzační produkty C_{12} až C_{15} alkoholů s 5 až 20 moly ethylenoxidu na mol alkoholu, např. C_{12} až C_{13} alkohol kondenzovaný s 6,5 moly ethylenoxidu na mol alkoholu.

Další vhodné neionogenní tenzidy zahrnují amidy polyhydroxymastných kyselin

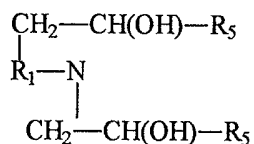
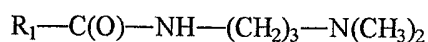
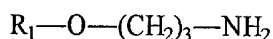
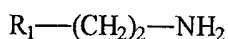


kde R je C₉ až C₁₇ alkyl nebo alkenyl, R₁ je methyl a Z je glycityl odvozený od redukujícího cukru nebo jeho alkoxylovaný derivát. Příklady jsou N-methyl-N-1-deoxyglucitylkokoamid a N-methyl-N-1-deoxyglucityloleamid. Způsob výroby amidů polyhydroxymastných kyselin je známý a lze jej nalézt v U.S. patentu 2,965,576, Wilson a U.S. patentu 2,703,798, Schwartz, které jsou zde uvedeny jako reference.

Preferované tenzidy určené pro použití v prostředcích podle předkládaného vynálezu jsou na aminu založené tenzidy



kde R₁ je C₆ až C₁₂ alkyl; n je 2 až 4, X je přemostující skupina vybraná z NH, CONH, COO nebo O nebo X úplně chybí a R₃ a R₄ jsou individuálně vybrány z H, C₁ až C₄ alkyly nebo (CH₂-CH₂-O(R₅)), kde R₅ je H nebo methyl. Zejména preferované tenzidy na bázi aminů jsou:



kde R₁ je C₆ až C₁₂ alkyl a R₅ je H nebo CH₃. Zejména preferované aminy určené pro použití v tenzidech jsou ty, které jsou vybrány ze skupiny sestávající z oktylaminu, hexylaminu, decylaminu, dodecylaminu, C₈ až C₁₂

bis(hydroxyethyl)aminu, C_8 až C_{12} bis(hydroxyisopropyl)aminu, C_8 až C_{12} amidopropyldimethylaminu nebo jejich směsí.

Ve velmi preferovaném provedení je tenzid založený na aminu:
 $R_1-C(O)-NH-(CH_2)_3-N(CH_3)_2$

kde R_1 je C_8 až C_{12} alkyl.

C) Detergentní plnidlo

Detergentní prostředky podle předkládaného vynálezu také obsahují 0,1 % hmotnostních až 80 % hmotnostních detergentního plnidla. S výhodou takové prostředky v tekuté formě obsahují 1 % hmotnostní až 10 % hmotnostních plnidlové složky. S výhodou takové prostředky v granulované formě obsahují 1 % hmotnostní až 50 % hmotnostních plnidlové složky. Detergentní plnidla jsou v dané problematice dobře známa a zahrnují, například, soli fosfátů stejně jako různá organická a anorganická nefosforová plnidla.

Ve vodě rozpustná, nefosforová organická plnidla použitelná v předkládaném vynálezu zahrnují různé soli polyacetátů, karboxylátů, polykarboxylátů a polyhydroxysulfonátů s alkalickými kovy, amoniakem a substituovaným amoniakem. Příklady polyacetátových a polykarboxylátových plnidel jsou sodné, draselné, litné, amonné a substituované amonné soli ethylendiamintetraoctové kyseliny, nitrilotrioctové kyseliny, oxydijantarové kyseliny, mellitové kyseliny, benzenpolykarboxylových kyselin a kyseliny citrónové. Další vhodné polykarboxyláty určené pro použití podle předkládaného vynálezu jsou polyacetalkarboxyláty popsané v U.S. patentu 4,144,226, vydaném 13. března 1979, Crutchfield a kol. a v U.S. patentu 4,246,495, vydaném 27. března 1979, Crutchfield a kol., které jsou zde oba uvedeny jako reference. Zejména preferovaná polykarboxylátová plnidla jsou oxydisukcináty a další karboxylátové plnidlové složky obsahující kombinaci vínanmonosukcinátu a vínandisukcinátu popsaného v U.S. patentu 4,663,071, Bush a kol., vydaném 5. května 1987, který je zde uveden jako reference.

Příklady vhodných nefosforových, anorganických plnidel zahrnují křemičitany, hlinitokřemičitany, boritany a uhličitany. Zejména preferované jsou sodné a draselné soli uhličitanu, hydrogenuhličitanu, dekahydrátu tetraboritanu a křemičitanů, které mají molekulový poměr SiO_2 k oxidu alkalického kovu 0,5 až 4,0, s výhodou 1,0 až 2,4. Také jsou preferované hlinitokřemičitany včetně zeolitů. Takové materiály a jejich použití jako detergentních plnidel jsou podrobněji popsány v Corkill a kol., U.S. patent č. 4,605,509, který je zde uveden jako reference. Také jsou v U.S. patentu č. 4,605,509 diskutovány krystalické vrstvené křemičitany, které jsou vhodné pro použití v detergentních prostředcích podle předkládaného vynálezu.

D) Nepovinné detergentní složky

Kromě tenzidů, plnidel a oligomerních nebo polymerních materiálů na bázi celulosy, zahrnují detergentní prostředky podle předkládaného vynálezu také jakýkoliv počet přídatných nepovinných složek. Ty zahrnují běžné detergentní složky, jako jsou enzymy a činidla stabilizující enzymy, zesilovače pění nebo činidla potlačující pění, činidla proti vyrudnutí barev, činidla proti korozi, činidla suspendující nečistoty, činidla uvolňující nečistoty, činidla upravující pH, jiné zdroje alkalického prostředí než jsou plnidla, chelatační činidla, rozpouštědla, hydrotropy, optická zjasňovadla, barviva a vonné látky.

Činidla upravující pH jsou nutná při některých použitích, kdy je pH pracovního roztoku vyšší než 10,0, protože kladné působení prostředku na celistvost tkanin by bylo při vyšším pH narušeno. Pokud je tedy po přidání polymerních nebo oligomerních materiálů na bázi celulosy podle předkládaného vynálezu pH vyšší než 10,0, je třeba použít činidlo, které sníží pH pracovního roztoku pod 10,0, s výhodou na pH nižší než 9,5 a nejvýhodněji na pH nižší než 7,5. Vhodná činidla upravující pH jsou odborníkům známá.

Preferovaná nepovinná složka určená pro použití do detergentních prostředků podle předkládaného vynálezu zahrnuje bělicí činidlo, např. peroxidové bělidlo. Taková peroxidová bělicí činidla jsou organické nebo anorganické povahy. Anorganická peroxidová bělicí činidla se často používají v kombinaci s bělicím aktivátorem.

Použitelná organická bělicí činidla zahrnují bělicí činidla na bázi peroxykarboxylové kyseliny a jejich soli. Vhodné příklady této skupiny činidla zahrnují hexahydrát monoperoxyftalátu hořečnatého, hořečnatou sůl metachlorperoxybenzoové kyseliny, 4-nonylamino-4-oxoperoxybutyrovou kyselinu a diperoxydodekandiovou kyselinu. Taková bělicí činidla jsou popsána v U.S. patentu 4,483,781, Hartman, vydaném 20. listopadu 1984, evropské patentové přihlášce EP-A-133,354, Banks a kol., vydaném 20. února 1985 a v U.S. patentu 4,412,934, Chung a kol., vydaném 1. listopadu 1983. Vysoce preferovaná bělicí činidla také zahrnují 6-nonylamino-6-oxoperoxykapronovou kyselinu (NAPAA), která je popsána v U.S. patentu 4,634,551, vydaném 6. ledna 1987, Burns a kol.

V detergentních prostředcích podle předkládaného vynálezu lze také použít anorganická peroxidová bělicí činidla, obecně ve formě částic. Ve skutečnosti jsou preferována anorganická bělicí činidla. Takové anorganické peroxidové sloučeniny zahrnují peroxyboritany alkalických kovů a peroxyuhličitany alkalických kovů. Lze použít, například, peroxyboritan sodný (např. mono- nebo tetrahydrát). Vhodná anorganická bělicí činidla také zahrnují peroxyhydráty uhličitanu sodného nebo draselného a ekvivalenty "peroxyuhličitanových" bělidel, peroxyhydrát pyrofosforečnanu sodného, peroxyhydrát močoviny a peroxid sodný. Také lze použít peroxysíranová bělidla (např. OXONE, vyráběné komerčně firmou DuPont). Často používaná anorganická peroxidová bělidla lze potáhnout křemičitanem, boritanem, síranem nebo ve vodě rozpustnými tenzidy. Například

potažené částice peroxyuhličitanu jsou dostupné z různých komerčních zdrojů, jako je FMC, Solvay Interlox, Tokai Denka a Degussa.

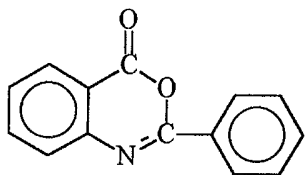
Anorganická peroxidová bělicí činidla, např. peroxyboritany, peroxyuhličitany, atd. se s výhodou kombinují s bělicími aktivátory, které vedou *in situ* ve vodném roztoku (tj. během používání prostředků podle předkládaného vynálezu pro praní/bělení tkanin) ke vzniku peroxykyseliny odpovídající bělicímu aktivátoru. Různé nikterak neomezující příklady aktivátoru jsou popsány v U.S. patentu 4,915,854, vydaném 10. dubna 1990, Mao a kol., a v U.S. patentu 4,412,934, vydaném 1. listopadu 1983, Chung a kol. Typické a preferované jsou nonanoyloxybenzensulfonát (NOBS) a tetraacetylen-diamin (TAED). Také lze použít jejich směsí. Viz také U.S. patent 4,634,531, na který jsme se již odkazovali, kde jsou uvedena další typická bělidla a aktivátory použitelné v předkládaném vynálezu.

Další použitelné bělicí aktivátory odvozené od amidů jsou $R^1N(R^5)C(O)R^2C(O)L$ nebo $R^1C(O)N(R^5)R^2C(O)L$, kde R^1 je alkyl sestávající z 6 až 12 atomů uhlíku, R^2 je alkylen sestávající z 1 až 6 atomů uhlíku, R^5 je H nebo alkyl, aryl nebo alkaryl sestávající z 1 až 10 atomů uhlíku a L je jakákoliv vhodná odstupující skupina. Odstupující skupina je jakákoliv skupina, kterou lze v bělicím aktivátoru nahradit jako důsledek nukleofilního ataku perhydrolyzujícího aniontu na bělicí aktivátor. Preferovaná odstupující skupina je fenolsulfonát.

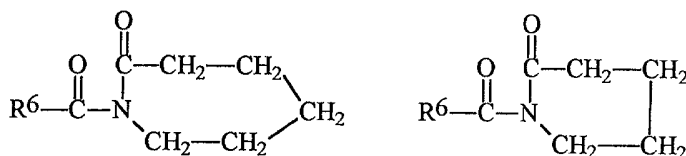
Preferované příklady bělicích aktivátorů jsou (6-oktanamido-kaproyl)oxybenzensulfonát, (6-nonanamidokaproyl)oxybenzensulfonát, (6-dekanamidokaproyl)oxybenzensulfonát a jejich směsi, které jsou popsány v U.S. patentu 4,634,551, na který jsme se již odkazovali.

Další skupinou použitelných bělicích aktivátorů zahrnuje aktivátory benzoxazinového typu popsané v U.S. patentu 4,966,723, Hodge a kol., vydaném 30. října 1990, který je zde

uveden jako reference. Vysoce preferovaný aktivátor benzoxazinového typu je:



Další skupina použitelných bělicích aktivátorů zahrnuje acyllaktamové aktivátory, zejména acylkaprolaktamy a acylvalerolaktamy:



kde R^6 je H nebo alkyl, aryl, alkoxyl nebo alkaryl sestávající z 1 až 12 atomů uhlíku. Vysoce preferované laktamové aktivátory zahrnují benzoylkaprolaktam, oktanoylkaprolaktam, 3,5,5-trimethylhexanoylkaprolaktam, nonanoylkaprolaktam, dekanoylkaprolaktam, undecenoylkaprolaktam, benzoylvalerolaktam, oktanoylvalerolaktam, nonanoylvalerolaktam, dekanoylvalerolaktam, undecenoylvalerolaktam, 3,5,5-trimethylhexanoylvalerolaktam a jejich směsi. Viz také U.S. patent 4,545,784, Sanderson, vydaný 8. října 1985, který je zde uveden jako reference, který popisuje acylkaprolaktamy, včetně benzoylkaprolaktamu, adsorbované do peroxyboritanu sodného.

Pokud se používají, pak tvoří peroxidová bělicí činidla 2 % hmotnostní až 30 % hmotnostních detergentních prostředků podle předkládaného vynálezu. Výhodněji tvoří peroxidová bělicí činidla 2 % hmotnostní až 20 % hmotnostních detergentních prostředků podle předkládaného vynálezu. Nejvýhodněji jsou peroxidová bělicí činidla přítomna v množství 3 % hmotnostní až 15 % hmotnostních prostředků podle předkládaného vynálezu. Pokud se používají, pak tvoří bělicí aktivátory 2 % hmotnostní až 10 % hmotnostních detergentních prostředků podle předkládaného vynálezu. Často jsou aktivátory použity tak, že

molární poměr bělicího činidla ku aktivátoru je 1 : 1 až 10 : 1, výhodněji 1,5 : 1 až 5 : 1.

Další vysoce preferovaná nepovinná složka v detergentních prostředcích podle předkládaného vynálezu je detergentní enzymová složka. Ačkoliv je známo, že některé enzymy odbourávají peptidovou vazbu v celulosách, oligomerní nebo polymerní materiály na bázi celulosy podle předkládaného vynálezu nevykazují v přítomnosti enzymu žádné odbourávání. Proto lze enzymy přidat do detergentních prostředků, které obsahují materiály na bázi celulosy určené pro úpravu tkanin podle předkládaného vynálezu, aniž by došlo k nějakému odbourávání.

Enzymy lze zahrnout do předkládaných detergentních prostředků z mnoha důvodů, včetně odstranění proteinových, cukerných nebo triglyceridových skvrn ze substrátů, jako preferenci přenosu barviv během praní tkanin a pro zlepšení vzhledu tkanin. Vhodné enzymy zahrnují proteasy, amylasy, lipasy, celulasy, peroxidasy a jejich směsi jakéhokoli původu, jako je původ rostlinný, živočišný, bakteriální, dále původ z hub a kvasnic. Preferovaný výběr je ovlivněn faktory, jako je pH kativita a/nebo stabilita, optimální tepelná stálost a stabilita vůči aktivním detergentům a plnidlům a podobně. V tomto ohledu jsou preferovány bakteriální nebo houbové enzymy, jako jsou bakteriální amylasy a proteasy a houbové celulasy.

"Detergentní enzymy", tak jak se používají v předkládaném vynálezu, označují jakýkoliv enzym, který má v pracích detergentních prostředcích čistící účinek, účinek pro odstraňování skvrn nebo jiný kladný účinek. Preferované enzymy pro účely praní zahrnují, ale nejsou tímto výčtem nijak omezeny, proteasy, celulasy, lipasy, amylasy a peroxidasy.

Enzymy se normálně používají do detergentních prostředků v množstvích dostatečných pro poskytnutí "množství účinného pro čištění". Pojem "množství účinné pro čištění" označuje

jakékoliv množství schopné vyvolat na substrátech, jako jsou tkaniny, čištění, odstraňování skvrn, odstraňování nečistot, bělení, deodoraci nebo osvěžení. Prakticky to pro současné komerční preparáty znamená typická množství 5 mg, typičtěji 0,01 mg až 3 mg, aktivního enzymu na gram detergentního prostředku. Jinak řečeno, prostředky podle předkládaného vynálezu budou typicky obsahovat 0,001 % hmotnostních až 5 % hmotnostních, s výhodou 0,01 % hmotnostních až 1 % hmotnostní komerčního enzymového přípravku. Proteasové enzymy se obvykle v takových komerčních prostředcích používají v množstvích poskytujících 0,005 až 0,1 Ansonovy jednotky (AU) aktivity na gram prostředku. Ve vysoce koncentrovaných detergentních prostředcích jsou žádoucí vyšší aktivní množství.

Vhodné příklady proteas jsou subtilisiny, které se získávají z konkrétních kmenů *B. subtilis* a *B. licheniformis*. Jedna vhodná proteasa se získává z kmenu *Bacillus*, který má maximální aktivitu v rozsahu pH 8 až 12, vyvinutá a prodávána jako ESPERASE® firmou Novo Industries A/S z Dánska, dále označované jako "Novo". Příprava tohoto enzymu a analogických enzymů je popsána v GB 1,243,784 firmy Novo. Další vhodné proteasy zahrnují ALCALASE® a SAVINASE® firmy Novo a MAXATASE® firmy International Biosynthetics, Inc., Nizozemí; stejně jako Protease A, která je popsána v EP 130,756, 9. ledna 1985 a Protease B, která je popsána v EP 303,761 A, 28. dubna 1987 a EP 130,756 A, 9. ledna 1985. Viz také proteasa do vysokého pH z *Bacillus* sp. NCIMB 40338 popsaná ve WO 9318140 A firmy Novo. Enzymové detergenty obsahující proteasu, jeden nebo více dalších enzymů a reversibilní proteasový inhibitor jsou popsány ve WO 9203529 A firmy Novo. Další preferované proteasy zahrnují ty, které jsou ve WO 9510591 A firmy Procter & Gamble. Pokud je to žádoucí, proteasa, která má vyšší adsorpci a zvýšenou hydrolýzu, je dostupná postupem popsaným ve WO 9507791 firmy Procter & Gamble. Rekombinantní proteasa podobná

trypsinu vhodná do detergentů podle předkládaného vynálezu je popsána ve WO 9425583 firmy Novo.

Celulasy použitelné v předkládaném vynálezu zahrnují bakteriální i houbové typy, s výhodou ty, které mají pH optimum mezi 5 a 10. U.S. 4,435,307, Barbesgaard a kol., 6. března 1984, popisuje vhodné houbové celulasy z *Humicola insolens* nebo *Humicola* kmenu DSM1800 nebo celulasu 212 produkující houbu patřící k druhu *Aeromonas* a celulasu extrahovanou z hepatopankreasu mořského měkkýše, *Dolabella Auricula Solander*. Vhodné celulasy jsou také popsány v GB-A-2,075,028; GB-A-2,095,275 a DE-OS-2,274,832. Zejména použitelné jsou CAREZYME® a CELLUZYME® (Novo). Viz také WO 9117243 firmy Novo.

Vhodné lipasové enzymy pro použití v detergentu zahrnují ty, které produkují mikroorganismy skupiny *Pseudomonas*, jako je *Pseudomonas stutzeri* ATCC 19.154, které jsou popsány v GB 1,372,034. Viz také lipasa v japonské patentové přihlášce 53,20487, ležící otevřené 24. února 1978. Tato lipasa je dostupná od firmy Amano Pharmaceutical Co. Ltd., Nagoya, Japonsko, pod obchodním názvem Lipase P "Amano" nebo "Amano-P." Další vhodné komerční lipasy zahrnují Armano-CES, lipasy z *Chromobacter viscosum*, např. *Chromobacter viscosum* var. *lipolyticum* NRRLB 3673 od firmy Toyo Jozo Co., Tagata, Japonsko; *Chromobacter viscosum* lipasy od firmy U.S. Biochemical Corp., USA a Disoynth Co., Nizozemí a lipasy z *Pseudomonas gladioli*. Preferovaná lipasa určená pro použití podle předkládaného vynálezu je enzym LIPOLASE® odvozený z *Humicola lanuginosa* a komerčně dostupný od firmy Novo, viz také EP 341,947.

Prostředky podle předkládaného vynálezu obsahující enzym nepovinně také obsahují 0,001 % hmotnostních až 10 % hmotnostních, s výhodou 0,005 % hmotnostních až 8 % hmotnostních a nejvýhodněji 0,01 % hmotnostních až 6 % hmotnostních systému stabilizujícího enzym. Systém

stabilizující enzym je jakýkoliv stabilizující systém, který je slučitelný s detergentním enzymem. Takový systém může inherentně tvořit jiná aktivní látka z prostředku, nebo jej lze přidat zvlášť, např. výrobcem prostředku nebo výrobcem enzymů připravených pro použití v detergitech. Takové stabilizující systémy zahrnují, například, ionty vápenaté, kyselinu boritou, propylenglykol, karboxylové kyseliny s krátkým řetězcem, boronové kyseliny a jejich směsi a jsou navrhovány tak, aby řešily problémy se stabilizací v závislosti na typu a fyzické formě detergentního prostředku.

E) Příprava detergentního prostředku

Detergentní prostředky podle předkládaného vynálezu jsou tekuté, ve formě pasty nebo ve formě granulí. Takové prostředky lze připravit spojením nezbytných a nepovinných složek v požadovaných koncentracích ve vhodném pořadí a jakýmkoliv běžnými prostředky.

Například granulované prostředky se obecně vyrábějí tak, že se spojí základní složky granulí, např. tenzidy, plnidla, voda, atd., jako suspenze a suší se nastříkáním, aby výsledná suspenze měla nízký obsah zbytkové vlhkosti (5 % hmotnostních až 12 % hmotnostních). Zbývající suché složky, např. granule nezbytných materiálů na bázi celulosy určených pro úpravu tkanin, lze přimíchat ve formě granulovaného prášku s granulemi sušenými natřikáním v rotačním mísícím bubnu. Tekuté složky, např. roztoky nezbytných materiálů na bázi celulosy určených pro úpravu tkanin, enzymy, pojiva a vonné látky lze nastříkat na výsledné granule tak, že vznikne dokončený detergentní prostředek. Granulované prostředky podle předkládaného vynálezu také mohou být v "kompaktní formě", tj. mají relativně vysokou hustotu oproti běžným granulovaným detergentům, tj. 550 g/l až 950 g/l. V takovém případě budou granulované detergentní prostředky podle předkládaného vynálezu obsahovat nižší množství "anorganické soli plnidla" ve srovnání s běžnými granulovanými detergenty; typická

plnidlová sůl je sůl síranů a chloridů s kovy alkalických zemin, typicky síranem sodným; "kompaktní" detergenty typicky neobsahují více než 10 % hmotnostních plnidlové soli.

Tekuté detergentní prostředky se připravují smícháním nezbytných a nepovinných složek v požadovaném pořadí, aby vznikly prostředky obsahující složky v požadovaných koncentracích. Tekuté prostředky podle předkládaného vynálezu mohou také být v "kompaktní formě", v takovém případě budou tekuté detergentní prostředky podle předkládaného vynálezu ve srovnání s běžnými tekutými detergenty obsahovat nižší množství vody. Přidání polymerních nebo oligomerních materiálů na bázi celulosy do tekutého detergentu nebo do jiných vodných prostředků podle předkládaného vynálezu se provádí jednoduchým vmícháním požadovaných materiálů na bázi celulosy určených pro úpravu tkanin do tekutých roztoků.

F) Způsob praní tkanin

Předkládaný vynález také poskytuje způsob praní tkanin způsobem, který pomocí polymerních nebo oligomerních materiálů na bázi celulosy používaných v předkládaném vynálezu ovlivní vzhled tkanin. Takový způsob zahrnuje uvedení těchto tkanin do kontaktu s vodným pracím roztokem vzniklým z účinného množství detergentních prostředků podle předkládaného vynálezu nebo z jednotlivých složek takových prostředků. Uvedení tkaniny do kontaktu s pracím roztokem se obecně provádí za podmínek míchání, ačkoliv prostředky podle předkládaného vynálezu lze použít i ve vodných roztocích určených pro namáčení tkanin při jejich čištění a úpravě bez míchání. Jak již bylo uvedeno, preferuje se, aby prací roztok měl pH nižší než 10,0, s výhodou pH 9,5 a nejvýhodněji pH 7,5.

Míchání se s výhodou provádí v pračce určené pro čištění. Po praní pak s výhodou následuje sušení vlhké tkaniny v běžné sušičce šatů. Účinné množství tekutého nebo granulovaného prostředku o vysoké hustotě ve vodném pracím roztoku v pračce

je s výhodou 500 ppm až 7000 ppm, výhodněji 1000 ppm až 3000 ppm.

G) Úprava tkanin

Polymerní nebo oligomerní materiály na bázi celulosy popsané v předkládaném vynálezu jako složky pracích detergentních prostředků podle předkládaného vynálezu lze také použít pro úpravu tkanin a textilií bez přítomnosti tenzidové a plnidlové složky detergentních prostředků podle předkládaného vynálezu. Tak se, například, prostředek pro úpravu tkanin obsahující pouze samotné materiály určené pro úpravu tkanin na bázi celulosy nebo obsahující vodný roztok materiálů určených pro úpravu tkanin na bázi celulosy přidává během máchání při běžném domácím praní, aby ovlivnil vzhled tkaniny a celistvost tkanin, jak již bylo popsáno.

Příklady předkládaného vynálezu

Následující příklady ilustrují prostředky a způsoby podle předkládaného vynálezu, ale neznamení omezení nebo nějakou jinou definici rámce předkládaného vynálezu.

Prvním krokem výroby oligomerních nebo polymerních materiálů na bázi celulosy podle předkládaného vynálezu je převedení karboxymethylcelulosy ("CMC") na methylester. I když existuje mnoho způsobů jak provést tento krok, které jsou odborníkům v dané problematice známe, jsou v příkladech 1 a 2 dva tyto postupy uvedeny. Příklady 1 a 2 se liší ve způsobu převedení CMC na methylester stejně jako v druhu použité CMC, jak je podrobněji uvedeno dále.

Příklad 1

Částečné převedení čištěné CMC na methylester

Vzorek karboxymethylcelulosy (Aldrich, molekulová hmotnost = 90 000, $DS_{RC} = 0,7$, odpovídající obecnému vzorci I, kde $x = 0$) o hmotnosti 80 g (0,257 molu) byl suspendován ve

směsi 196 g t-butanolu, 15,7 g vody a 2,36 g toluenu (jako interní standard) v tříhrdlé baňce o objemu 500 ml vybavené mechanickým míchadlem, teploměrem, chladičem a přívodem inertního plynu. Pak bylo za míchání za laboratorní teploty přidáno 9,72 g (0,077 molu) dimethylsulfátu. Po 2 hodinách byl přidán 50% hydroxid sodný, vyjádřeno v procentech hmotnostních, tak, aby výsledné pH bylo 7 až 8, což bylo zjišťováno na malých vzorcích zředěných pětinasobným objemem vody. V míchání se pak za laboratorní teploty pokračovalo po dobu dalších 40 hodin. Pak byl vzorek roztoku o hmotnosti 1 g odebrán bylo k němu přidáno 0,25 g pyridinu. NMR spektroskopií tohoto vzorku v dimethylsulfoxidu bylo zjištěno, že nevznikl žádný methylovaný pyridin, což ukázalo, že vškerý dimethylsulfát zreagoval. Modifikovaná CMC byla odfiltrována a na filtru promyta několika objemy směsi t-butanolu s vodou a pak sušena za sníženého tlaku při teplotě 100 °C. ATR-infračervené spektrum tohoto materiálu ukázalo karbonylový pík esterových i karboxylátových skupin, což je v souladu s požadovaným částečným převedením na methylester.

Příklad 2

Částečné převedení komerční surové CMC na methylester

Vzorek karboxymethylcelulosy (Penn-Carbose, molekulová hmotnost = 250 000, $DS_{RC} = 0,59$, 70% aktivita, vyjádřeno v procentech molárních) o hmotnosti 80 g (0,169 molu) byl suspendován ve směsi 197 g t-butanolu, 15 g vody a 15 g toluenu (jako interní standard) v tříhrdlé baňce o objemu 500 ml vybavené mechanickým míchadlem, teploměrem, chladičem a přívodem inertního plynu. Pak bylo za míchání za laboratorní teploty přidáno 14,98 g (0,119 molu) dimethylsulfátu. Po 2 hodinách byl přidán 50% hydroxid sodný, vyjádřeno v procentech hmotnostních, tak, aby výsledné pH bylo 7 až 8, což bylo zjišťováno na malých vzorcích zředěných pětinasobným objemem vody. V míchání se pak za laboratorní teploty

pokračovalo po dobu dalších 2 hodin a pak byla na dobu 2 hodin teplota zvýšena na 70 °C. Pak byl vzorek roztoku o hmotnosti 1 g odebrán bylo k němu přidáno 0,25 g pyridinu. NMR spektroskopii tohoto vzorku v dimethylsulfoxidu bylo zjištěno, že nevznikl žádný methylovaný pyridin, což ukázalo, že vškerý dimethylsulfát zreagoval. Modifikovaná CMC byla odfiltrována. Polovina odfiltrovaného pevného podílu byla smíchána s polovinou matečných louhů a uchována pro další reakci. Další polovina odfiltrovaného pevného podílu byla na filtru promyta několika objemy směsi t-butanolu s vodou a pak sušena za sníženého tlaku při teplotě 100 °C. ATR-infračervené spektrum tohoto materiálu ukázalo karbonylový pík esterových i karboxylátových skupin, což je v souladu s požadovaným částečným převedením na methylester.

Příklad 3

Reakce methylesteru CMC s dimethylaminopropylaminem

Následující reakce je jedním z postupů převedení methylesterů CMC, jako jsou ty, které byly vyrobeny v příkladech 1 a 2, na částečný DMAPA amid.

CMC	Me ₂ SO ₄	CMC	DMAPA	CMC
	----->		----->	
(DS 0,59)	Alkohol/ H ₂ O	částečný methylester	EtOH/H ₂ O nebo toluen	částečný DMAPA amid

Jedna polovina methylesteru CMC vyrobeného v příkladech 1 nebo 2 byla resuspendována v matečném louhu t-butanolu s vodou, ve kterém byla vyrobena, a nechala se reagovat s 3-dimethylaminopropylaminem ("DMAPA", 24,2 g, 0,24 molu, Aldrich) tak, že se zahřívala k varu pod zpětným chladičem po dobu 18 hodin. Pevné podíly byly odfiltrovány a promyty ethanollem. Pak byly suspendovány v ethanolu obsahujícím 10 % objemových vody a pH se zvýšilo na 11,5. Po 30 minutách míchání za laboratorní teploty byly pevné podíly odfiltrovány a promyty větším množstvím vodného ethanolu a pak ethanollem. Část tohoto materiálu byla hydrolyzována zahříváním ve 3 N

H_2SO_4 v D_2O po dobu 18 hodin. U vzorku hydrolyzátu bylo pH upraveno na 12, pak byl odstředěn tak, aby byl čirý a nakonec byl testován NMR spektroskopií. Ta ukázala dimethylaminoskupinu DMAPA a relativně veliký pík ukazující, že přinejmenším 5 % molárních karboxylátových skupin bylo pomocí DMAPA převedeno na amidy.

Působení DMAPA se opakovalo za použití izolovaného methylesteru s tou výjimkou, že reakční médium byl toluen. Částečný methylester byl i v tomto případě částečně převeden na DMAPA amid.

Příklad 4

Částečná hydrolýza částečného methylesteru CMC

Zde je uveden další proces pro převedení methylesterů CMC, jako jsou ty, které byly vyrobeny v příkladu 2, na částečný DMAPA amid.

CMC	HCl	CMC	DMAPA	140 °C	CMC
	----->		----->	----->	
(DS 0,59)	EtOH/ H_2O H_2O	částečně kyselinová forma	EtOH/ H_2O	o-xylen	částečný DMAPA amid

Komerční vzorek CMC (Penn-Carbose, molekulová hmotnost = 250 000, $\text{DS}_{\text{RC}} = 0,59$, 70% aktivita, vyjádřeno v procentech molárních), který byl částečně převeden na methylester postupem popsáním v příkladu 2 (DS esteru = 0,18) byl suspendován ve směsi ethanolu s vodou a zahříván s takovým množstvím hydroxidu sodného, aby postačovalo pro hydrolýzu 70 % esterů. Výsledný částečně hydrolyzovaný ester byl odfiltrován a promyt ethanollem a vysušen za sníženého tlaku při teplotě 100 °C. ATR-infračervené spektrum ukázalo nějaké zbytkové karbonylové píky esteru. Částečně hydrolyzovaný ester se omezeně rozpuštěl ve vodě.

Hydrolýza se opakovala, ale použitou bází byl přebytek 3-dimethylaminopropylaminu. Izolovaný produkt vykazoval podle ATR-infračerveného spektra malé množství zbytkového esteru.

Průmyslová využitelnost

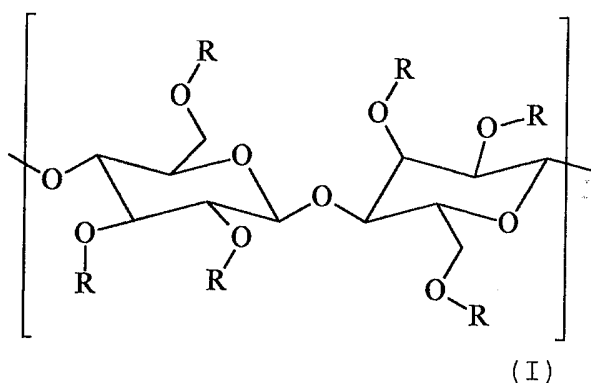
Prostředky podle předkládaného vynálezu jsou vhodné pro výrobu pracích detergentních prostředků s polymery na bázi celulosy kladně ovlivňujících vzhled a celistvost tkanin a textilií, které se v nich vyperou.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

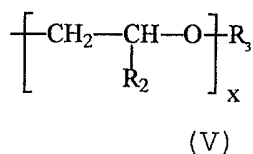
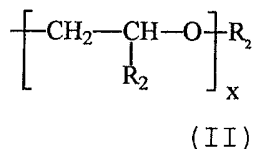
1. Detergentní prostředek, v y z n a č u j í c í s e
t í m, že sestává z:

a) 1 % hmotnostního až 80 % hmotnostních tenzidů vybraných ze skupiny sestávající z neionogenních, aniontových, kationtových, amfoterních, zwitteriontových tenzidů nebo jejich směsí a

b) 0,1 % hmotnostních až 5,0 % hmotnostních směsí polymerů nebo oligomerů na bázi celulosy obecného vzorce I:



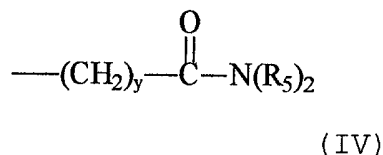
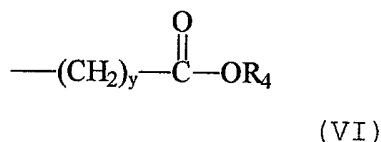
kde každé R je vybráno ze skupiny sestávající ze skupin obecných vzorců II a V:



kde:

- každé R_2 je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z H, C_1 až C_4 alkylu

- každé R_3 je skupina nezávisle vybraná ze skupin obecných vzorců VI a IV:



kde

- každé R_4 je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z H, C_1 až C_{20} alkylu, C_5 až C_7 cykloalkylu, C_7 až C_{20} alkylarylu, C_7 až C_{20} arylalkylu, substituovaného alkylu, aminoalkylu, alkylaminoalkylu, dialkylaminoalkylu, piperidinoalkylu, morfolinoalkylu, cykloaminoalkylu, hydroxyalkylu, Na, K, $1/2$ Ca a $1/2$ Mg;

- každé R_5 je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z H, C_1 až C_{20} alkylu, C_5 až C_7 cykloalkylu, C_7 až C_{20} alkylarylu, C_7 až C_{20} arylalkylu, substituovaného alkylu, aminoalkylu, alkylaminoalkylu, dialkylaminoalkylu, piperidinoalkylu, morfolinoalkylu, cykloaminoalkylu a hydroxyalkylu;

kde

každé x je 0 až 5;

každé y je 1 až 5; a

za předpokladu, že

- pokud jakékoliv R_4 nese kladný náboj, pak je tento náboj vyrovnan vhodným aniontem; a

- stupeň substituce skupiny R_3 je 0,2 až 2,0, výhodněji 0,3 až 1,0 a nejvýhodněji 0,4 až 0,7.

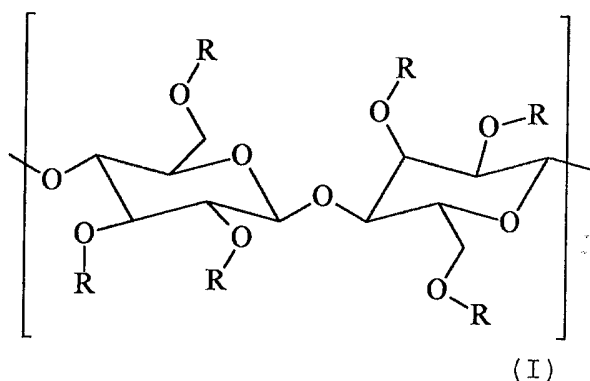
2. Detergentní prostředek podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že přinejmenším 0,1 skupin R_3 je odvozeno od $\text{---CH}_2\text{---COOH}$ nebo jejích soli.

3. Detergentní prostředek podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že polymer nebo oligomer na bázi celulosy má střední molekulovou hmotnost 10 000 až 2 000 000.

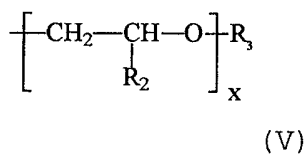
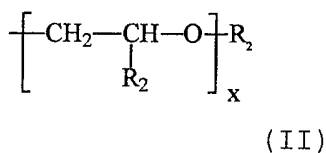
4. Detergentní prostředek podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že polymer nebo oligomer na bázi celulosy má střední molekulovou hmotnost 50 000 až 1 000 000.

5. Prací aditivní prostředek, v y z n a č u j í c í s e t í m, že sestává z:

- a) 1 % hmotnostního až 80 % hmotnostních vody a
- b) 0,1 % hmotnostních až 80,0 % hmotnostních směsi polymerů nebo oligomerů na bázi celulosy obecného vzorce I:

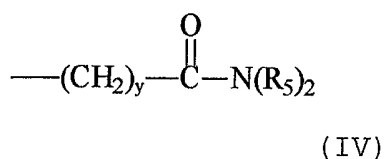
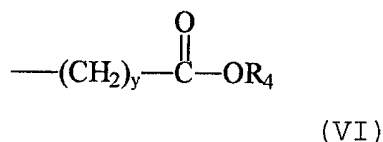


kde každé R je vybráno ze skupiny sestávající ze skupin obecných vzorců II a V:



kde:

- každé R_2 je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z H, C_1 až C_4 alkylu
- každé R_3 je skupina nezávisle vybraná ze skupin obecných vzorců VI a IV:



kde

- každé R_4 je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z H, C_1 až C_{20} alkyly, C_5 až C_7 cykloalkyly, C_7 až C_{20} alkylaryly, C_7 až C_{20} arylalkyly, substituovaného alkyly, aminoalkyly, alkylaminoalkyly, dialkylaminoalkyly, piperidinoalkyly, morfolinoalkyly, cykloaminoalkyly, hydroxyalkyly, Na, K, $1/2$ Ca a $1/2$ Mg;

- každé R_5 je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z H, C_1 až C_{20} alkyly, C_5 až C_7 cykloalkyly, C_7 až C_{20} alkylaryly, C_7 až C_{20} arylalkyly, substituovaného alkyly, aminoalkyly, alkylaminoalkyly, dialkylaminoalkyly, piperidinoalkyly, morfolinoalkyly, cykloaminoalkyly a hydroxyalkyly;

kde

každé x je 0 až 5;

každé y je 1 až 5; a

za předpokladu, že

- pokud jakékoliv R_4 nese kladný náboj, pak je tento náboj vyrovnán vhodným aniontem; a

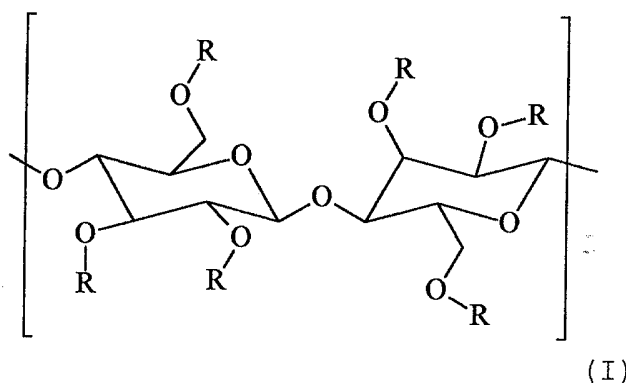
- stupeň substituce skupiny R_3 je 0,2 až 2,0, výhodněji 0,3 až 1,0 a nejvýhodněji 0,4 až 0,7.

6. Prací aditivní prostředek podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že polymer nebo oligomer na bázi celulosy má střední molekulovou hmotnost 10 000 až 2 000 000.

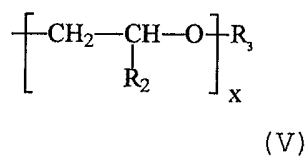
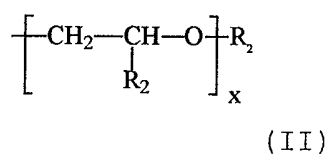
7. Prací aditivní prostředek podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že polymer nebo oligomer

na bázi celulosy má střední molekulovou hmotnost 50 000 až 1 000 000.

8. Polymerní nebo oligomerní materiál na bázi celulosy, vyznačující se tím, že se vyrábí převedením karboxyalkylované celulosy přinejmenším z části na ester a dále tak, že se převedený karboxyalkylovaný celulosový materiál nechá reagovat s aminem v přítomnosti přinejmenším stop vody, kdy takto vyrobený polymerní nebo oligomerní materiál je sloučenina obecného vzorce I:



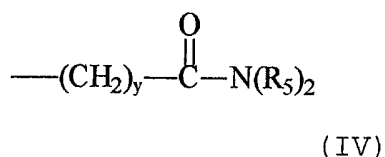
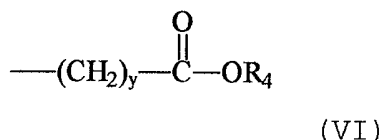
kde každé R je vybráno ze skupiny sestávající ze skupin obecných vzorců II a V:



kde:

- každé R_2 je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z H, C_1 až C_4 alkylu

- každé R_3 je skupina nezávisle vybraná ze skupin obecných vzorců VI a IV:



kde

- každé R_4 je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z H, C_1 až C_{20} alkylu, C_5 až C_7 cykloalkylu, C_7 až C_{20} alkylarylu, C_7 až C_{20} arylalkylu, substituovaného alkylu, aminoalkylu, alkylaminoalkylu, dialkylaminoalkylu, piperidinoalkylu, morfolinoalkylu, cykloaminoalkylu, hydroxyalkylu, Na, K, 1/2 Ca a 1/2 Mg;

- každé R_5 je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z H, C_1 až C_{20} alkylu, C_5 až C_7 cykloalkylu, C_7 až C_{20} alkylarylu, C_7 až C_{20} arylalkylu, substituovaného alkylu, aminoalkylu, alkylaminoalkylu, dialkylaminoalkylu, piperidinoalkylu, morfolinoalkylu, cykloaminoalkylu a hydroxyalkylu;

kde

každé x je 0 až 5;

každé y je 1 až 5; a

za předpokladu, že

- pokud jakékoliv R_4 nese kladný náboj, pak je tento náboj vyrovnán vhodným aniontem; a

- stupeň substituce skupiny R_3 je 0,2 až 2,0, výhodněji 0,3 až 1,0 a nejvýhodněji 0,4 až 0,7.

9. Polymerní nebo oligomerní materiál na bázi celulosy podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že polymer nebo oligomer na bázi celulosy má střední molekulovou hmotnost 10 000 až 2 000 000.

10. Polymerní nebo oligomerní materiál na bázi celulosy podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že

28.04.00

polymer nebo oligomer na bázi celulosy má střední molekulovou hmotnost 50 000 až 1 000 000.