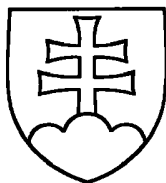


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

**ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA
VYNÁLEZU**

- (22) Dátum podania: 10.09.1997
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 96870117.7
(32) Dátum priority: 13.09.1996
(33) Krajina priority: EP
(40) Dátum zverejnenia: 11.07.2000
(86) Číslo PCT: PCT/US97/16380, 10.09.1997

(21) Číslo dokumentu:

334-99

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.7 :

C 11D 7/08
C 11D 7/18
C 11D 7/38

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

(72) Pôvodca vynálezu: **Scialla Stefano, Rome, IT;**
Masotti Valentina, Casalecchio di Reno, IT;

(74) Zástupca: **Patentservis Bratislava, a. s., Bratislava, SK;**

(54) **Názov prihlášky vynálezu: Bieliaci prostriedok, vodný bieliaci prostriedok a spôsob predbežnej úpravy textilu**

(57) **Anotácia:**
Bieliaci prostriedok obsahuje efektívne množstvo peroxidového bielidla a aminotri(metylénfosfónovú) kyselinu. Vodný bieliaci prostriedok vo forme vodnej emulzie obsahuje aspoň hydrofilnú povrchovo aktívnu látku majúcu HLB vyššie než 10 a aspoň hydrofóbnu povrchovo aktívnu látku majúcu HLB až 9, v ktorej je uvedený aktivátor bielidla emulzifikovaný uvedenými povrchovo aktívnymi látkami. Spôsob predbežnej úpravy znečisteného textilu zahŕňa kroky aplikácie prostriedku na textílie a jeho pôsobenie na textílii, skôr než je textília praná.

Bieliaci prostriedok, vodný bieliaci prostriedok a spôsob predbežnej úpravy textilu

Oblasť techniky

Predložený vynález sa týka prostriedkov obsahujúcich bielidlo vhodné na použitie ako prostriedkov predbežnej úpravy a spôsobu predbežnej úpravy s vylepšením ochrany textílií a ich farby. Tekuté prostriedky sú veľmi stále a vhodné bieliace prostriedky vynálezu sú acidické.

Doterajší stav techniky

Bieliace prostriedky boli rozsiahle popísané ako pracie čistiace prostriedky aplikáciou prania, pracie doplnkové prostriedky alebo tiež ako pracie prostriedky predbežnej úpravy. Samozrejme, použitie uvedených prostriedkov obsahujúcich bielidlo zvyšujúce účinky odstránenia zaschnutých škvŕn/špiny a riešiacich „problém“ odstránenia škvŕn, napr. mastných, od kávy, čaju, trávy, blata/ílu, ktoré inak odstrániť bežným práním v pračke je veľmi obtiažne, v aplikáciách predbežnej úpravy prania je známe. Avšak nevýhodou spájanou s použitím uvedených prostriedkov obsahujúcich bielidlo je možné poškodenie textílie, ktoré spôsobí stratu farby a/alebo stratu pevnosti textilných vlákien, najmä ak prostriedky sú použité v aplikáciách predbežnej úpravy pri podmienkach napätosti, napr. pokiaľ sú prostriedky aplikované priamo na textílie a pôsobia na uvedené textílie dlhšiu dobu, predtým ako je uvedená textília opraná, hlavne pokiaľ upravovaná textília zadržiava kovové ióny ako je meď, železo, mangán alebo chróm. Predpokladáme, pričom nie sme odkázaní len na teóriu, že uvádzané bieliace prostriedky môžu spôsobiť poškodenie farby

a textílie. Ďalším predpokladom je, že kovové ióny na povrchu textílie, hlavne na vláknach celulózy, katalyzujú rozklad peroxidových bielidiel, takých ako peroxid vodíka. Rozklad peroxida vodíka môže teda viesť k poškodeniu textílie a/alebo farby.

Rôzne zložky uvedených prostriedkov sa rozptyľujú alebo pohybujú cez vlákna textílií rôznymi možnými rýchlosťami, ak sú uvedené prostriedky aplikované priamo na textílie. Táto reakcia je tiež platná pre peroxidovú bieliacu zložku bieliacich prostriedkov určených na predbežnú úpravu textílií.

Dodanie určitého činidla ochraňujúceho textílie, znižujúce poškodenie textílie a/alebo farby rieši problém možného poškodenia textílií, ktoré vzniká pri predbežnej úprave textílií bieliacimi prostriedkami obsahujúcimi peroxidové bielinidlo. Bolo zistené, že toto činidlo ochraňujúce textílie aminotri(metylénfosfonová kyselina/- ďalej v texte ATMP, výrazne znižuje poškodenie spojené s úpravou textílií prostriedkami obsahujúcimi peroxidové bielinidlo, hlavne takých textílií, ktoré sú znečistené kovovými iónami.

V súlade s tým predložený vynález rieši potrebu dlhodobého uskladnenia efektívneho bieliaceho prostriedku vhodného na použitie ako prostriedku predbežnej úpravy, ktorý nespôsobuje poškodenie textílie. Navyiac, prostriedky predloženého vynálezu zaisťujú vynikajúce účinky, pokiaľ sú tiež použité v iných aplikáciách ako je aplikácia predbežnej úpravy prania, ako pracie čistiace prostriedky alebo pomocné pracie prostriedky alebo tiež pri aplikácii čistenia pevných plôch alebo pri aplikáciách čistenia kobercov.

Podstata vynálezu

Predložený vynález zahŕňa prostriedky obsahujúce peroxidové bielinidlo, také ako peroxid vodíka alebo jeho zdroj

a ATMP. Tekuté vodné prostriedky sú veľmi vhodné, tieto majú pH v rozmedzí od 0 do 6 a hodnotu viskozity pri teplote 20°C 1 cps alebo vyššiu, vhodne približne od 50 do približne 2000 cps, merané Brookfieldovým viskozimetrom pri rýchlosti 50 rpm (otáčky za minútu) hriadeľom č.3.

Predložený vynález ďalej zahŕňa spôsob predbežnej úpravy textílií tekutým vodným prostriedkom obsahujúcim peroxidové bielidlo a ATMP, vhodne naneseným na textílie v nerozriedenej forme, ktorý dovoľuje ponechať uvedený prostriedok pôsobiť na textíliu. Uvedený prostriedok nie je výhodne ponechať zaschnúť na textílii skôr ako je uvedená textília opraná.

Pojem „predbežná úprava znečistenej textílie“ označuje aplikáciu vodného prostriedku v jeho nerozriedenej forme na znečistenú textíliu, na ktorej je ponechaný pôsobiť skôr ako je uvedená textília opraná. Vodné prostriedky môžu byť prípadne aplikované na textíliu spolu s dostatočným množstvom vody, zvlhčujúcim textíliu.

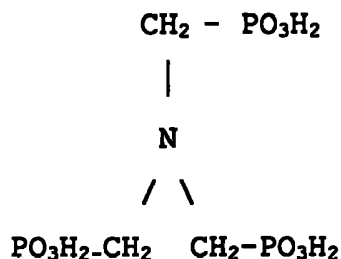
Všetky percentuálne podiely, pomery a podiely v texte sú určené podľa hmotnosti celkového tekutého prostriedku pokiaľ nie je špecifikované inak. Všetky citované dokumenty sú v texte doložené poznámkami.

Predložený vynález zahŕňa prostriedok obsahujúci peroxidové bielidlo a ATMP. Bolo zistené, že ATMP výrazne znižuje poškodenie spôsobené predbežnou úpravou textílií prostriedkami obsahujúcimi peroxidové bielidlo, hlavne textílií, ktoré zadržujú kovové ióny, ako je meď, železo, chróm a mangan.

Činidlo obsahujúce textílie

Prostriedky vynálezu obsahujú ATMP ako ochranné činidlo

textílií, t.j. zlúčeninu vzorca:



Prostriedky vynálezu budú vhodne obsahovať približne od 0,005% do približne 5,0% hmotnostných, výhodnejšie približne od 0,91% do približne 1,0% hmotnostných celkového bieliaceho prostriedku ATMP. Výhodné prostriedky v súlade s predloženým vynálezom predstavujú vodné tekuté čistiacie prostriedky. Uvedené vodné prostriedky by mali byť formulované na acidické rozmedzie hodnôt pH, výhodne na pH vyššie ako 0 až 6 a výhodnejšie na pH od 3 do 5. Formulácia prostriedkov predloženého vynálezu na acidické hodnoty pH prispieva k stabilite uvedených prostriedkov. Hodnota pH prostriedkov predloženého vynálezu môže byť upravená použitím organických alebo anorganických kyselín alebo báz.

Metóda skúšky napätia - pojem „poškodenie textílie“ označuje stupeň straty napätia textílie. Strata napätia textílie môže byť určená nasledovne: Krefeldove bavlnené pásiky (rozmer 12,5x5 cm) ktoré majú (mednatú (2+)) koncentráciu medi 30 ppm na gram. bavlny sú upravené 2 ml testovaného prostriedku podľa príkladu 1. Testovaný prostriedok je ponechaný pôsobiť na pásiky počas 24 hodín. Pásiky sú potom opláchnuté vodou a následne je meraná strata napätia prístrojom INSTRON model č. 4411. Poškodenie bavlnených pásikov je ohodnotené napínaním uvedených pásikov až do okamžiku ich roztrhnutia. Sila potrebná na roztrhnutie pásikov, t.j. hraničná sila napätia je meraná, pričom pásiky sú zvlhčované použitím prístroja INSTRON, model 4411. Nižšia sila potrebná na roztrhnu-

tie bavlnených pásikov = vážnejšie poškodenie vzniknuté na textíliách. Dobrá spoľahlivosť (štandardná odchýlka = 2 až 4 kg) výsledkov je získaná 5 x opakovaním každej skúšky.

Peroxidové bielidlo

Základným prvkom prostriedkov predloženého vynálezu je peroxidové bielidlo. Peroxidové bielidlo vhodné na účely vynálezu predstavuje peroxid vodíka alebo jeho zdroj rozpustný vo vode alebo jeho zmesi. Najvýhodnejším je peroxid vodíka. Samozrejme, prítomnosť peroxidového bielidla, výhodne peroxidu vodíka, zaisťuje silné čistiace účinky, ktoré sú veľmi výrazné pri aplikáciách prania. Zdroj peroxidu vodíka, tak ako je použitý v texte označuje akúkoľvek zlúčeninu, ktorá vytvára peroxid vodíka, v okamžiku kedy je uvedená zlúčenina spojená s vodou. Zdroje peroxidu vodíka rozpustné vo vode vhodné na použitie vo vynáleze zahŕňajú peroxyhydrát uhličitanu sodného alebo ekvivalentné peruhličitanové soli, perkremičitany, perboritany, napr. perboritan sodný, (akýkoľvek hydrát, s výhodou však mono- alebo tetra- hydrát), peroxyhydrát pyrofosfátu sodného, peroxyhydrát močoviny, peroxid sodný a ich zmesi. Prípadné peroxidové zdroje zahŕňajú persí-rany, také ako monopersíran, perkyseliny, také ako diperoxy-dodekandiová kyselina (DPDA), perftalová kyselina horčička, kyselina perbenzoová a kyselina alkylperbenzoová a ich zmesi. „Efektívne množstvo“ peroxidového bielidla je akékoľvek množstvo schopné merateľne zvýšiť účinky odstránenia špiny/škvŕn zo znečisteného textilného podkladu v porovnaní s prostriedkom neobsahujúcim peroxidové bielidlo, pokiaľ je znečistený substrát opraný užívateľom za prítomnosti alkálie. Prostriedky predloženého vynálezu bežne obsahujú od 0,5% do 20% hmotnostných celkového prostriedku uvedeného peroxidového bielidla, výhodne od 1% do 15% hmotnostných a najvýhodnejšie od 2% do 6% hmotnostných.

Aktivizátor bielidla

Prostriedky obsahujúce peroxid podľa vynálezu môžu voľiteľne ďalej obsahovať aktivizátor bielidla. Pojem „aktivizátor bielidla“ označuje pre účely vynálezu zlúčeninu, ktorá reaguje s peroxidom vodíka počas vzniku perkyseliny. Takto pripravená perkyselina tvorí aktivizované bielidlo. Veľmi výhodným je acetyltrietylitrát. Uvedené bieliace aktivizátory, pokiaľ sú prítomné, budú bežne tvoriť približne od 0,5% do približne 20% hmotnostných, výhodnejšie od 2% do 10% hmotnostných, najvýhodnejšie od 3% do 7% hmotnostných celkového prostriedku.

Aktivizátory bielidiel vhodné na použitie vo vynáleze predstavujú akékoľvek známe aktivizátory doložené príkladmi NOBS (nonanoyloxybenzénsulfonát), TAED (tetracetyletyléndiamín) alebo ATC (acetyltrietylitrát). Rad ďalších bieliacich aktivizátorov je známy. Viď napr. aktivizátory uvedené v U.S. patente 4 915 854, vydanom 10. apríla 1990 od Mao a spol. a U.S. Patente 4 412 934. Viď tiež U.S. Patent 4 634 551, v ktorom sú uvedené obvykle bežné aktivizátory bielidiel. Známe sú tiež aktivizátory bielidiel odvodené z amino vzorca $R^1N(R^5)C(O)R^2C(O)L$ alebo $R^1C(O)N(R^5)R^2C(O)L$, v ktorých R^1 je alkylová skupina obsahujúca od približne 6 do približne 12 atómov uhlíka, R^2 je alkén obsahujúci približne od 1 do približne 10 atómov uhlíka a L je akákoľvek vhodná odstupujúca skupina. Ďalšie príklady aktivizátorov bielidiel vyššie uvedených vzorcov zahrnujú (6-oktanamidokaproyl)-oxybenzénsulfonát, (6-nonanamidokaproyl)-oxybenzénsulfonát, (6-dekanamidokaproyl)-oxybenzénsulfonát a ich zmesi uvedené v U.S. Patente 4 634 551. Ďalšia trieda aktivizátorov bielidiel zahrnuje benzoxazinové typy aktivizátorov popísané v U.S. Patente 4 966 723 od Hodge a spol., vydanom 30. októbra 1990. Ďal-

šia trieda aktivizátorov bielidiel zahrnuje acyllaktamové typy aktivizátorov, také ako substituovaný a nesubstituovaný benzoylkaprolaktam, terc. Butylbenzoylkaprolaktam, n-oktanoylkaprolaktam, 3,5,5-trimetylhexanoylkaprolaktam, nonanoylkaprolaktam, dekanoylkaprolaktam, undecenoylkaprolaktam, oktanoylvalerolaktam, dekanoylvalerolaktam, undecenoylvalerolaktam, nonanoylvalerolaktam, 3,5,5-trimetylhexanoylvalerolaktam, terc.butylbenzoylvalerolaktam a ich zmesi.

Aktivizátory bielidiel vhodné na použitie vo vynáleze zahrnujú aktivizátory vybrané zo skupiny zahrnujúce acetyltrietylcitrát, n-oktanoylkaprolaktam, 3,5,5-trimetylhexanoylkaprolaktam, nonanoylkaprolaktam, dekanoylkaprolaktam, n-oktanoylvalerolaktam, 3,5,5-trimetylhexanoylvalerolaktam, nonanoylvalerolaktam, dekanoylvalerolaktam, nitrobenzoylkaprolaktam, nitrobenzoylvalerolaktam a ich zmesi. Veľmi vhodné sú aktivizátory bielidiel, ktoré sú pri izbovej teplote tekuté alebo olejové. Príklady tekutých aktivizátorov bielidiel zahrnujú acetyltrietylcitrát, n-oktanoylkaprolaktam, 3,5,5-trimetylhexanoylkaprolaktam, nonanoylkaprolaktam, dekanoylkaprolaktam a ich zmesi. Uvádzané prostriedky môžu voliteľne obsahovať arylbenzoáty, také ako fenylbenzoát.

Spôsob predbežnej úpravy

Aj keď výhodnou aplikáciou prostriedkov popísaných vo vynáleze je predbežná úprava prania, prostriedky v súlade s predloženým vynálezom môžu byť tiež použité ako pracie čistiace prostriedky alebo ako podporné pracie čistiace prostriedky a tiež ako čistiace prostriedky pre domácnosť, určené do kúpeľne alebo kuchyne, na umývanie riadov alebo čistenie kobercov.

Uvedený tekutý prostriedok môže pôsobiť na textíliu obvyčajne od 1 minúty do 24 hodín, výhodne od 1 minúty do 1 hodiny a výhodnejšie od 5 minút do 30 minút alebo podobne,

aby nedošlo k zaschnutiu tekutého prostriedku na textílii. Pokiaľ je textília znečistená zaschnutými škvrnami/špinou, ktorú by inak bolo ťažké odstrániť, tekuté prostriedky v súlade s predloženým vynálezom môžu byť voliteľne trené a/alebo kefované, napr. s použitím huby alebo kefy alebo jednoducho vzájomným trením dvoch kusov proti sebe.

Pojem „pranie“ v texte označuje jednoduché opláchnutie textílie vodou alebo pranie textílie bežnými prostriedkami obsahujúcimi aspoň jednu vrstvu povrchovej aktívnej látky v práčke alebo jednoducho pri ručnom praní.

Pojem „v jeho nerozriedenej forme“ v texte označuje aplikácie tekutých prostriedkov popísaných podľa vynálezu na vopred upravovanej textílii bez uskutočnenia akéhokoľvek riedenia, tj. prostriedky sú nanášané podľa popisu vynálezu.

Ďalšie bežné prídavky čistiacich prostriedkov

Bieliace prostriedky vynálezu budú obyčajne tiež obsahovať iné bežné voliteľné prídavky, zvyšujúce alebo upravujúce ich účinky. Zvyčajné príklady takých prídavkov, ktoré nie sú vo svojom rozsahu nijako obmedzené, sú uvedené ďalej v texte, tieto môžu byť použité podľa potrieb výrobcu prostriedkov a ich prípravy.

Organické stabilizátory

Prostriedky podľa vynálezu môžu ďalej voliteľne obsahovať organické stabilizátory zvyšujúce chemickú stabilitu prostriedkov za predpokladu, že také materiály sú zlúčiteľné alebo vhodne formulované. Organické stabilizátory môžu byť volené z nasledujúcich skupín: monofenoly, také ako 2,6-di-terc.butylfenol alebo 2,6-di-terc.butyl-4-metylfenol; difenoly, také ako 2,2'-metylénbis(4-metyl-6-terc.butylfenol) alebo 4,4'-metylénbis(2,6-di-terc.butylfenol); polyfenoly, také ako

1,3,5-trimetyl-2,4,6-tris(3',5',-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl) benzén; hydrochinony, také ako 2,5-di-terc.amylhydrochinon alebo terc.butylhydrochinon; aromatické amíny, také ako N-fenyl-N'-(1,3-dimetylbutyl)-p-fenyléndiamín alebo N-fenyl- α -naftylamín; dihydrochinolíny, také ako 2,2,4-trimetyl-1,2-dihydrochinolín; etán-1-hydroxy-1,1-difosfonát a iné známe fosfonáty (viď. napr. U.S. Patent 3 159 581; 3 213 030; 3 422 021; 3 400 148 a 3 422 137) a ich zmesi.

Organické stabilizátory sú použité v uvádzaných prostriedkoch bežne v úrovniach od 0,01% do 5,0% hmotnostných, výhodnejšie od 0,05% do 0,5% hmotnostných.

Prostriedky obsahujúce peroxidové bielidlo v súlade s predloženým vynálezom môžu ďalej obsahovať od 0,5% do 5% hmotnostných, výhodne od 2% do 4% hmotnostných celkového prostriedku alkohol, znázornený vzorcom $\text{HO}-\text{CR}'\text{R}''-\text{OH}$, v ktorom R' a R'' nezávisle predstavujú vodík alebo C_2-C_{10} uhľovodíkový reťazec a/alebo kruh. Výhodným alkoholom podľa tohoto vzorca je propándiol.

Anorganické stabilizátory

Príklady anorganických stabilizátorov zahrnujú ciničitan sodný a rôzne alkalické kovové fosfáty, napr. veľmi známe tripolyfosfáty sodné, pyrofosfát sodný a ortofosfát sodný.

Povrchovo aktívne látky

Povrchovo aktívne látky sú na použitie vo vynáleze výhodné pre ich bežné deterzívne účinky. Tieto môžu byť obsiahnuté vo výhodnom zložení v priamych prostriedkoch na bežných úrovniach vhodných pre tieto deterzívne účely. Všeobecne budú povrchovo aktívne látky tvoriť približne od 0,1% do

približne 50% hmotnostných, výhodne od približne 1% do približne 30% hmotnostných, výhodnejšie od približne 5% do približne 25% hmotnostných uvádzaných bieliacich prostriedkov.

Neobmedzené príklady povrchovo aktívnych látok použiteľných na účely vynálezu zahŕňajú obvykle C-C alkylbenzensulfonáty („LAS“) a primárne, vetvené a neusporiadané C-C alkylsírany („AS“); C-C sekundárne alkylsírany vzorcov $\text{CH}_x(\text{CH}_2)_y(\text{CHOSO}_3\text{M})_z$ a $\text{CH}_x(\text{CH}_2)_y(\text{CHOSO}_3\text{M})_z\text{CH}_2\text{CH}_3$, v ktorých x a $(y+1)$ sú celé čísla aspoň približne 7, výhodnejšie aspoň 9 a M je kation rozpustný vo vode, predovšetkým sodík; nenasýtené sírany, také ako olejlsírany; C-C alkylalkoxysírany („AES“), predovšetkým sírany, v ktorých x je približne od 1 do približne 7; C-C alkylalkoxykarboxyláty (predovšetkým EO 1 až 5 etylxykarboxyláty); C-C glycerolétery; C-C alkylpolyglykosidy a ich zodpovedajúce sulfátové polyglykosidy; a C-C α -sulfonové estery mastných kyselín. Deterzívne povrchovo aktívne látky môžu byť premiešané v rôznych podieloch s cieľom zvýšiť povrchovo aktívne účinky, čo je v súčasnom stave techniky veľmi dobre známe. Prostriedky tiež môžu voliteľne zahŕňať neiónové a amfoterné povrchovo aktívne látky, také ako C-C alkyletoxy zlúčeniny („AE“), vrátane tzv. alkyletoxy látok s „úzkymi píkmi“ a C-C alkylfenolalkoxy zlúčeniny (hlavne etoxy zlúčeniny a zmiešané etoxy/propoxy zlúčeniny). V čistiacich prostriedkoch môžu byť tiež zahrnuté C-C betainy a sulfobetainy („sultainy“), C-C aminosoxidy a podobné. C-C N-alkylamidy polyhydroxy mastných kyselín môžu byť tiež použité. Bežné príklady zahŕňajú C-C N-metylglukamidy polyhydroxy mastných kyselín, také ako C-C N-(3-metoxypropyl)glukamidy. N-propyl- až N-hexyl- C-C glukamidy môžu byť použité pre nízku penivosť. C-C bežné mydlá môžu byť tiež použité. Ak je požadovaná vysoká penivosť môžu byť použité vetvené C-C mydlá. Zmesi aniontových a neiónových povrchovo aktívnych látok sú veľmi výhodné.

Náplne

V prostriedkoch podľa vynálezu môžu byť voliteľne použité detergentné náplne slúžiace na kontrolu minerálnej tvrdosti. Použité môžu byť anorganické aj organické náplne. Náplne sú obvyčajne použité v pracích prostriedkoch určených na odstránenie čiastočiek špiny z textílií. Úroveň náplne sa môže široko meniť podľa konečného použitia prostriedkov a jeho požadovanej fyzikálnej formy. Pokiaľ sú prítomné, prostriedky budú obvykle obsahovať aspoň približne 0,1% hmotnostných náplne.

Organické detergentné náplne vhodné na účely preloženého vynálezu zahŕňajú, ale nie sú týmto zoznamom nijako obmedzené, široký rad polykarboxylátových zlúčenín. Pojem „polykarboxylát“, ako je použitý v texte, označuje zlúčeniny obsahujúce množstvo karboxylátových skupín, výhodne aspoň 3 karboxyláty. Polykarboxylátové náplne môžu byť všeobecne dodávané do prostriedkov vo forme kyseliny, ale môžu byť tiež dodávané vo forme neutralizovaných solí alebo „veľmi zásaditých“. Pokiaľ sú použité vo forme solí, alkalické kovy ako sú sodík, draslík a lítium alebo alkanolamonné soli sú výhodné.

Medzi polykarboxylátové náplne sú zahrnuté rôzne druhy použiteľných materiálov. Dôležitou triedou polykarboxylátových plnidiel sú eteropolykarboxyláty, napr. oxydijantaran, vid'. U.S. Patent 3 128 287, od Berg, vydaný 7. Apríla 1964 a U.S. Patent 3 635 830, od Lamberti a spol, vydaný 18. Januára 1972. Vid'. tiež „TMS/TDS“ náplne uvedené v U.S. Patente 4 663 071, od Bush a spol., vydanom 5. Mája 1987. Vhodné eterpolykarboxyláty tiež zahŕňajú cyklické zlúčeniny, predovšetkým alicyklické zlúčeniny, napr. zlúčeniny uvedené v U.S. Patentoch 3 923 679;

3 835 163; 4 158 635; 4 120 874 a 4 102 903.

Ďalšie vhodné detergentné náplne zahŕňajú eterhydroxypolykarboxyláty, kopolyméry anhydridu kyseliny maleinovej s etylénom alebo vinylmetyleterom, kyselinu 1,3,5-trihydroxybenzen-2,4,6-

trisulfonovú a kyselinu karboxymetyloxyjantárovú, rôzne alkalické kovové, amonné a substituované amonné soli kyselín polyoctových, také ako kyselina nitrilotrioctová, rovnako ako polykarboxyláty, také ako kyselina mellitová, kyselina jantárová, kyselina oxydijantárová, kyselina polymaleinová, kyselina benzén-1,3,5-trikarboxylová, kyselina karboxymetyloxyjantárová a ich rozpustné soli.

Citrátové náplne, napr. kyselina citrónová a jej rozpustné soli (predovšetkým sodná sol), predstavujú veľmi dôležitú polykarboxylátovú náplne vďaka ich dostupnosti z obnoviteľných zdrojov a ich biologickej rozložiteľnosti. Oxydijjantarany sú tiež zvlášť použiteľné v uvedených prostriedkoch a kombináciách.

V čistiacich prostriedkoch predloženého vynálezu sú tiež vhodné soli kyseliny, 3,3-dikarboxy-4-oxa-1,6-adipové a úvisiace zlúčeniny uvedené v U.S. Patente 4 566 984, od Bush, vydanom 28. Januára 1986. Použiteľné náplne kyseliny jantárovej zahŕňajú C-C alkyl a alkenyl kyseliny jantárovej a ich soli. Špecifické príklady jantaranových náplní zahŕňajú: lauryljantaran, myristyljantaran, palmityljantaran, 2-dodecenyljantaran (výhodný), 2-pentadecenyljantaran a podobné. Výhodné náplne tejto skupiny predstavujú lauryljantarany, ktoré sú uvedené v Európskej Patentovej Žiadosti 86200690.5/0 200 263, vydané 5. novembra 1986.

Ďalšie vhodné polykarboxyláty sú uvedené v U.S. Patente 4 144 226, od Crutchfield a spol., vydanom 13. Marca 1979 a v U.S. Patente 3 308 067, od Diehl, vydanom 7. Marca 1967. Viď tiež U.S. Patent 3 723 322.

Mastné kyseliny, napr. C-C monokarboxylovej kyseliny, môžu byť tiež zahrnuté v prostriedkoch samostatne alebo v kombinácii s vyššie uvedenými náplňami, hlavne citrátovými a/alebo jantaranovými náplňami, na zaistenie dodatočných účinkov náplní. Také použitie mastných kyselín bude všeobecne viesť k zníženiu penivoisti pracíh prostriedkov, čo môže zvažovať výrobca prostriedkov.

Rúzne alkalické kovové fosfáty, napr. veľmi známe tripolyfosfáty sodné, pyrofosfát sodný a rtofosfát sodný, môžu byť použité, pokiaľ v prostriedkoch môžu byť použité náplne založené na fosfore, hlavne pri náročnom praní. Fosforitanové náplne, také ako etán-1-hydroxy-1,1-difosforitan a ďalšie známe fosforitany (viď. napr. U.S. Patent 3 159 581; 3 213 030; 3 422 021; 3 400 148 a 3 422 137), môžu byť tiež použité, avšak také materiály sú bežnejšie použité v nízkych úrovniach ako chelatačné činidlá alebo stabilizátory.

Anorganické náplne čistiacich prostriedkov alebo náplne čistiacich prostriedkov obsahujúcich fosfor zahŕňajú, ale nie sú týmto zoznamom nijako obmedzované, alkalické kovové, amonné a alkanolamonné soli polyfosfátov (príklady zahŕňajú tripolyfosfáty, pyrofosfáty a číre polymerické metafosfáty), fosforitany, kyselinu fytoú, kremičitany, uhličitan (zahŕňajúce bikarbonáty a seskvikarbonáty), sírany a hlinitokremičitany.

Chelatačné činidlá

Prostriedky vynálezu môžu tiež voliteľne obsahovať selektívne komplexotvorné činidlo prechodových kovov alebo „chelatačné činidlá“, napr. železo a/alebo meď a/alebo mangánové chelatačné činidlá za predpokladu, že také materiály sú znášateľné alebo vhodné formulované. Chelatačné činidlá vhodné na použitie na tomto mieste môžu byť volené zo skupiny zahŕňajúcej aminokarboxyláty, fosforitany (hlavne aminofosforitany), polyfunkčne-substituované aromatické chelatačné činidlá a ich zmesi. Predpokladom, že by táto otázka bola viazaná len na teóriu, zostáva, že prínos týchto materiálov je spôsobený čiastočne vďaka ich výnimočnej schopnosti odstraňovať železo, meď a ióny mangánu z pracích roztokov vytváraním rozpustných chelátov; ďalšou výhodou je potlačenie alebo úplné zamedzenie

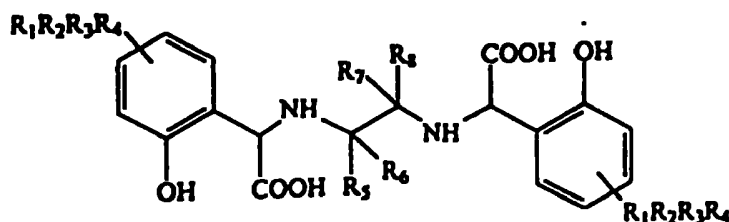
vzniku povlaku. Komerčné chelatačné činidlá vhodné na použitie vo vynáleze zahŕňajú DEQUEST® typy a chelatačné činidlá od Monsanto, DuPont a Nalco, Inc.

Aminokarboxiláty použiteľné ako voliteľné chelatačné činidlá predstavujú etyléndiamintetraacetáty, N-hydroxyetyletyléndiamintriacetáty, nitrilotriacetáty, etyléndiamintetrapropionany, trietyléntetraaminhexaacetáty, dietyléntriaininpentaacetáty a etanoldiglycidy a ich alkalické kovy, amonné a substituované amonné soli. Zmesi chelatačných činidiel môžu byť všeobecne použité na účely kombinácie funkcií, napr. zloženou kontrolou prechodových kovov, stabilitu behom dlhodobého skladovania a/alebo kontrolu vyzrážania oxidov a/alebo hydroxidov prechodových kovov.

Polyfunkčne-substituované aromatické chelatačné činidlá sú tiež použiteľné v prostriedkoch vynálezu. Viď. U.S. Patent 3 812 044, vydaný 21. Mája 1974 od Connor a spol. Výhodné zlúčeniny tohto typu vo forme kyseliny predstavujú dihydroxydisulfobenzény, také ako 1,2-dihydroxy-3,5-disulfobenzén.

Veľmi výhodným biologicky odbúrateľným chelatačným činidlom vhodným na použitie vo vynáleze je etyléndiamindijantarén („EDDS“), zvlášť (ale nie len) [S,S] izomer, ktorý bol rozsiahle popísaný v U.S. Patente 4 704 233, 3. November 1987 od Hartman a Perkins. Trisodná sol je výhodná, avšak aj iné formy, napr. soli horčíka, môžu byť tiež použité.

Ďalšie chelatačné činidlo výhodné na použitie vo vynáleze je znázornené vzorcom:



V ktorom R_1, R_2, R_3 a R_4 sú nezávisle volené skupiny zahŕňajúce vodík, alkyl, alkoxy, aryl, aryloxy, $-Cl, -Br, -NO_2, -C(O)R'$ a $-SO_2R''$; v ktorých R' je volené zo skupiny zahŕňajúcej vodík, $-OH$, alkyl, alkoxy, aryl a aryloxy; R'' je volené zo skupiny zahŕňajúcej alkyl, alkoxy, aryl a aryloxy; a R_5, R_6, R_7 a R_8 sú nezávisle volené zo skupiny zahŕňajúcej vodík a alkyl.

Aminofosforitany sú použité vo vynáleze tiež výhodne ako chelatačné činidlá prostriedkov vynálezu, pokiaľ sú v čistiacich prostriedkoch povolené aspoň nízke úrovne celkového fosforu a zahŕňajú etyléndiamintetrakis(metylénfosforitany) a dietyléntriampentakis(metylénfosforitany). Výhodné aminofosforitany tohto typu neobsahujú alkyl alebo alkenyl majúce viac než približne 6 atómov uhlíka.

Chelatačné činidlá alebo selektívne komplexotvorné činidlá prechodových prvkov, pokiaľ sú použité, budú výhodne tvoriť približne od 0,001% do približne 10% hmotnostných, výhodnejšie približne od 0,05% do približne do 1% hmotnostných uvádzaných prostriedkov.

Polymérne činidlá

V prostriedkoch a spôsoboch vynálezu môže byť voliteľne použité akékoľvek známe polymérne činidlo uvoľňujúce špinu. Polymérne činidlá uvoľňujúce špinu sú charakterizované ako hydrofilné segmenty, ktoré zvyšujú hydrofilnosť povrchu hydrofobných vlákien, takých ako je polyester a nylon, tak i hydrofobnými časťami, ktoré sa ukladajú na hydrofobných vláknach, kde zostávajú až do ukončenia cyklu prania a plákania a takto slúžia ako „uchytenie“ hydrofilných častí. Toto môže umožniť ľahšie pranie škvŕn, ktoré vznikajú následne po úprave činidlom odstraňujúcim špinu v neskorších procedúrach prania.

Polymérne činidlá pôsobiace proti špine použiteľné vo vynáleze zahŕňajú hlavne tie činidlá pôsobiace proti špine ktoré majú: (a) jednu alebo viac neiónových hydrofilných zložiek tvorených v podstate z: (i) polyoxyetylénových častí so stupňom polymerizácie aspoň 2 alebo (ii)

Oxypropylénových alebo poloxypropylénových častí so stupňom polymerizácie od 2 do 10, v ktorých uvedená hydrofilná časť nezahŕňa žiadnu oxypropylénovú jednotku, ktorá nie je viazaná na pomocné časti v každom konci éterovou väzbou alebo (iii) zmesi oxyalkénových jednotiek obsahujúce oxyetylén a od 1 do 30 oxypropylénových jednotiek, v ktorej uvedená zmes obsahuje dostatočné množstvo oxyetylénových jednotiek, aby hydrofilnosť hydrofilnej zložky bola dostatočne veľká na zvýšenie hydrofilnosti bežných polyesterových syntetických vlákien (ich povrchu) po nanesení činidla pôsobiaceho proti špine na taký povrch, uvedené hydrofilné zložky výhodne obsahujú aspoň približne 25% oxyetylénových jednotiek a výhodnejšie, hlavne na také zložky majúce približne 20 až 30 oxypropylénových jednotiek, aspoň približne 8 oxyetylénových jednotiek; alebo (b) jednu alebo viac hydrofobných zložiek tvorených (i) C_3 oxyalkéntereftalátovými časťami, v ktorých pokiaľ uvedené hydrofobne zložky tiež obsahujú oxyetyléntereftalát, pomer oxyetyléntereftalátu:

C_3 oxyalkéntereftalátovým jednotkám je približne 2:1 alebo nižší, (ii) C_4 - C_6 alkénovými alebo oxy- (C_4 - C_6 alkénovými) časťami alebo ich zmesmi, (iii) poly(vinylesterovými) časťami, výhodne polyvinylacetátom majúcim stupeň polymerizácie aspoň 2 alebo (iv) C_1 - C_4 alkyléterovými alebo C_4 hydroxyalkyléterovými substituentmi alebo ich zmesami, v ktorých uvedené substituenty sú prítomné vo forme C_1 - C_4 alkyléterových derivátov celulózy alebo derivátov C_4 hydroxyalkyletercelulózy alebo ich zmesi, tieto deriváty celulózy sú amfifilné, čím tieto majú dostatočnú úroveň C_1 - C_4 alkyléteru A/alebo C_4 hydroxyalkyléterových jednotiek tak, aby zostávali na povrchu bežných polyesterových syntetic-

kých vlákien, kde zachytávajú dostatočnú úroveň hydroxylov, a-
konáhle priľnú na povrch týchto bežných syntetických vlákien,
čím zvyšujú hydrofilnosť povrchu vlákien alebo kombináciu (a) a
(b).

Polyoxyetylénové časti z (a)(i) budú mať obvykle stupeň polym-
erizácie približne od 1 do približne 200, od približne 3 do
približne 150, výhodnejšie od približne 6 do približne 100,
avšak môžu byť použité aj vyššie úrovne polymerizácie. Vhodné
oxy-(C₄-C₆ alkénové) hydrofóbne časti zahŕňajú, ale nie sú tým-
to výpočtom obmedzované, koncovo uzatvorené polymérne činidlá
pôsobiacie na špinu, také ako sú $\text{MO}_3\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, v ktorom M
je sodík a n je celé číslo od 4 do 6, podľa popisu U.S. Patentu
4 721 580, vydaného 26. Januára 1988 od Gosselink.

Polymérne činidlá pôsobiacie na špinu použiteľné v predloženom
vynáleze tiež zahŕňajú deriváty celulózy, také ako sú hydroxy-
éterové polyméry celulózy, blokové kopolyméry etyléntereftalá-
tu alebo propyléntereftalátu s polyetylénoxid- alebo polypro-
pylénoxid- tereftalátom a podobné. Také činidlá sú obchodne
dostupné a zahŕňajú hydroxyétery celulózy, také ako METHOCEL
(Dow). Činidlá pôsobiacie na špinu na báze derivátov celulózy
vhodné na použitie vo vynáleze tiež zahŕňajú činidlá volené zo
skupiny zahŕňajúcej C-C alkyl a C hydroxyalkylcelulózu; viď.
U.S. Patent 4 000 093, vydaný 28. Decembra 1976 od Nicol
a spol.

Činidlá pôsobiacie na špinu charakteristické po-
ly(vinylesterovými) hydrofobnými časťami zahŕňajú rubované ko-
polyméry poly(vinylesteru), napr. C-C vinylestery, výhodne po-
ly(vinylacetát) rubovaný do polyalkenoxidových hlavných reťaz-
cov, take ako sú polyetylénoxidové hlavné reťazce. Viď. Európs-
ka Patentová Žiadosť 0 219 048, publikovaná 22. Apríla 1987
od Kud a spol. Obchodne dostupné činidlá pôsobiacie na špinu
tohto typu zahŕňajú typ materiálu SOKALAN, napr. SOKALAN HP-
22, dostupný od BASF (Nemecko).

Výhodným typom činidla pôsobiaceho na špinu je kopolymér majúci nepravidelné bloky etyléntereftalátu a polyetylénoxid-(PEO) tereftalátu. Molekulárna hmotnosť polymérneho činidla uvoľňujúceho špinu sa pohybuje v rozmedzí približne od 25 000 do približne 55 000. Vid'. U.S. Patent 3 959 230 vydaný 25. Mája 1976 od Hays a U.S. Patent 3 893 929 vydaný 8 júla 1975 od Basadur.

Ďalšie výhodné polymérne činidlo uvoľňujúce špinu predstavuje polyester s opakujúcimi sa jednotkami, ktoré sú etyléntereftalátovými jednotkami, ktorý obsahuje 10% až 15% hmotnostných etyléntereftalátových jednotiek spoločne s 90% až 80% hmotnostných polyoxyetyléntereftalátových jednotiek, získaných z polyoxyetylénglykolu s priemernou molekulárnou hmotnosťou 300 až 5000. Príklady takého polyméru zahŕňajú materiály dostupné v obchodnej sieti ako je ZELCON 5126 (od Dupont) a MILEASE T (od ICI). Vid'. tiež U.S. Patent 4 702 857, vydaný 27. októbra 1987 od Gosselink.

Ďalšie výhodné polymérne činidlo uvoľňujúce špinu predstavuje sulfonovaný produkt v podstate lineárneho oligomerného esteru tvorený oligomrným esterovým hlavným reťazcom tereftaloylu, oxyalkenoxys opakujúcimi sa jednotkami a koncovými časťami kovalentne pripojenými na hlavný reťazec. Tieto činidlá uvoľňujúce špinu sú popísané v U.S. Patente 4 968 451, vydanom 6. novembra 1990 od J.J. Scheibel a E.P. Gosselink. Ďalšie vhodné polymérne činidlá uvoľňujúce špinu zahŕňajú tereftalátové polyesteru sú uvedené v U.S. Patente 4 711 730, vydanom 8. novembra 1987 od Gosselink a spol., aniontové koncovo uzavreté oligomerné estery v U.S. Patente 4 721 580, vydanom 26. Januára 1988 od Gosselink a blokované polyesterové oligomerné zlúčeniny popísané v U.S. Patente 4 702 857, vydanom 27. Októbra 1987 od Gosselink.

Výhodné polymérne činidlá uvoľňujúce špinu tiež zahŕňajú činidlá uvoľňujúce špinu popísanú v U.S. Patente 4 877 896, vydanom 31. Októbra 1989 od Maldonado a spol., v ktorom sú popísané

aniontové, predovšetkým sulfoaroylové koncovo uzavrené estery tereftalátu.

Ďalšie výhodné činidlo uvoľňujúce špinu predstavuje oligomer tvorený opakujúcimi sa jednotkami tereftaoylu, sulfoisotereftaloylu, oxyetylénogy a oxy-1,2-propylénovými jednotkami. Opakujúce sa jednotky tvoria hlavný reťazec oligomeru a sú výhodne zakončené modifikovanými isetionanovými koncovými uzavreniami. Veľmi výhodné činidlo uvoľňujúce špinu tohto typu obsahuje približne 1 sulfoisoftaloylovú jednotku, 5 tereftaloylových jednotiek, oxyetylénogy a oxy-1,2-propylénogy jednotky v pomere približne od 1,7 do 1,8 a dve koncové uzavierajúce jednotky 2(2-hydroxyetoxy)-etánsulfonátu sodného. Uvedené činidlo uvoľňujúce špinu tiež obsahuje približne od 0,5% približne do 20% hmotnostných oligoméru stabilizátor redukujúci Kryštalizáciou výhodne volený zo skupiny zahŕňajúcej xylensulfonát, kumensulfonát, toluénsulfonát a ich zmesi. Vid'. U.S.Patent 5 415 807, vydaný 16. Mája 1995 od Gosselink a spol.

Činidlá uvoľňujúce špinu, pokiaľ sú použité, budú všeobecne tvoriť približne od 0,01% do približne 10,0% hmotnostných, výhodne približne od 0,2% približne do 3,0% hmotnostných.

Ostatné prímеси

Voliteľné prímеси alebo pomocné materiály priamych čistiacich prostriedkov môžu zahŕňať jeden alebo viac materiálov zvyšujúcich účinky čistenia, zvyšujúcich účinky predbežnej úpravy substrátov alebo dodávajúcich estetické výhody prostriedkom. Uvedené materiály sú ďalej znázornené v U.S.Patente 3 936 537, Baskerville a spol. Pomocné materiály, ktoré môžu byť zahrnuté v prostriedkoch predloženého vynálezu v ich dohovorených úrovniach vymedzených podľa súčasného stavu techniky na použite (všeobecne od 0% do približne 20% prímеси, výhodne približne

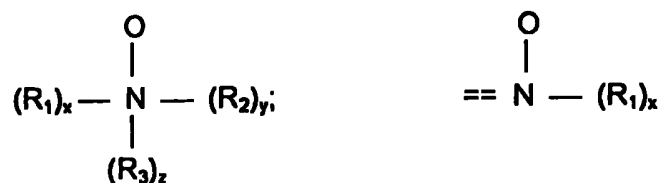
od 0,5% do približne 10%), zahŕňajú ďalšie aktívne prímеси, také ako disperzné polymérne činidlá od BSF Corp. Alebo Rohm & Haas; protimatové a protikorózne činidlá, farbivá, plnidlá, opticky zjasňovacie prostriedky, germicídy, hydrotropné látky, stabilizačné činidlá enzýmov, parfumy, solubilizačné činidlá, činidlá napomáhajúce odstránenie ťlovitej špiny a pôsobiaci voči jej opätovnému nanášaniu, nosiče, kyseliny, pigmenty, rozpúšťadlá, prostriedky zjemňujúce textílie, statické kontrolné činidlá, atď.

Ustalovače farieb a činidlá pôsobiace voči vzájomnému zabavovaniu

Prostriedky predloženého vynálezu môžu tiež obsahovať jeden alebo viac materiálov vhodných ako farebné ustalovače a činidlá zabráňujúce vzájomnému prenosu farieb z jedného farebného povrchu na iný, počas čistenia. Tieto inhibičné činidlá zafarbovania všeobecne zahŕňajú polyvinylpyrolidonové polyméry, polyamín-N-oxidové polyméry, kopolyméry N-vinylpyrolidonu a N-vinylimidazolu, ftalocyanín mangánu, peroxidázy a ich zmesi. Tieto činidlá, pokiaľ sú použité, obvykle tvoria približne od 0,01% do približne 10% hmotnostných prostriedku, výhodne približne od 0,01% do približne 5% hmotnostných a výhodnejšie od približne 0,05% do približne 2% hmotnostných.

Podrobnejšie, polyamín-N-oxidové polyméry výhodné na použitie vo vynáleze obsahujú jednotky majúce nasledujúci štruktúrálny vzorec: $R-A_x-P$; v ktorom P je polymerizovateľná jednotka, ku ktorej môže byť pripojená N-O skupina alebo N-O skupina môže tvoriť časť polymerizovateľnej jednotky alebo N-O skupina môže byť pripojená k obojím jednotkám; A_x predstavuje jednu z nasledujúcich štruktúr: $-NC(O)-$, $-C(O)O-$, $-S-$, $-O-$, $-N=$; x je 0 alebo 1; a R je alifatická, etoxylovaná alifatická, aromatic-

ká, heterocyklická alebo alicyklická skupina alebo akákoľvek ich kombinácia, ku ktorej môže byť pripojený Dusík skupiny N-O alebo N-O skupina častí týchto skupín. Výhodné polyamín-N-oxidy sú také, v ktorých R je heterocyklická skupina, taká ako pyridín, pyrrol, imidazol, pyrrolidin, piperidin a ich zmesi. N-O skupina môže byť popísaná nasledujúcimi všeobecnými štruktúrami:



V ktorých $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ predstavujú alifatické, aromatické, heterocyklické aleboacyklické skupiny alebo ich kombinácie; x, y , a z sú 0 alebo 1; a dusík skupiny -N-O môže byť pripojený alebo tvoriť časť ktorejkoľvek z vyššie uvedenej skupiny. Aminoxidová jednotka polyamín-N-oxidov má hodnotu $\text{pK}_a < 10$, výhodne $\text{pK}_a < 7$, výhodnejšie $\text{pK}_a < 6$.

Aminoxidový polymér, môže mať akýkoľvek hlavný reťazec, pokiaľ zostáva jeho vlastnosť - rozpustnosť vo vode a schopnosť redukcie a obmedzenie prenosu farieb. Príklady vhodných hlavných reťazcov polymérov zahŕňajú polyvinyly, polyalkény, polyester, polyétery, polyamidy, polyimidy, polyakryláty a ich zmesi. Polyméry predstavujú nepravidelné a blokované kopolyméry, v ktorých jedným typom monoméru je amin-N-oxid a druhým typom monoméru je N-oxid. Amino-N-oxidové polyméry majú obvykle pomer aminu k amin-N-oxidu od 10:1 do 1:1 000 000. Avšak počet aminoxidových skupín prítomných v polyaminoxidovom polymére sa môže meniť podľa vhodnej kopolymerizácie alebo podľa vhodného stupňa N-oxidácie. Polyaminoxidy môžu byť získané takmer v akomkoľvek stupni polymerizácie. Priemerná molekulárna hmotnosť sa obvykle pohybuje v rozmedzí od 500 do 1 000 000; vý-

hodnejšie od 1 000 do 500 000; najvýhodnejšie od 5 000 do 100 000. Táto trieda výhodných materiálov môže byť označená ako „PVNO“. Najvýhodnejším polyamín-N-oxidom použiteľným v čistiacich prostriedkoch vynálezu je poly(4-vinylpyridín-N-oxid), ktorý má priemernú molekulárnu hmotnosť približne 50 000 a pomer amínu k amín-N-oxidu približne 1:4.

Na účely vynálezu sú tiež vhodné kopolyméry N-vinylpyrolidonových a N-vinylimidazolových polymérov (označované ako trieda „PVPVI“). PVPVI má výhodne priemernú molekulárnu hmotnosť pohybujúcu sa v rozmedzí od 5 000 do 20 000. (Rozmedzie priemernej molekulárnej hmotnosti je určené rozptylom svetla podľa popisu v Barth a spol., Chemical Analysis (Chemická analýza), diel 113. Popis objavov v „Modern Methods of Polymer Characterization“ (Moderné metódy charakterizácie polymérov), ktoré sú v texte zahrnuté poznámkami). PVPVI kopolyméry majú obvykle molárny pomer N-vinylimidazolu k N-vinylpyrolidonu od 1:1 do 0,2:1, výhodnejšie od 0,8:1 do 0,3:1, výhodnejšie od 0,6:1 do 0,4:1. Tieto kopolyméry môžu byť lineárne alebo vetvené.

V prostriedkoch predloženého vynálezu je možné tiež použiť polyvinylpyrolidon („PVP“), ktorý má priemernú molekulárnu hmotnosť približne od 5 000 do približne 400 000, výhodnejšie od 5 000 do približne 200 000 a výhodnejšie približne od 5 000 do približne 50 000. PVP sú skúseným pracovníkom v odbore čistiacich prostriedkov známe, viď. napr. EP-A-262 897 a EP-A-256 696, v texte zahrnuté poznámkami. Prostriedky obsahujúce PVP môžu tiež obsahovať poletylénglykol („PEG“), ktoré má priemernú molekulárnu hmotnosť približne od 500 do približne 100 000, výhodnejšie približne od 1000 do približne 10 000. Pomer PEG ku PVP na základe ppm dodávaných do vodného roztoku je výhodné od približne 2:1 do približne 50:1, výhodnejšie približne od 3:1 do približne do 10:1.

Aktivátor penivosti

Aktivátory penivosti, také ako C_{10} - C_{16} alkanolamidy, môžu byť inkorporované do prostriedkov, pokiaľ je požadovaná ich vysoká penivosť, obyčajne v úrovniach 1% až 10%. C_{10} - C_{14} monoetanol- a Dietanol- -amidy predstavujú obvyklú triedu uvedených aktivátorov penivosti. Použitie týchto aktivátorov penivosti s doplnkovou veľmi penivou povrchovo aktívnou látkou, takou ako aminoxidy, betainy a sultainy uvedené vyššie, je tiež výhodné. V prípade požiadavky môžu byť do prostriedku dodávané rozpustné soli horčika, také ako $MgCl_2$, $MgSO_4$ a podobné, v úrovniach napr. od 0,1% do 2% hmotnostných, zaisťujúce dodatočné penenie a zvyšujúce účinky proti mastným škvrnám.

Zjasňovače

Do priamych prostriedkov môžu byť inkorporované akékoľvek opticky zjasňujúce prostriedky, fluorescenčné bieliace činidlá alebo iné zjasňujúce a bieliace činidlá známe zo súčasného stavu techniky, ak sú tieto určené na predbežnú úpravu alebo pranie textílií, v úrovniach obvykle približne od 0,05% do približne 1,2% hmotnostných uvádzaných čistiacich prostriedkov. Opticky zjasňujúce prostriedky určené na obchodné účely a použiteľné na účely predloženého vynálezu môžu byť klasifikované do podskupín, ktoré zahŕňajú, ale nie sú nutne týmto zoznamom obmedzované, deriváty stilbenu, pyrazolínu, kumarínu, kyselín karboxylových, metincyanínov, debnzetiofen-5,5-dioxidov, azolov, 5- a 6- členené kruhové heterocyklické opticky zjasňujúce prostriedky, tento zoznam je len ilustratívny a nie je nijako vo svojom rozsahu obmedzovaný. Príklady takých opticky zjasňujúcich prostriedkov sú odhalené v „The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents“ (Produkcia a aplikácia fluorescenčných opticky zjasňujúcich čini-

diel), od M. Zahradník, publikované John Wiley & Sons, New York (1982).

Špecifické príklady opticky zjasňujúcich prostriedkov použiteľných v predložennom vynáleze zahŕňajú prostriedky popísané v U.S. Patente 4 790 856, vydanom 13. Decembra 1988 od Wixon. Tieto opticky zjasňujúce prostriedky zahŕňajú PHORWHITE radu opticky zjasňujúcich prostriedkov od spoločnosti Verona. Ďalšie opticky zjasňujúce prostriedky uvedené v týchto odkazoch zahŕňajú: Tinopal UNPA, Tinopal CBS a Tinopal 5BM; dostupné od spoločnosti Ciba-Geigy; Artic White CC a Artic White CWD dostupné od spoločnosti Hilton-Davis, Taliansko; 2-(4-styrylfenyl)-2H-naftol[1,2-d]triazoly; 4,4'-bis-(1,2,3-triazol-2-yl)stilbeny; 4,4'-bis(styryl)bisfenyly; a aminokumariny.

Špecifické príklady týchto opticky zjasňujúcich prostriedkov zahŕňajú 4-metyl-7-dietylaminokumarin; 1,2-bis(benzimidazol-2-yl)etylén; 2,5-bis(benzoxazol-2-yl)tiofen; 2-styryl-naft[1,2-d]oxazol; a 2-(stilben-4-yl)-2H-nafto-[1,2-d]triazol. Viď. tiež U.S. Patent 3 646 015, vydaný 29. Februára 1972 od Hamilton. Anionové opticky zjasňujúce prostriedky sú obvykle na účely vynálezu vhodné.

Prostriedky vynálezu, v prípade požiadavky, môžu byť dodatočne obsahovať katalyzátor alebo „urýchlovač“ ďalej zvyšujúci účinky bielenia alebo uvoľnenia špiny. Použitý môže byť akýkoľvek katalyzátor bielidla. Pokiaľ ide o čistiace prostriedky použité v celkovej úrovni približne od 1 000 do približne 5 000 ppm vo vode, prostriedok bude obvykle dodávať koncentráciu od približne 0,1 ppm do približne 700 ppm, výhodnejšie od približne 1 ppm do približne 50 ppm alebo nižšiu látku katalyzátora v pracovnom roztoku.

Na účely vynálezu môžu byť tiež použité katalyzátory bieliadiel. Obvyklé katalyzátory bieliadiel obsahujú komplex prechodových kovov, napr. katalyzátor, v ktorom sú kovové koordinačné ligandy úplne odolné voči labilitate, ktoré pri obvyklých alkalických podmienkach prania nenanášajú nijako výrazné množ-

stvo kovových oxidov alebo hydroxidov. Také katalyzátory zahŕňajú katalyzátory založené na mangáne popísané v U.S.Patente 5 246 621; U.S.Patente 5 244 594; U.S.Patente 5 194 416; U.S.Patente 5 114 606 EP 549 271 A1; 549 272 A1; 544 440 A2; a 544 490 A1; výhodné príklady týchto katalyzátorov zahŕňajú $Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(TACN)_2-(PF_6)_2$; $Mn^{III}_2(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(TACN)_2-(ClO_4)_2$; $Mn^{IV}_4(\mu-O)_6(TACN)_4-(ClO_4)_4$; $Mn^{III}Mn^{IV}_4-(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(TACN)_2-(ClO_4)_3$; $Mn^{IV}-(TACN)-(OCH_3)_3(PF_6)$; a ich zmesi, v ktorých TACN je trime-tyl-1,4,7-triazacyklononan alebo ekvivalentný makrocyk-lus; napriek tomu, iné kovové koordinačné ligandy, rovnako ako jedno jadrové komplexy sú tiež možné a mono- kovové, rovnako ako di- a polykovové komplexy a komplexy iných kovov, takýcj ako železo alebo rutenium, zapadajú do prezentovaného radu možných komplexov. Ďalšie katalyzátory bielidiel založené na kovoch zahŕňajú katalyzátory odhalené v U.S.Patente 4 430 243 a U.S. Patente 5 114 611. Použitie mangánu s rôznymi komplex-nými ligandami zvyšujúcimi bielenie je tiež uvedené v nasledujúcich patentoch Spojených štátov : 4 728 455, 5 284 944, 5 246 612, 5 256 779, 5 280 117, 5 274 147, 5 153 161 a 5 227 084.

Prechodové kovy môžu vopred tvoriť komplex alebo vytvoriť komplex "na mieste" s vhodnými donorovými ligandami volenými podľa funkcie voleného kovu, jeho oxidačného stupňa a "rozvet-venia" ligandov. Ďalšie komplexy, ktoré môžu byť zahrnuté v rámci vynálezu, predstavujú komplexy uvedené v U.S.Žiadosti ser.č. 08/210 186, vydanej 17.Marca 1994.

Formulácia prostriedkov predbežnej úpravy

Výhodné prostriedky predloženého vynálezu sú tekuté a majú hodnotu viskozity pri teplote 20°C 1 cps alebo vyššiu, meranú Brookfieldovým viskozimetrom pri rýchlosti 50 rpm (otáčky za

minútu) hriadeľ č. 3, výhodne približne od 50 do približne 2000 cps a výhodnejšie približne od 200 do približne 1 500 cps. Na dosiahnutie požadovanej viskozity môže byť použitý akýkoľvek systém povrchovo aktívnych látok alebo polymérne zahusťovadlo známe v odbore zvyšujúce viskozitu prostriedku. Povrchovo aktívne látky vhodné na použitie vo vynáleze môžu teda predstavovať „zahusťovacie“ povrchovo aktívne látky, také ako neionové, aniónové, kationové, amfoterné povrchovo aktívne látky a povrchovo aktívne látky obo iónov.

Tekutý bieliaci prostriedok podľa vynálezu obsahuje vodu v akomkoľvek množstve až do 98% hmotnostných celkového prostriedku. Prostriedky budú výhodne obsahovať približne od 5% do približne 98% hmotnostných, výhodnejšie od 10% do približne 95% hmotnostných bieliaceho prostriedku vodu.

Pokiaľ tekuté prostriedky obsahujú peroxidové bielidlo v súlade s predloženým vynálezom ďalej obsahujú voliteľný aktivátor bielidiel, je veľmi výhodné, aby uvedené prostriedky boli formulované ako mikroemulzie alebo ako stále emulzie.

Prostriedok, pokiaľ je formulovaný ako mikroemulzia, obsahuje aktivátor bielidla v základnej látke z vody, peroxidové bielidlo a hydrofilné anionové a neionové povrchovo aktívne látky. Vhodné anionové povrchovo aktívne látky na účely vynálezu zahŕňajú alkylbenzénsulfonáty, alkylsírany, alkoxylované alkylsírany a ich zmesi. Neiónové povrchovo aktívne látky vhodné na použitie v mikroemulziách podľa vynálezu zahŕňajú hydrofilné povrchovo aktívne látky definované ďalej v texte pre emulzie v súlade s predloženým vynálezom.

Prostriedok, pokiaľ je formulovaný ako emulzia, obsahuje aspoň hydrofilnú povrchovo aktívnu látku majúcu HLB (hydrofilno-lipofilnú rovnováhu) vyššiu než 10 a aspoň hydrofilnú povrchovo aktívnu látku majúcu HLB až 9, v ktorej je uvedený aktivátor bielidla emulzifikovaný uvedenými povrchovo aktívnymi látkami. Dve rôzne povrchovo aktívne látky zvolené na prípravu emulzií, ktoré sú stále, musia mať rôzne hodnoty HLB a výhodne

rodziel hodnôt HLB týchto dvoch povrchovo aktívnych látok aspoň 1, výhodne aspoň 3. Inými slovami, vhodnou kombináciou aspoň dvoch uvedených povrchovo aktívnych látok s rôznymi hodnotami HLB vo vode, môžu byť pripravené stále emulzie, t.j. emulzie, ktoré v podstate po uskladnení aspoň dva týždne pri teplote 40°C, výhodne 50°C, nevytvárajú rôzne vrstvy. Emulzie obsahujú približne od 2% do približne 50% hmotnostných celkového prostriedku uvedené hydrofilné a hydrofobné povrchovo aktívne látky, výhodne približne od 5% do približne 40% hmotnostných a výhodnejšie približne od 8% do približne 30% hmotnostných. Emulzie obsahujú aspoň približne 0,1%, výhodne aspoň 3%, výhodnejšie aspoň 5% hmotnostných celkovej emulzie, jednu alebo viacej hydrofobných povrchovo aktívnych látok a aspoň približne 0,1%, výhodne aspoň 3%, výhodnejšie aspoň 5% hmotnostných celkovej emulzie jednu alebo viacej hydrofilných povrchovo aktívnych látok. Na použitie vo vynáleze sú výhodné hydrofóbne neiónové povrchovo aktívne látky a hydrofilné neiónové povrchovo aktívne látky. Uvedené hydrofobné neiónové povrchovo aktívne látky vhodné na použitie vo vynáleze majú HLB až 9, výhodnejšie nižšie než 9, výhodnejšie nižšie než 8 a uvedené hydrofilné povrchovo aktívne látky majú hodnotu HLB vyššiu než 10, výhodnejšie vyššiu než 11, výhodnejšie vyššiu než 12. Neiónové povrchovo aktívne látky vhodné na použitie vo vynáleze zahŕňajú alkoxylované mastné alkoholy, výhodne etoxylované mastné alkoholy a/alebo propoxylované mastné alkoholy. Rad rôznych alkoxylovaných mastných alkoholov je dostupný v obchodnej sieti s rôznymi hodnotami HLB, na ďalšiu diskusiu o teórii HLB a povrchovo aktívnych látkach a hydrofilných neiónových povrchovo aktívnych látkach. Uvedené hydrofobné neiónové povrchovo aktívne látky vhodné na použitie vo vynáleze majú HLB vyššie než 10, výhodnejšie než 11, výhodnejšie než 12. Neiónové povrchovo aktívne látky vhodné na použitie vo vynáleze zahŕňajú alkoxylované mastné alkoholy, výhodne etoxylované a/alebo propoxylované mastné alkoholy. Rad rôznych alko-

xylovaných mastných alkoholov je dostupný v obchodnej sieti s rôznymi HLB. Na ďalšiu diskusiu o teórii HLB a jej aplikácii pri príprave emulzií vid'. „Encyclopedia of Emulsion Technology (Encyklopédia technológie emulzií)“; Becher, P., vydavateľ: Marcel Dekker, Inc.: New York, 1985; diel 1 a 2 a poznámky citované v texte.

V mimoriadne výhodnom zložení emulzie, v ktorom emulzie obsahujú acetyltrietylitrát ako aktivizátor bielidla, pokiaľ je prítomný, zodpovedajúci systém neiónových povrchovo aktívnych látok bude obsahovať neónovú povrchovo aktívnu látku, ktorá má napr. hodnotu HLB 6, takú, ako Dobanol® 23-2 a hydrofilnú neónovo povrchovo aktívnu látku, ktorá má napr. HLB 15, takú, ako Dobanol® 91-10. Ďalšie vhodné systémy neónových povrchovo aktívnych látok obsahujú napr. Dobanol® 23-6.5 (HLB približne 12) a Dobanol® (HLB nižší ako 6) alebo Dobanol® 45-7 (HLB=11,6) a Lutensol® T03 (HLB=8). Dobanol® sú dostupné neónové povrchovo aktívne látky v obchodnej sieti od spoločnosti Shell Corp. Lutensol® sú obchodno dostupné neiónové povrchovo aktívne látky od spoločnosti BASF Corp.

Prostriedky, ktoré obsahujú peroxidové bielidlo v súlade s predloženým vynálezom môžu ďalej obsahovať aminoxidovú Povrchovo aktívnu látku vzorca $R^1R^2R^3NO$, v ktorom R^1 , R^2 a R^3 Nezávisle predstavujú C_6 - C_{30} , výhodne C_{10} - C_{20} , najvýhodnejšie C_{12} - C_{16} uhlovodíkový reťazec. Ďalej bolo pozorované, že pri predbežnej úprave prítomnosť uvedeného aminoxidu ďalej prispieva k čistiacim účinkom na jednoltivé a/alebo mastné škvrny. Domnienkou je, že vylepšenie čistiacich účinkov je nezávislé na základnej látke. Na získanie niektorej z týchto výhod môžu byť aminoxidy prítomné v množstve od 0,1% do 10% hmotnostných celkového prostriedku, výhodnejšie od 1% do 3% hmotnostných.

Nasledujúce príklady ilustrujú prostriedky predloženého

vynálezu, ale nie sú vo svojom rozsahu obmedzené. Všetky materiály použité v príkladoch vyhovujú funkčnému obmedzeniu vynálezu.

Príklady uskutočnenia vynálezu**Príklad 1 : Formulácia I.**

Formulácia I	% hmotnostné
Na alkylsírán	2,0
Dobanol® 45-7	6,5
Dobanol® 23-3	8,5
ATC	3,5
H ₂ O ₂	4,0
BHT	0,05
ATMP	0,015
H ₂ SO ₄ až na hodnotu pH4	
Voda	Do rovnováhy 100%

Príklad 2 : Formulácia II.

Formulácia II	% hmotnostné
Na alkylsírán	12,0
Dobanol® 45-7	6,0
Dobanol® 23-6,5	6,0
ATC	3,5
H ₂ O ₂	6,0
BHT	0,05
ATMP	0,15
Propandiol	3,0
H ₂ SO ₄ až na hodnotu pH4	
Voda	Do rovnováhy 100%

Príklad 3 : Formulácia III.

Formulácia III	% hmotnostné
Na alkylsírán	1,5
Dobanol® 45-7	1,5
Dobanol® 91-10	1,5
H ₂ O ₂	7,0
BHT	0,02
ATMP	0,02
Kyselina citrónová	0,02
H ₂ SO ₄ až na hodnotu pH4	
Voda	Do rovnováhy 100%

P a t e n t o v é n á r o k y

1. Bieliaci prostriedok obsahujúci efektívne množstvo peroxido
vého bielidla a ATMP.
2. Prostriedok podľa nároku 1 v y z n a č u j ú c i s a
t ý m, že predstavuje tekutý prostriedok, výhodne vodný
tekutý prostriedok.
3. Prostriedok podľa nároku 2 v y z n a č u j ú c i s a
t ý m, že má pH od 0 do 6 a hodnotu viskozity pri teplote
20°C 1 cps alebo vyššiu, výhodne približne od 50 cps do
približne 2000 cps, merané Brookfieldovým viskozimetrom
pri otáčkach 50 rpm hriadeľou č.3.
4. Prostriedok podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov
v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že obsahuje približne
od 0,005% do približne 5% hmotnostných celkového prostried
ku ATMP.
5. Prostriedok podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov
v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že uvedené peroxidové
bielidlo predstavuje peroxid vodíka alebo jeho zdroj roz-
pustný vo vode, ktorý je prítomný v množstve približne od
0,5% do približne 20% hmotnostných celkového prostriedku.
6. Prostriedok podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov
v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že ďalej obsahuje
približne od 0,5% do približne 20% hmotnostných celkového
prostriedku aktivátor bielidla.
7. Prostriedok podľa nároku 6 v y z n a č u j ú c i s a
t ý m, že uvedený aktivátor bielidla je volený zo skupiny

zahŕňajúcej ATC, NOBS, n-oktanoylkaapropaktam, 3,5,5-trimetylhexanoylkaprolaktam, nonanoylkaprolaktam, dekanoylkaprolaktam, n-oktanoylvalerolaktam, 3,5,5-trimetylhexanoylvalerolaktam, nonanoylvalerolaktam a ich zmesi.

8. Prostriedok podľa nároku 6 alebo 7 v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že uvedený prostriedok je formulovaný ako mikroemulzia uvedeného aktivátora bielidla v základnej látke obsahujúcej vodu, uvedené peroxidové bielidlo a hydrofilný systém povrchovo aktívnych látok tvorený anionovou a neonovou povrchovo aktívnou látkou.
9. Vodný bieliaci prostriedok podľa nároku 6 alebo 7, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že uvedený prostriedok je formulovaný ako vodná emulzia obsahujúca aspoň hydrofilnú povrchovo aktívnu látku majúcu HLB vyššie než 10 a aspoň hydrofobnu povrchovo aktívnu látku majúcu HLB až 9, v ktorej je uvedený aktivátor bielidla emulzifikovaný uvedenými povrchovo aktívnymi látkami.
10. Spôsob predbežnej úpravy znečisteného textilu prostriedkom podľa ktoréhokoľvek z nárokov 2 až 9 v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že uvedený spôsob zahŕňa kroky aplikácie uvedeného prostriedku na textílie a pôsobenie uvedeného prostriedku na uvedenej textílii, skôr než je uvedená textília praná.