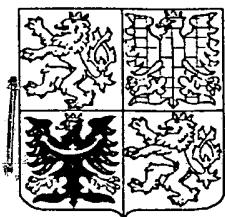


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLUVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 07.04.93
(32) 13.04.92, 31.07.92
(31) 92/92870060, 92/92202383
(33) EP, EP
(40) 17.05.95

(21) 2486-94

(13) A3

6(51)

C 11 D 3/22
C 11 D 3/32
C 11 D 3/34
C 11 D 3/37
C 11 D 3/386
D 06 M 13/256

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

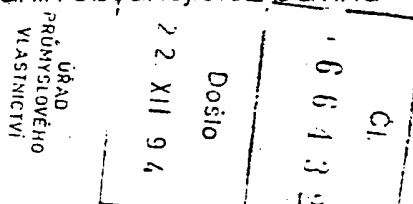
(72) Hall Robin Gibson, Newcastle upon Tyne, GB;
Williams Timothy, Newcastle upon Tyne, GB;
Houpert Olivier, Paris, FR;

(54) Využití modifikovaných polyesterů pro praní
tkanin obsahujících bavlnu

(57) Vynález se vztahuje k použití modifikovaných polyesterů známých svými schopnostmi uvolňovat znečištění jako čistících prostředků pro tkaniny obsahující bavlnu, a které u takových tkanin vykazují čistící účinek pouze po jediném pracím cyklu, oproti několika pracím cyklům, účinkují-li jako znečištění uvolňující agens. Vynález taktéž popisuje detergentní směsi obsahující modifikované polyesteru a celulózové enzymy nebo kodispergující agens a/nebo antire-depoziční agens proti znečištění

Využití modifikovaných polyesterů pro praní tkanin obsahujících bavlnu

Oblast techniky



Předkládaný vynález se vztahuje k použití modifikovaných polyesterů, známých pro jejich schopnost uvolňovat znečištění, jako čisticích prostředků pro tkaniny obsahující bavlnu; vynález se dále vztahuje k určitým směsím detergentů obsahujícím uvedené modifikované polymery.

Dosavadní stav techniky

Prostředky používané při praní obsahují velký počet ingrediencí, které poskytují určité základní výhody. Např. prací a čisticí prostředky jsou složeny z detergentových surfaktantových systémů tak, aby během praní odstranily rozmanitá znečištění. Tyto prací prostředky mohou také zahrnovat ingredience, které tkaniny během praní upravují, např. změkčují a poskytují jim antistatickou úpravu.

Kromě standardního čištění, výhod změkčování a antistatické úpravy mohou také prací detergenty dodávat další žádoucí vlastnosti. Jednou z nich je udělit tkaninám vyrobeným z polyesterových vláken schopnost uvolňovat znečištění. Hydrofobní charakter polyesterových tkanin činí jejich praní složitým, což se vztahuje zvláště na olejovitá znečištění a olejové barvy, které přednostně "zvlhčují" tkaninu. Výsledek je ten, že olejovitá znečištění a olejové barvy jsou obtížně odstranitelné při vodných pracích procesech.

Bylo zjištěno, že některé polyesterů jsou zvláště užitečné jako látky uvolňující znečištění, jsou-li součástí směsí detergentů pro praní. Během praní jsou tyto polyesterů uvolňující znečištění adsorbovány na povrch tkanin ponořených v pracím roztoku. Adsorbované polyesterů zde tvoří hydrofilní film, který zůstává na tkanině i poté, co je odstraněn prací roztok a tkanina usušena. Tento film může být obnoven následným praním tkaniny směsí detergentů obsahující polyesterů uvolňující znečištění.

Takové polyesterů jsou popsány např. v US Patent 4 116 885 a 4 711 730.

Zlepšení znečištění uvolňujících polyesterů byla věnována průběžně velká pozornost: např. EPA 272 033 popisuje takové zlepšené polyester, v současnosti EPA 311 372 popisuje další vylepšení agens uvolňujících znečištění sestávajících z polyesterů se sulfoaroylovými konci. Nyní bylo překvapivě zjištěno, že některé modifikované polyester popsané v EPA 311 342 neúčinkují jenom jako agens uvolňující znečištění z polyesterových tkanin, ale jsou také schopné odstranit znečištění z tkanin obsahujících bavlnu a dispergovat taková znečištění během hlavního pracovního cyklu pracovního procesu.

Dále bylo zjištěno, že použití modifikovaných polyesterů zde v kombinaci s celulázovými enzymy a stejně tak s některými antiredepozičními agens proti znečištění nebo kodispergujícími agens nebo v kombinaci s vybranými třídami neionických surfaktantů poskytují neočekávané zlepšení čištění tkanin obsahujících bavlnu.

Podstata vynálezu

Předkládaný vynález je založen na objevu, že některé zde uvedené modifikované polyester mohou účinkovat v "surfaktantovém" modu u tkanin obsahujících bavlnu, a jsou proto schopny poskytnout čistící účinek u takových tkanin již po jednom pracovním cyklu, na rozdíl od několika cyklů v modu uvolňování znečištění.

Popis vynálezu

Modifikované polyester

Zde popsané modifikované polyester jsou randomní kopolymery dimethyltereftalátu, dimetylsulfoizoftalátu, etylenglykolu a 1,2-propandiolu, kde koncové skupiny sestávají primárně ze sulfobenzoátu a sekundárně z monoesterů etylenglykolu a/nebo propandiolu. Cílem je získání polymeru zakončeného na obou koncích "primárně" sulfobenzoátovými skupinami, zde v kontextu většina zmíněných kopolymerů má na koncích sulfobenzoátové skupiny, ačkoliv některé polymery nejsou na svých koncích plně substituovány

sulfobenzoátovými skupinami, a proto mohou "sekundárně" obsahovat skupiny monoesterů etylenglykolu a/nebo 1,2-propandiolu.

Zde vybrané polyestery obsahují zhruba 46% hmotnostních dimethyltereftalové kyseliny, 16% 1,2-propandiolu, 10% etylenglykolu, 13% dimethylsulfobenzoové kyseliny a 15% sulfoizoftalové kyseliny a mají relativní molekulovou hmotnost okolo 3000. Polyestery a způsob jejich přípravy jsou detailně popsány v EPA 311 342.

Dále bylo zjištěno, že používání těchto modifikovaných esterů v kombinaci s celulázovým enzymem a/nebo některým kodispergujícím agens a/nebo některým neionickým surfaktantem poskytuje významné zlepšení čištění.

Celuláza

Jako celulázu lze zde v kombinaci s modifikovanými polyestery použít kteroukoliv bakteriální celulázu nebo celulázu z hub mající pH optimum mezi 5 až 9,5.

Vhodné celulázy jsou uvedeny v GB-A-2 075 028; GB-A-2 095 275 a DE-OS-24 47 832.

Příkladem takových celuláz jsou celulázy produkované kmenem *Humicola insolens* (*Humicola grisea* var. *thermoidea*), zvláště pak kmenem *Humicola* DSM 1800, a celuláza 212 produkovaná houbou patřící do rodu *Aeromonas* a celuláza extrahovaná z hepatopankreatu mořského měkkýše (*Dolabella Auricula Solander*).

Celuláza přidaná k prostředku podle předkládaného vynálezu může být ve formě neprášivého granulátu, např. krystalizátu, nebo v kapalně formě, ve které je celuláza přítomna jako celulázový koncentrát suspendovaný např. v neionickém surfaktantu nebo rozpuštěna ve vodném mediu.

Výhodné celulázy zde použité jsou charakterizovány tím, že poskytují nejméně 10% odstranění imobilizované radioaktivně značené karboxymethylcelulozy podle C14CMC metody popsané v EPA 350 098 při $25 \cdot 10^{-6}\%$ hmotnostních celulázového proteinu v testovacím pracím roztoku.

Nejvýhodnější celulózy jsou popsány v Mezinárodní patentové aplikaci WO 91/17243. Např. celulózový prostředek použitelný v prostředí podle předkládaného vynálezu může sestávat esenciálně z homogenní endoglukanázové složky, která je imunoreaktivní s protilátkou proti vysoce purifikované 43 kD celúaze pocházející z *Humicola insolens*, DSM 1800, nebo která je homologem uvedené 43 kD endoglukanázy.

Modifikované polyestery na tkaninách obsahujících bavlnu typicky dosahují svých výhodných čisticích vlastností tak, že jsou inkorporovány do směsi detergentu zahrnující další čisticí ingredience, a to v rozsahu od 0,025% do 10% hmotnostních prostředí.

Alternativně zde mohou být modifikované polyestery přidány separátně, během pracího cyklu, ve formě detergentu, který může obsahovat další vybrané detergentní aktivní látky jako jsou antiredepoziční agens proti znečištění a kodisperzní agens, a/nebo celulózový enzym. Zvláště mohou být modifikované polyestery použity k předupravení tkanin obsahujících bavlnu, a to před hlavním pracím cyklem pracího procesu.

Směs detergentu

Směsi detergentu zde mohou být v kapalně nebo granulární formě a jsou výhodně dopravovány přímo do bubnu a nebo nepřímo a přes vnější plášť pračky. Toho lze nejnázve dosáhnout uložením směsi v sáčku nebo kontejneru, z kterého ji lze uvolnit na začátku pracího cyklu jako reakci na míchání, vzrůst teploty nebo ponořením do vody na praní v bubnu. Takový kontejner lze umístit v bubnu spolu s tkaninami určenými k praní. Alternativně lze samotnou pračku adaptovat tak, že lze přímo přidat směs do bubnu, např. dávkovacím zařízením ve vstupních dvířkách.

Jsou-li směsi kapalně, lze použít pevný kontejner, jako ten, který je popsáný v EPA 151 549. Směsi detergentů zde používané jsou výhodně granulární a lze pro ně použít flexibilní kontejnery, sáčky nebo váčky. Sáček má výhodně vláknitou konstrukci potaženou protaktivním materiálem nepropustným pro vodu, aby bylo lze zachovat vnitřní obsah, jako je to popsáno v EPA 0 018 678, nebo alternativně může být sáček vyroben z

vodonerozpustného syntetického polymerního materiálu svařeného po hranách nebo opatřeného uzávěrem tak, aby se sváry nebo uzávěry ve vodném prostředí otevřely, jako je to popsáno v EPA 0 011 500, 0 011 501, 0 011 502, 0 011 968. Výhodná forma vodou otevíratelného uzávěru zahrnuje vodorozpustné adhezivum umístěné podél závěru a svár na jedné straně váčku vyrobeného z vodonerozpustného polymerního filmu jako je polyetylen nebo polypropylen.

Jako variantu kontejnerů nebo sáčků lze použít výrobků z laminovaných listů, ve kterých je středová vrstva impregnována a/nebo potažena směsí a jedna nebo více vnějších vrstev je nanášeno tak, že vytváří příznivý estetický účinek napodobení tkaniny. Vrstvy mohou být svařeny tak, že zůstávají během použití spojeny nebo se mohou oddělit při kontaktu s vodou pro usnadnění uvolnění potaženého nebo impregnovaného materiálu.

Jako variantu laminovaných kontejnerů lze použít formu zahrnující jednu vrstvu reliéfní nebo tvarovanou tak, aby poskytla serii kontejnerů ve tvaru váčku, přičemž do každého z nich je umístěno změřené množství detergentu, a druhou vrstvu překrývající první vrstvu a které jsou svařeny dohromady v oblastech mezi váčkovými kontejnery, kde jsou dvě vrstvy v kontaktu. Komponenty zde mohou být uloženy ve formě partikulátu, pasty nebo taveniny a vrstvy laminátu předcházejí uvolnění obsahu z váčkových kontejnerů před přidáním vody. Vrstvy se mohou při kontaktu s vodou separovat nebo zůstat spojeny dohromady, přičemž jediný požadavek je ten, že tato struktura by neměla dovolit rychlé uvolnění obsahu váčkových kontejnerů do roztoku. Počet váčkových kontejnerů na jednotku plochy spodní vrstvy je volitelný a pohybuje se obvykle od 500 do 25 000 na m².

Vhodné materiály, které lze použít pro flexibilní laminované vrstvy v tomto aspektu podle předkládaného vynálezu zahrnují pěnové materiály, papír a tkané nebo netkané tkaniny.

Výhodné prostředky pro provedení pracovního procesu podle předkládaného vynálezu zahrnují použití opakovaně použitelných dávkovacích zařízení, která mají stěny propustné pro kapaliny, ale ne pro pevné směsi.

Taková zařízení jsou popsána v EPA 0 343 069 a 0 344 070. Pozdější aplikace popisuje zařízení zahrnující flexibilní list ve formě sáčku vycházejícího z podpůrného kroužku, který definuje ústí, které je upraveno tak, aby dovolovalo umístit do sáčku dostatečné množství produktu pro jeden prací cyklus v pracím cyklu. Část pracího media proudí přes ústí do sáčku, rozpouští produkt a roztok prochází ven přes ústí do pracího media. Podpůrný kroužek je opatřen maskujícím zařízením, které předchází uvolnění zvlhčeného nerozpuštěného produktu a toto zařízení výhodně zahrnuje radiálně se rozšiřující stěny, které paprskovitě vyběhají ze středové části, nebo podobnou strukturu, u které mají stěny helikální formu.

Směsi detergentů obsahují surfaktant

Ve směsích detergentů lze použít širokou řadu surfaktantů. Seznam anionických, neionických, amfolytických a zwitterionických typů surfaktantů a jejich species je popsán v US patentu 3 664 961 vydaném Norisovi 23.5.1952.

Zvláště výhodné jsou směsi anionických surfaktantů, zvláště pak směsi sulfonátových a sulfátových surfaktantů v hmotnostním poměru od 5:1 do 1:2, výhodně od 3:1 do 2:3, výhodněji od 3:1 do 1:1. Výhodné sulfonáty zahrnují alkylbensensulfonáty s od 9 do 15, výhodně od 11 do 13 atomů uhlíku v alkylovém řetězci a α -sulfonáty metylesterů mastných kyselin, kde mastné kyseliny jsou odvozeny od uhlíkatých zbytků s počtem uhlíkových atomů od 12 do 18, výhodně od 16 do 18 uhlíkových atomů. Jako kationt je použit alkalický kov, výhodně sodík. Výhodné sulfátové surfaktanty jsou alkylsulfáty s alkylovým řetězcem obsahujícím 12 až 18 uhlíkových atomů, výhodně ve směsi s etoxysulfáty s alkylovým řetězcem obsahujícím 10 až 20 uhlíkových atomů, výhodně 10 až 16 uhlíkových atomů, s průměrným stupněm etoxylace od 1 do 6. Příklady výhodných alkylsulfátů podle předkládaného vynálezu jsou alkylsulfáty z loje, alkylsulfáty z kokosového oleje a C_{14} až C_{15} alkylsulfáty. Jako kationt je použit alkalický kov, výhodně sodík.

První skupinou výhodných neionických surfaktantů podle předkládaného vynálezu jsou kondenzáty etylenoxidu s hydrofobní složkou za vzniku surfaktantu s průměrným poměrem hydrofility a lipofility (PHL) v rozmezí 5 až 17,

výhodně 6 až 14, výhodněji 7 až 12. Hydrofobní (lipofilní) složka je alifatické nebo aromatické povahy a délka polyoxyetylenové skupiny, která je kondenzována s hydrofobní složkou, může být adjustována tak, že vznikne vodorozpustná sloučenina o požadovaném poměru hydrofilních a hydrofobních prvků.

Výhodné neionické surfaktanty tohoto typu jsou C_9 až C_{15} etoxyláty primárních alkoholů zahrnující 3 až 9 molů etylenoxidu na mol alkoholu, zvláště výhodné surfaktanty zahrnují C_{14} až C_{15} primární alkoholy a 6 až 8 molů etylenoxidu na mol alkoholu, C_{12} až C_{15} primární alkoholy a 3 až 5 molů etylenoxidu na mol alkoholu a jejich směsi.

Druhou skupinou neionických surfaktantů jsou alkylpolyglukosidy podle obecného vzorce $RO-(C_nH_{2n}O)_x$, kde Z je složka odvozená z glukozy, R je nasycený hydrofobní alkylový řetězec obsahující 12 až 18 uhlíkových atomů, t je číslo od 0 do 10 a n je 2 nebo 3, x je číslo od 1,3 do 4, tedy látky zahrnující méně než 10% nezreagovaných hydrofobních alkoholů a méně než 50% polyglukosidů s krátkým řetězcem. Látky tohoto typu a jejich použití jako detergentů jsou popsány v EP-B 0 070 077, 0 075 996 a 0 094 118.

Další výhodnou skupinou neionických surfaktantů jsou polyhydroxyalkylamidy mastných kyselin obecného vzorce $R^2-C(=O)-N(-R^1)-Z$, kde R^1 je H nebo C_1 až C_4 alkyl, 2-hydroxyetyl, 2-hydroxypropyl nebo jejich směsi, R^2 je C_5 až C_{31} alkyl a Z je polyhydroxyalkyl s lineárním uhlíkatým řetězcem a alespoň třemi hydroxylovými skupinami připojenými přímo na řetězec nebo jejich alkoxyderiváty. R^1 je výhodně metyl, R^2 je C_{11} až C_{15} alkyl nebo alkenyl s lineárním uhlíkatým řetězcem jako je alkyl z kokosového oleje nebo jejich směsi a Z je zbytek aminoderivátu redukujícího cukru jako je glukosa, fruktoza, maltoza, laktoza, vzniklý reduktivní aminací.

Další skupinou surfaktantů jsou semipolární surfaktanty jako jsou aminoxidy. Vhodné aminoxidy jsou mono C_8 až C_{20} aminoxidy, výhodně C_{10} až C_{14} N-alkyl nebo -alkenyloxy a 1,3-propylendiaminoxidy, kde jsou atomy dusíku substituovány metylem, hydroxyetylem nebo hydroxypropylem.

Další skupinou surfaktantů jsou amfoterní surfaktanty jako jsou polyaminy.

Ve směsích detergentů podle předkládaného vynálezu lze také použít kationické surfaktanty a vhodné kvarterní amoniové surfaktanty jako jsou mono C_8 až C_{16} , výhodně C_{10} až C_{14} N-alkyl nebo alkenylamoniové surfaktanty, kde jsou atomy dusíku substituovány metylem, hydroxyetylem nebo hydroxypropylem.

Výhodné jsou směsi typů surfaktantů, zvláště výhodné jsou směsi anionických-neionických surfaktantů a také anionických-neionických-kationických surfaktantů. Zvláště výhodné směsi jsou popsány v British Patent No. 2 040 987 a EPA 0 087 914. Směsi detergentů mohou zahrnovat od 1 do 70% hmotnostních surfaktantů, ačkoliv je obvykle surfaktant přítomen v množství od 1 do 30%, výhodněji od 10 do 25% hmotnostních.

Směsi detergentů obsahují také plniva, která jsou obvykle přítomna v množství od 5 do 80% zde popsaných směsí detergentů. Zde popsané směsi neobsahují nebo téměř neobsahují fosfátová plniva, přičemž v plnivech téměř neobsahujících fosfáty jsou fosfáty přítomny v množství menším než 1% celkového systému plniva. Systém plniva zde uvedený zahrnuje vodorozpustná plniva, vodonerozpustná plniva a jejich směsi.

Vodonerozpustná plniva mohou být anorganické iontoměničové materiály, výhodně hydratované anorganické aluminosilikáty, výhodněji hydratované syntetické zeolity jako je hydratovaný Zeolit A, X, B nebo HS.

Výhodné aluminosilikátové iontoměničové materiály mají základní buňku podle obecného vzorce $M_z((AlO_2)_z(SiO_2)_y) \times H_2O$, kde M je výměnný kationt vápníku, z a y jsou nejméně 6, přičemž molární poměr z:y se pohybuje od 1,0 do 0,5 a x je nejméně 5, výhodně od 7,5 do 276, výhodněji od 10 do 264. Aluminosilikátové materiály jsou hydratovány a jsou výhodně krystalické s obsahem vody od 10 do 28%, výhodněji od 18 do 22%.

Aluminosilikátové iontoměničové materiály jsou dále charakterizovány velikostí průměru částic od 0,1 do 10 μm , výhodně od 0,2 do 4 μm . Zde použitý termín "velikost průměru částic" představuje průměrnou velikost průměru určitého iontoměničového materiálu stanovenou obvyklými analytickými technikami jako jsou mikroskopická stanovení za použití skenovacího

elektronového mikroskopu. Aluminosilikátové iontoměničové materiály jsou dále charakterizovány jejich kapacitou výměnného iontu vápníku, která je nejméně 200 mg ekvivalentu CaCO_3 tvrdosti vody na gram aluminosilikátu, přepočtená na bezvodou bazi, a která se pohybuje obecně v rozsahu od 300 mg ekv./g do 352 mg ekv./g. Aluminosilikátové iontoměničové materiály jsou dále charakterizovány rychlostí jejich výměnného iontu vápníku, která je detailně popsána v GB-1 429 143.

Aluminosilikátové iontoměničové materiály použitelné v praxi podle předkládaného vynálezu jsou komerčně dostupné a vyskutují se také v přírodě, výhodně jsou však připravovány synteticky. Způsob přípravy aluminosilikátových iontoměničových materiálů je popsán v US Patent 3 985 669. Výhodné syntetické krystalické aluminosilikátové iontoměničové materiály zde použité jsou dostupné pod označením Zeolit A, Zeolit B, Zeolit X, Zeolit HS a jako jejich směsi. Ve zvláště výhodném případě je krystalický aluminosilikátový iontoměničový materiál Zeolit A a má obecný vzorec $\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \times \text{H}_2\text{O}$, kde x je číslo od 20 do 30, výhodně 27. Zeolit X podle obecného vzorce $\text{Na}_{66}((\text{AlO}_2)_{66}(\text{SiO}_2)_{106}) \cdot 10 \cdot 276\text{H}_2\text{O}$ je také výhodný, stejně jako Zeolit HS podle obecného vzorce $\text{Na}_6((\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_6) \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$.

Další výhodné vodonerozpustné anorganické plnivo je vrstevnatý silikát, jako je SKS-6 (Hoechst). SKS-6 je krystalický vrstevnatý silikát sestávající ze silikátu sodného ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$). Vysoká $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ vazebná kapacita je hlavně iontově výměnného mechanismu. V horké vodě je materiál lépe rozpustný.

Vodorozpustná plniva jsou obvykle monomerní nebo oligomerní karboxylátová chelatační agens.

Výhodné karboxyláty tohoto typu zahrnují jednu karboxylovou skupinu jako je kyselina mléčná, glykolová a jejich eterové deriváty, jak jsou popsány v Belgian Patent 831 368, 821 369 a 821 370. Polykarboxyláty obsahující dvě karboxylové skupiny zahrnují vodorozpustné soli kyseliny jantarové, malonové, etylendioxydioctové, maleinové, diglykolové, vinné, tartronové a fumarové, stejně jako eterkarboxyláty popsané v German Offenlegenschrift 2 446 686 a 2 446 687 a US Patent 3 935 257 a sulfinylkarboxyláty popsané v Belgian Patent 840 623. Polykarboxyláty se třemi karboxylovými skupinami zahrnují zvláště

vodorozpustné citráty, akonitráty a citrakonáty stejně jako deriváty kyseliny jantarové jako jsou karboxymetyloxysukcináty popsané v Netherlands Application 7 205 873 a oxypolykarboxylátové materiály jako jsou 2-oxa-1,1,3-propantrikarboxyláty popsané v British Patent 1 387 447.

Polykarboxyláty obsahující čtyři karboxylové skupiny zahrnují oxydisukcináty popsané v British Patent 1 261 829, 1,1,2,2-etantetrakarboxyláty, 1,1,3,3-propanetetrakarboxyláty a 1,1,2,3-propanetetrakarboxyláty. Polykarboxyláty obsahující sulfoskupiny zahrnují sulfosukcinátové deriváty popsané v British Patent 1 398 421 a 1 398 422 a v US Patent 3 936 448 a sulfonované pyrolyzované citráty popsané v British Patent 1 082 179 a nebo polykarboxyláty obsahující fosfonové substituenty, které jsou popsané v British Patent 1 439 000.

Alicyklické a heterocyklické polykarboxyláty zahrnují cis,cis,cis-cyklopentantetrakarboxyláty, cyklopentadienpentakarboxyláty, 2,3,4,5-cis,cis,cis-tetrahydrofuranetetrakarboxyláty, 2,5-cis-tetrahydrofurandikarboxyláty, 2,2,5,5-tetrahydrofuranetetrakarboxyláty, 1,2,3,4,5,6-hexanhexakarboxyláty a karboxymetylderiváty polyolů jako je sorbitol, manitol a xylitol. Aromatické polykarboxyláty zahrnují kyselinu mellitovou, pyromelitovou a deriváty kyseliny ftalové popsané v British Patent 1 425 343.

Ze svrchu zmíněných polykarboxylátů jsou výhodné polykarboxyláty obsahující do tří karboxylových skupin v molekule, zvláště citráty.

Výhodné plnivé systémy ve výhodných granulárních směsích detergentů zahrnují směs vodonerozpustného aluminosilikátového plniva jako je Zeolit A a vodorozpustného karboxylátového chelatačního agens jako je kyselina citronová.

Další plnivé materiály, které lze použít jako součást plnivového systému pro použití podle předkládaného vynálezu, zahrnují anorganické materiály jako jsou uhličitany, hydrogenuhličitany a silikáty alkalických kovů a organické materiály jako jsou organické fosfonáty, aminopolyalkylenfosfonáty a aminopolykarboxyláty.

Ve výhodném uspořádání podle předkládaného vynálezu obsahují směsi detergentů celulóзовý enzym, jak je popsáno viz výše, v obsahu od 0,025 do 10% směsi.

V dalším výhodném uspořádání podle předkládaného vynálezu obsahují směsi detergentů nebo detergentové přísady antiredepoziční agens proti znečištění nebo znečištění suspendující agens v kombinaci se zde popsanými modifikovanými polyesterem.

Vhodná antiredepoziční agens proti znečištění a znečištění suspendující agens zde zahrnují celulóзовé deriváty jako je metylceluloza, karboxymethylceluloza a hydroxyethylceluloza, homo- nebo kopolymery polykarboxylových kyselin nebo jejich soli a polyaminokyseliny. Polymery tohoto typu zahrnují polyakryláty a kopolymery anhydridu kyseliny maleinové a akrylové kyseliny popsané detailně v EPA 137 669, stejně jako kopolymery maleinanhydridu s etylenem, metylvinyleterem nebo kyselinou metakrylovou, kde maleinanhydrid představuje nejméně 20% molárních kopolymeru. Polyaminokyseliny jako jsou polyaminokyseliny odvozené od kyseliny asparagové jsou popsány např. v British Patent 9226942.2.

Tyto materiály jsou běžně používány v obsahu od 0,025 do 5% hmotnosti směsi.

Předkládané směsi detergentů jsou výhodně v granulární formě a výhodněji v "kompaktní" formě, tj. mají hustotu, která je větší než hustota běžné detergentní směsi. Výhodná hustota směsi se pohybuje v rozmezí od 550 do 950 g/l, výhodně od 650 do 850 g/l směsi, měřeno při teplotě 20 °C.

"Kompaktní" forma podle předkládaného vynálezu nejvýhodnějších směsí je nejlépe popsána, z hlediska směsi, množstvím anorganických plnivových solí, které jsou běžnými ingrediencemi detergentních směsí ve formě prášku, kde v běžných detergentních směsích jsou plnivové soli přítomny v množstvích obvykle od 17 do 35% celkové hmotnosti směsi.

U nejvýhodnějších směsí podle předkládaného vynálezu je plnivová sůl přítomna v množství nepřesahujícím 15% celkové hmotnosti směsi, výhodně nepřesahujícím 10%, nejvýhodněji nepřesahujícím 5% hmotnosti směsi.

Anorganická plnivová sůl ve směsích podle předkládaného vynálezu je vybrána ze sulfátů a chloridů kovů alkalických zemin.

Výhodnou plnivovou solí je síran sodný.

Směsi podle předkládaného vynálezu obvykle zahrnují vhodné ingredience, které jsou obvykle součástí detergentních směsí. Enzymy, optické zjasňovače, bělidla, aktivátory bělidel, supresory pění, agens proti mačkání, barviva a pigmenty jsou příklady takových vhodných ingrediencí a lze je přidávat v různých množstvích podle požadavků.

Enzymy jako jsou proteázy, lipázy nebo amylázy jsou zvláště výhodné ingredience směsí podle předkládaného vynálezu.

Výhodné optické zjasňovače jsou anionického charakteru, např.: 4,4'-bis-(2-dietanolamino-4-anilino-s-triazin-6-yl-amino)stilben-2:2'-disulfonát

sodný, 4,4'-bis-(2-morfolino-4-anilino-s-triazin-6-yl-amino)stilben-2:2'-disulfonát

sodný, 4,4'-bis-(2,4-dianilino-s-triazin-6-yl-amino)stilben-2:2'-disulfonát sodný,

4,4'-bis-(2,4-dianilino-s-triazin-6-yl-amino)stilben-2-sulfonát sodný,

4,4'-bis-(2-anilino-4-(N-metyl-N-2-hydroxyetyl-amino)-s-triazin-6-yl-amino)stilben-2:2'-disulfonát sodný, 4,4'-bis-(4-fenyl-2,1,3-triazol-2-yl)stilben-2:2'-disulfonát sodný,

4,4'-bis-(2-anilino-4-(1-metyl-2-hydroxyetyl-amino)-s-triazin-6-yl-amino)stilben-2:2'-disulfonát sodný a 2-(stilbyl-4'-(nafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-2'-sulfonát sodný.

Lze použít jakékoli anorganické bělidlo na peroxidové bázi v množství od 3 do 40% hmotnostních, výhodně od 8 do 25% hmotnostních a nejvýhodněji od 12 do 20% hmotnosti směsi. Výhodné příklady takových bělidel jsou monohydrát a tetrahydrát perborátu sodného, peruhličitan a jejich směsi.

Další výhodnou ingrediencí separátně smíchanou je prekurzor karboxylové kyseliny jako bělidlo, běžně označované jako aktivátor bělidla, který je přidáván u granulárních detergentů ve formě krystalizátu nebo aglomerátu. Příklady vhodných látek tohoto typu jsou popsány v British Patent 1 586 769 a 2 143 231 a způsob vytváření jejich krystalizátů je popsán v EPA 0 062 523. Příkladem takových výhodných látek je tetraacetyletylendiamin a 3,5,5-trimetylhexanoylbenzensulfonát sodný.

Aktivátory bělidla jsou běžně používány v obsahu od 0,5 do 10% hmotnostních, častěji od 1 do 8% a výhodně od 2 do 6% hmotnostních směsí.

Další vhodnou ingrediencí je supresor pění, jako jsou např. silikony a silikagel-silikonové směsi. Jako silikony lze např. použít alkylované polysiloxanové materiály, zatímco silikagel je běžně používán v podobě velmi jemných forem jako jsou silikagely aerogel a xerogel a hydrofobní silikagely různých typů. Tyto materiály jsou použity v podobě partikulátů, ve kterých je supresor pění výhodně uvolnitelně inkorporován ve vodorozpustném nebo vododispergovatelném zásadně povrchově neaktivním detergentovém nepropustném nosiči. Alternativně může být supresor pění rozpuštěn nebo dispergován v kapalném nosiči a nanášen nastřikováním na jednu nebo více komponent.

Jak bylo zmíněno výše, mohou silikonové supresory pění zahrnovat směs alkylovaných siloxanů zde popsaného typu a pevného silikagelu. Takové směsi jsou připraveny afixováním silikonu na povrch pevných částic silikagelu. Výhodný silikonový supresor pění je např. hydrofobní silylovaný, nejvýhodněji trimetylsilylovaný, silikagel o velikosti částic v rozmezí od 10 do 20 milimikronů se specifickým povrchem nad 50 m²/g dobře rozmíchaný s dimetylsilikonovou tekutinou o relativní molekulové hmotnosti v rozmezí od 500 do 200 000 při hmotnostním poměru silikon:silanizovaný silikagel od 1:1 do 1:2.

Výhodný silikonový supresor pění je popsán v US Patent 3 933 672 (Bartollotta a kol.). Další zvláště výhodné supresory pění jsou samcemulgující silikonové supresory pění, popsané v German Patent Application DTOS 2 646 126, který byl publikován 28. 4. 1977. Příkladem takových látek je DC-544, komerčně dostupný u firmy Dow Corning, což je siloxan-glykolový kopolymer.

Zde popsané supresory pění jsou běžně používány v obsazích od 0,001 do 2% hmotnosti směsi, výhodně od 0,01 do 1% hmotnosti směsi. Inkorporace supresorů pění je výhodně uskutečněna formou separátního partikulátu, což dovolu je zahrnutí dalších supresorů pění jako jsou C₂₀ až C₂₄ mastné kyseliny, mikrokrytalické vosky a vysokomolekulární kopolymery etylenoxidu a propylenoxidu, které by jinak mohly nepříznivě ovlivnit disperzibilitu matrice.

Techniky přípravy takových partikulátů jako supresorů pění jsou zmíněny v US Patent 3 933 672 (Bartolotta a kol.).

Do detergentních směsí podle předkládaného vynálezu lze také zahrnout změkčovadla tkanin, která mohou být organické nebo anorganické povahy. Anorganická změkčovadla jako jsou valchářské hlínky jsou popsána v GB-A-1 400 898. Organická změkčovadla tkanin zahrnují vodorozpustné terciární aminy jako jsou uvedené v GB-A-1 400 898, dále vodонераzpustné terciární aminy popsané v GB-A-1 514 276 a EP-B-0 011 340 a jejich kombinace s mono C_{12} až C_{14} kvarterními amoniovými solemi, které jsou popsány v EP-B-0 026 527 a EP-B-0 026 528, a amidy se dvěma dlouhými řetězci, které jsou popsány v EP-B-0 242 919. Další výhodné organické složky systémů změkčovadel tkanin zahrnují vysokomolekulární polyetylenoxidy, které jsou popsány v EP-A-0 299 575 a 0 313 146.

Výhodné granulární detergentní směsi podle předkládaného vynálezu obsahují valchářské hlínky v rozmezí od 5 do 20%, výhodněji od 8 do 15% hmotnosti materiálu přidávaného jako smíchaná suchá komponenta ke zbytku směsi. Organická zvláčňovadla jako jsou vodонераzpustné terciární aminy nebo amidy se dvěma dlouhými řetězci jsou zahrnuty ve směsi v obsahu od 0,5 do 5% hmotnosti, obvykle od 1 do 3% hmotnosti a vysokomolekulární polyetylenoxidové materiály a vodorozpustné kationické materiály jsou zahrnuty ve směsi v rozsahu od 0,1 do 2%, obvykle od 0,15 do 1,5% hmotnosti. Tyto materiály jsou obvykle přidávány k části směsi sušené rozprašováním, očkoli v některých případech může být výhodnější přidat je jako suchý míchaný partikulát nebo rozprašovat je jako roztálou kapalinu na druhou pevnou složku směsi.

Směsi podle předkládaného vynálezu mohou také zahrnovat inhibitor přenosu barviva jako jsou polyvinylpyrrolidony o relativní molekulové hmotnosti od 5000 do 2200, které jsou v granulárních detergentních směsích obvykle přítomny v obsahu od 5 do 500 mg/l polyvinylpyrrolidonu v pracovním roztoku.

Příklady provedení vynálezu

Následující příklady ilustrují předkládaný vynález a usnadňují jeho porozumění.

Zkratky jednotlivých ingrediencí znamenají:

LAS: sodná sůl lineárního dodecylbenzensulfonátu

AS: sodná sůl nebo C_{14} až C_{15} alkylsulfát

TAS: sodná sůl alkylsulfátu z loje

FA45E7: alkohol s dlouhým řetězcem (C_{14} až C_{15}) etoxylovaný 7 moly etylenoxidu

FA25E3: alkohol s dlouhým řetězcem (C_{12} až C_{15}) etoxylovaný 3 moly etylenoxidu

CAT: C_{12} alkyltrimethylamoniumchlorid

Hlinka: valchářská hlinka

Zeolit A4: sodná sůl zeolitu 4A s průměrnou velikostí částic v rozsahu od 1 do $10\mu\text{m}$

SKS-6: krystalický vrstevnatý silikát (Hoechst)

Kopolymer AA/MA: kopolymer kyseliny akrylové a maleinové

PAA: polyakrylátový polymer

CMC: karboxymethylceluloza

Fosfonát: sodná sůl etylendiamintetrametylenfosfonové kyseliny

EDTA: sodná sůl etylendiamintetraoctové kyseliny

PB1: $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

TAED: tetraacetyletylendiamin

PVP: polyvinylpyrrolidon

Silikát ($R=n$): $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=n$

Celuláza: 43 kD species odpovídající popisu uvedenému zde viz výše

Amyláza: Termamyl 60T (Novo-Nordisk)

Lipáza: Lipolase 100T (Novo-Nordisk)

Proteáza: Savinase 4T (Novo-Nordisk)

SSS: systém supresorů pěnění (směs silikagelu/silikonu)

Modifikované polyestery použité v následujících příkladech odpovídají species popsaným v patentovém nároku 2 předkládaného vynálezu.

Způsob přípravy je následující:

Způsob přípravy polyesterů zahrnuje mísení všech monomerů v baňce s kulatým dnem, míchání při 180 °C až do výsledného vyčerení směsi a kontinuální míchání po dobu 24 hodin. Následuje přenesení obsahu baňky s kulatým dnem do další baňky (obvykle o objemu 1l), zahřívání za vakua po dobu 45 minut při teplotě 200 °C, odstranění z baňky a ochlazení. Získá se pevná čirá sklovitá látka, která je poté jemně rozdrcena.

Příklad 1

Byla připravena následující detergentní směs:

	% hmotnosti
LAS	9
TAS	3
FA45E7	2,5
Zeolit	33
Citrát sodný	21
Uhlíčitan sodný	3
Síran sodný	5
PAA	3,5
Proteáza	1,6
Celuláza	0,5
Modifikovaný polyester	0,5

Testovací procedura

Svazek znečištěných tkanin obsahující vlákna, která byla znečištěna sadou znečištění jako jsou látky ve formě partikulátů, mastná znečištění, enzymatická znečištění a bělitelná znečištění na bavlněných a polybavlněných tkaninách, tkaniny byly omyty kompaktním detergentem o složení viz výše. Polovina každého svazku byla omyta směsí detergentu viz výše a druhá polovina byla omyta tou samou směsí bez celulázy. Testování bylo

prováděno při 40 °C ve vodě o 25°H (německá tvrdost). Všechny testy byly čtyřikrát opakovány.

Odstranění znečištění bylo vyhodnoceno relativně vzhledem k referenčnímu znečištění každého z typů, které byly předtím omyty za stejných podmínek. Směsi používané pro omývání referenčních tkanin neobsahovaly modifikovaný polyester nebo celulázu.

Odstranění znečištění bylo vyhodnoceno za použití známé schéma škály pomocí výsledků na plošných jednotkách posuzovaných dvěma posuzovateli podle následujících kritérií:

1=Myslím, že mezi těmito dvěma znečištěními je rozdíl

2=Mezi těmito dvěma znečištěními je jistý rozdíl

3=Mezi těmito dvěma znečištěními je velký rozdíl

4=Mezi těmito dvěma znečištěními je rozdíl jako mezi černou a bílou.

Byla vypočtena průměrná data ve srovnání s referenční tkaninou. Výsledky pro masná znečištění na polybavlněném materiálu byly následující.

Znečištění	Preference pro příklad 1 směs versus reference
Znečištěný motorový olej	+1,1 *
Make up	+0,5 *

* = statisticky významné

Příklad 2

Detergentní směs podobná té z příkladu 1 byla použita pro omýání svazku znečištěných tkanin, které byly znečištěny sadou znečištění jako jsou látky ve formě partikulátů, masná znečištění, enzymatická znečištění a bělitelná znečištění. Polovina každého svazku byla omyta směsí podle Příkladu 1 a druhá polovina byla omyta tou samou směsí bez modifikovaného polyesteru. Testování bylo prováděno při 40 °C ve vodě o 25°H (německá tvrdost). Všechny testy byly čtyřikrát opakovány a vzorky byly odstupňovány podle procent odstranění znečištění, které bylo vypočteno za použití McBeth kolorimetru za použití běžného 1 a b systému. Testy byly provedeny při různých

obsazích modifikovaných polyesterů, které se pohybovaly v rozmezí od 0,025 do 10% hmotnosti detergentní směsi.

Výsledky jsou uvedeny detailně viz níže:

Obsah	0,025%	0,1%	0,5%	10%
Průměrné odstranění mastného znečištění z polybavlny	52%	64%	69%	73%

Jako typické mastné znečištění byly uvažovány a použity znečištěný motorový olej, krém na boty a make up.

Data v tabulkách popisují průměrné zvýšení procent odstranění znečištění oproti referenčním vzorkům.

Příklad 3

Zvýšení odstranění mastných znečištění pomocí kombinace modifikovaného polyesteru a karboxymetylcelulózy.

Polybavlněné vzorky byly předem mnohokrát podrobeny působení deterzivní směsi obsahující karboxymetylcelulózu (CMC) za účelem vytvoření depozitů CMC na bavlně polybavlněných tkanin. Polybavlna byla poté sušena a znečištěna znečištěným motorovým olejem (DMO). Jedna polovina znečištěné tkaniny byla omývána deterzivní směsí podobné té z Příkladu 1 za účelem vytvoření reference, zatímco druhá polovina byla omývána toutéž směsí s obsahem modifikovaných polyesterů. Vzorky byly odstupňovány podle vypočtených procent odstranění znečištění z každého vzorku za použití hunter colour lab systému. Data byla také srovnána se vzorky, které byly podrobeny stejnému působení jako viz výše, pouze deterzivní směs obsahovala polymer odstraňující znečištění, ale ne CMC. Výsledky jsou uvedeny viz níže.

	Reference (pouze CMC)	Pouze modifikovaný polyester	CMC/ modifikovaný polyester
Průměrná % odstranění znečištění	21%	43%	79%

Testovací podmínky: 40 °C / 25 °H, provedeno čtyřikrát.

Příklad 4

Roztok směsi pro předběžné působení obsahující modifikovaný polyester připravený podle údajů viz níže:

Směs	1	2	3	4	5	6
Modifikovaný polyester	0,5	1	3	5	6	6
LAS	40	50	75	75	-	-
FA45E7	13	17	17	-	30	22
Kopolymer kyseliny maleinové a akrylové	46,5	32	5	20	64	72

Všechny roztoky byly použity pro předběžné působení na polybavlněné tkaniny před omýváním za účelem odstranění řady předchozích mastných znečištění jako je znečištěný motorový olej, ochranný make up proti slunci a rtěnka.

Všechny tkaniny byly podrobeny předběžnému působení s každou ze směsí, která vykazala zlepšení odstranění znečištění z polybavlny ve srovnání se znečištěním, které nebylo podrobeno předběžnému působení.

Následující kompaktní detergentní směsi byly také připraveny:

Kompaktní detergentní směsi

(všechny obsahy jsou vyjádřeny v hmotnostních %)

Příklady	5	6	7	8	9	10	11
LAS	11	-	6,5	-	6,5	-	-
TAS	-	-	3,25	3,9	2,25	-	-
AS	5	12	-	-	-	6	6,5
FA45E7	4	1	2,2	6	2,2	3	-
FA25E3	-	-	-	-	-	6	7
CAT	-	-	-	2,45	-	-	-
Glukosamid z loje	-	10	-	-	-	-	-

Citrát sodný/kys. citronová	18	5	12	15	12	4	4
Zeolit 4A	32	15	16	20	15	13	13
SKS-6	-	12	-	-	-	12	12
Kopolymer AA/MA	4,1	5	3,5	3,5	-	5	3
Polypeptid					3	-	2
Fosfonát	0,19	1	-	-	1	-	-
EDTA	-	-	0,32	0,32	-	-	-
Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃	3	2,5	10	10	10	9	10
Silikát (R2)	3	2	2,5	2,5	2,5	3,5	3,5
CMC	-	0,5	-	-	0,5	0,3	-
Hlinka	-	-	8,6	8,6	-	-	-
PB1	-	-	11,5	-	12	-	12
Peruhličitan	-	-	-	12	-	23	-
TAED	-	-	3,2	-	4	6	4
Proteáza	1,2	1,6	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
Celulóza	0,5	-	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1
Lipáza	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Amyláza	0,2	0,3	-	-	-	-	-
Na ₂ SO ₄	2	2,5	3,5	3,5	4	3,5	4
PVP	-	0,5	1	-	-	-	-
SSS	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Modifik. polyester	0,3	0,4	0,3	0,5	0,5	0,5	0,5
Minoritní přísady + voda	Doplnění do 100%						

Průmyslová využitelnost

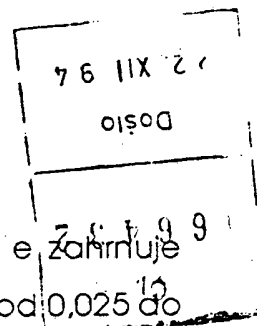
Předkládaný vynález popisuje přípravu a použití modifikovaných polyesterů známých svými schopnostmi uvolňovat znečištění jako čisticích prostředků pro tkaniny obsahující bavlnu, které u takových tkanin vykazují čisticí účinek a které lze využít při průmyslové výrobě pracích a čisticích prostředků.

PATENTSERVIS

Praha a.s.

Kádlec

PATENTOVÉ NÁROKY



1. Detergentní směs nebo přísada, vyznačující se tím, že zahrnuje povrchově aktivní látku, plnivo a modifikovaný polyester v obsahu od 0,025 do 10% hmotnostních, který je randomní kopolymer dimethyltereftalátu, dimetylsulfoizoftalátu, etylenglykolu a 1,2-propandiolu, kde koncové skupiny sestávají primárně ze sulfobenzoátu a sekundárně z monoesterů etylenglykolu a/nebo propandiolu.

2. Detergentní směs nebo přísada podle nároku 1, vyznačující se tím, že polyester zahrnuje zhruba 46% hmotnostních dimethyltereftalové kyseliny, 16% 1,2-propandiolu, 10% etylenglykolu, 13% sulfobenzoové kyseliny a 15% sulfoizoftalové kyseliny a má relativní molekulovou hmotnost v rozsahu od 2500 do 3000.

3. Detergentní směs nebo přísada podle nároku 1 nebo 2, vyznačující se tím, že nezahrnuje více než 15% hmotnostních anorganické plnivé soli a hustota směsi se pohybuje v rozmezí od 550 do 950 g/l směsi.

4. Detergentní směs nebo přísada podle nároku 1, vyznačující se tím, že přísada zahrnuje antiredepoziční agens proti znečištění nebo znečištění suspendující agens ze skupiny zahrnující karboxymethylcelulozové polykarboxyláty, polypeptidy a jejich směsi.

5. Detergentní směs nebo přísada podle nároku 1, 2, 3 nebo 4, vyznačující se tím, že dále zahrnuje celulázový enzym.

6. Způsob použití modifikovaného polyesteru, vyznačující se tím, že polyester, který je randomní kopolymer dimethyltereftalátu, dimetylsulfoizoftalátu, etylenglykolu a 1,2-propandiolu, kde koncové skupiny

sestávají primárně ze sulfobenzoátu a sekundárně z monoesterů etylenglykolu a/nebo propandiolu, je použit jako čisticí agens pro tkaniny obsahující bavlnu, přičemž tyto tkaniny jsou v kontaktu s vodnou prací kapalinou obsahující uvedené látky a které jsou podrobeny pracímu cyklu.

7. Způsob použití podle nároku 6, vyznačující se tím, že polyester zahrnuje zhruba 46% hmotnostních dimethyltereftalové kyseliny, 16% 1,2-propandiolu, 10% etylenglykolu, 13% sulfobenzoové kyseliny a 15% sulfoizoftalové kyseliny a má relativní molekulovou hmotnost v rozsahu od 2500 do 3000.

8. Způsob použití podle nároku 6 nebo 7, vyznačující se tím, že polyester je kombinován s celulázovým enzymem.

9. Způsob použití podle kteréhokoliv z nároků 6 až 8, vyznačující se tím, že polyester je inkorporován do detergentní směsi zahrnující další deterzivní ingredience v množství od 0,025 do 10% hmotnosti směsi.

10. Způsob použití podle kteréhokoliv z nároků 6 až 8, vyznačující se tím, že polyester je inkorporován v detergentní směsi pro předprání tkanin obsahujících bavlnu.

11. Způsob použití podle nároku 9 nebo 10, vyznačující se tím, že detergentní směs nebo přísada je vložena do kontejneru schopného uvolňovat směs na začátku pracího cyklu nebo předpracího cyklu a tento kontejner je umístěn do bubnu pračky spolu s tkaninami určenými k praní a/nebo předprání.

PATENTSERVIS

Praha a.s.

18-

Kadlauer