

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

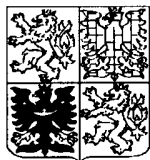
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1348-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **31. 10. 95**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **05.11.94, 02.10.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **94/9422369, 95/95306955**

(33) Země priority: **GB, EP**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17. 12. 97**
(Věstník č. 12/97)

(86) PCT číslo: **PCT/US95/14108**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 96/14380**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 11 D 3/39
C 11 D 3/395
C 11 D 3/02
C 11 D 3/386

(71) Přihlášovatel:

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

(72) Původce:

Baillie Gerard Marcel, Newcastle upon
Tyne, GB;
Guedira Nour Edine, Newcastle upon Tyne,
GB;
Hall Robin Gibson, Newcastle upon Tyne,
GB;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1273,
Praha 4, 14021;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Detergenty obsahující peroxidový zdroj,
bělicí prekurzor a zachycovač peroxidu
vodíku**

(57) Anotace:

Detergentový prostředek obsahující: (a) zdroj peroxidových sloučenin, (b) prostředek prekurzoru bělicí peroxykyseliny obsahující i) prekurzor bělicí organické peroxykyseliny, ii) zachycovač peroxidu vodíku, přičemž uvedený prekurzor bělicí organické peroxykyseliny a uvedený zachycovač peroxidu vodíku jsou v uvedeném přípravku v dokonalé směsi.

CZ 1348-97 A3

Detergenty obsahující peroxidový zdroj, bělicí prekurzor a zachycovač peroxidu vodíku

Oblast techniky

Vynález se týká detergentových prostředků obsahujících zdroj peroxidu vodíku a prekurzor bělicí peroxykyseliny. Zejména se vynález týká zachycovače peroxidu vodíku, který obsahuje prekurzor bělicí peroxykyseliny v detergentovém prostředku.

Dosavadní stav techniky

Uspokojivé odstranění bělitelných nečistot/skvrn, jako je čaj, ovocný džus a barevné skvrny od zeleniny z poskvrněných tkanin je zvláštní výzvou pro formulátora bělicích prostředků, užívaných při praní. Obvykle se odstranění takových bělitelných skvrn provádí použitím bělicích složek, jako jsou kyslíkatá bělidla obsahující peroxid vodíku a organické peroxykyseliny. Organické peroxykyseliny se často získávají perhydrolýzou in situ, tj. reakcí mezi peroxidem vodíku a prekurzorem bělicí organické peroxykyseliny.

Zvýšené používání prekurzorů bělicí organické peroxykyseliny se odráží ve snížení teplot při praní tkanin, což je doprovázeno zvýšením podílů barevných tkanin. Problém, který se stává důležitý jako důsledek těchto trendů spočívá ve "flecích" s vybělenou barvou na tkaninách a materiálech způsobený vysokými lokálními koncentracemi bělicích sloučenin. Vysoké přechodné koncentrace mohou vzniknout z několika důvodů. Bělicí sloučeniny samotné mohou mít vnitřně nízkou rozpustnost, jejich rozpustnosti může bránit přítomnost jiných materiálů, jako jsou viskozní povrchově aktivní látky nebo režim míchání v bezprostřední blízkosti bělicích sloučenin není dostatečně vysoký, aby dispergoval

rozpuštěné bělidlo. Jestliže prekurzor bělicí peroxykyseliny tvoří složku prostředku, možné problémy se zvýší. Dále, místní vysoké koncentrace perhydroxylového iontu, vznikající z rozpouštění anorganického perhydrátu, obvykle obsaženém v pracích detergentových prostředcích, perhydrolýza prekurzoru bělicí peroxykyseliny může podstatně zvýšit místní koncentrace bělicí peroxykyseliny. Toto obzvlášť platí, když detergentní prostředek obsahuje vysoké úrovně (například větší než 3 % hmot.) prekurzoru bělicí peroxykyseliny a/nebo když se jako zdroj peroxidu vodíku použije peruhličitan sodný.

Přihlašovatelé zjistili, že problém s vybělenou barvou může být zvlášť obtížně řešen za použití prekurzorových sloučenin bělicí peroxykyseliny, které po perhydrolýze poskytují peroxykyselinu, kterou je kyselina perbenzoová nebo její nekationtové substituované deriváty nebo kationtová peroxykyselina. Bylo zjištěno, že prekurzorové sloučeniny benzoxazinového typu obzvlášť zvyšují tento problém.

Rozvoj tak zvaných koncentrovaných produktů a jejich dávkování zařízením umístěným přímo v bubnu společně s náplní tkaniny pouze slouží k zvýraznění těchto problémů.

Existuje proto potřeba připravit detergentové prostředky ve kterých prekurzor bělicí organické peroxykyseliny je přidán ve formě, která minimalizuje nebo až s výhodou potlačuje fleky s vybělenou barvou na tkaninách během jeho rozpouštění a perhydrolýzy v práci kapalině při přijatelném odstranění bělitelných skvrn/špíny ze zašpiněných tkanin.

Stav techniky uvádí řadu příkladů prekurzorů bělicích organických peroxykyselin povlečených nebo aglomerovaných, aby se zvýšila jejich stabilita v detergentových přípravcích při skladování a/nebo účinek jejich chování v roztoku.

EP-A-0 070 474 nárokuje granulované prekurzory bělících organických peroxykyselin připravené sušením rozprašováním vodné čerpatelné disperze obsahující N-acylovanou nebo O-acylovanou sloučeninu s alespoň jedním ve vodě rozpustným etherem celulózy, škrobem nebo derivátem škrobu v hmotnostním poměru aktivátoru povlaku 98:2 až 90:10.

GB-A-1 507 312 nárokuje povlaky prekurzorů bělících organických peroxykyselin se směsí solí mastných kyselin obsahující 8 až 22 atomů uhlíku s alkalickými kovy ve směsi s odpovídajícími mastnými kyselinami. GB-A-1 381 121 používá roztavených povlaků směsí mastných kyselin se 14 až 18 atomy uhlíku k ochraně prekurzorů bělících organických peroxykyselin. GB-A-1 441 416 nárokuje podobný postup používající směs mastných kyselin s 12 až 24 atomy uhlíku a alifatických alkoholů s 10 až 20 atomy uhlíku. EP-A-0 375 421 popisuje stabilizované extrudáty prekurzoru bělící organické peroxykyseliny ve které jsou prekurzory C_5 - C_{18} -alkylperoxykarboxylových kyselin smíchány s pojivem vybraným z aniontových nebo neiontových povrchově aktivních látek, film tvořících polymerů mastných kyselin nebo směsmi takových pojiv.

EP-A-0 356 700 nárokuje prostředky zahrnující prekurzor bělící organické peroxykyseliny, ve vodě rozpustný filmotvorný polymer a 2 až 15 % C_3 - C_6 polyvalentní karboxylové kyseliny nebo hydroxykarboxylové kyseliny pro zvýšení stability a usnadnění tvorby disperze a/nebo rozpustnosti. Karboxylová kyselina, výhodně kyselina citronová, se smíchá za sucha s prekurzorem bělící organické peroxykyseliny a potom se granuluje s filmotvorným polymerem. Kyselina citronová se použije ke zvýšení rychlosti rozpouštění granulí prekurzoru bělící organické peroxykyseliny.

EP-A- 0 382 264 se týká postupu povlékání nebo

zapouzdření pevných částic zahrnujících bělicí sloučeniny a prekurzory bělicích organických peroxykyselin, ve kterém se vytvoří tavenina povlakového materiálu, ve kterém částice tvoří disperzní fázi, tavenina je destabilizována a rozdrobena, kde částice dispergované fáze jsou uloženy v kontinuální (povlakové) fázi. Uvádí se zde řada povlakových materiálů a některé materiály, jako je polyakrylová kyselina a acetát-ftalát celulózy se pokládají za užitečné, když uvolnění povlečeného materiálu je závislé na pH.

Celkový důraz ve stavu techniky je kladen na ochranu prekurzoru bělicí organické peroxykyseliny proti škodlivému prostředí během skladování a relativně malá pozornost se věnuje charakteristikám rozpouštění povlečeného aglomerovaného materiálu. Jestliže povlečení a/nebo aglomerace jsou provedeny špatně se rozpouštějícími materiály, jako jsou mastné kyseliny, má to za následek, že rychlost perhydrolýzy prekurzoru bělicí organické peroxykyseliny je pomalejší, než kdyby nebyl chráněn, čímž dochází ke snížení účinnosti bělicí peroxykarboxylové kyseliny. Jakékoliv použití rychleji rozpustných materiálů, jako je kyselina citronová je v kontextu s aglomerátovou složkou, u níž bylo cílem rychlejší rozpouštění prekurzorů bělicích organických peroxykyselin. Další řešení problému poškození tkaniny se uvádí v JP 57 296, kde se ve vodě nerozpustná minerální látka, prekurzor bělicí peroxykyseliny a bělicí sloučenina smíchá společně, přičemž poměr uvedené minerální látky k uvedenému prekurzoru a bělicí sloučenině činí 1:99 až 90:10, výhodně 20:80 až 65:35. Ve vodě nerozpustná minerální látka je vybrána z kyselé hlíny, aktivované hlíny, kaolinu, bentonitu, infuzóriové hlínky a perlitu a uvádí se, že inhibuje vyblednutí, aniž by došlo k inhibici bělicího účinku. EP 0 028 432 se týká poškození, při kterém vznikají malá a lokalizovaná místa poškození (obvykle ne více než 2 až 5 mm v průměru) na tkaninách, v důsledku pomalého rozpouštění bělicího systému. Uvedený dokument

nárokuje granule obsahující detergentový prostředek zahrnující 5 % až 80 % prekurzoru bělící peroxykyseliny, 15 % až 60 % ve vodě nerozpustného křemičitanu a 5 % až 40 % neiontového pojiva v rámci pevného detergentového prostředku. Tato ve vodě nerozpustná křemičitá sloučenina, výhodně smektitová hlína se smíchá s prekurzorem bělící peroxykyseliny a dále se váže s neiontovou povrchově aktivní látkou. Tato kombinace se použije za účelem rychlého generování peroxykarboxylových aniontů, když se přidá ke zdroji peroxidu vodíku. V kterýchkoliv případech, vzhledem k tomu, že perhydrolýza začíná jakmile se detergentový produkt začne rozpouštět a tvoří alkalické prostředí peroxidu vodíku, problém lokalizovaných koncentrací bělící peroxykyseliny zůstává nevyřešen.

Jedno z řešení tohoto problému by mohlo být zpozdít začátek perhydrolýzy, aby nedošlo k poškození barevnosti tkanin, spojené s rozpouštěním ostatních detergentových produktů. Jako příklad může být uvedena přihláška WO 92/13798, kde se mohou použít kyselé materiály mající specifické charakteristiky pro prekurzory bělících peroxykyselin, aby zpozdily počátek perhydrolýzy během počátečních stupňů rozpouštění a/nebo disperze produktu ve vodné prací kapalině.

Nicméně, prostředky obsahující takové kyselé povlakové materiály jsou drahé a vyžadují komplexní postupy. Dále, ochrana poškození barevnosti tkaniny byla nalezena v omezení přítomnosti vysokých úrovní prekurzorů bělících organických peroxykyselin.

Přihlašovatelé vynálezu zjistili, že problém výskytu "fleků" způsobený narušením stálobarevnosti tkaniny může být významně potlačen fyzikální blízkostí zachycovače peroxidu vodíku a prekurzoru bělící organické peroxykyseliny. Bylo zjištěno, že zahrnutí zachycovače peroxidu vodíku podstatně neohrožuje uvolňování peroxykyseliny v prací kapalině a

rovněž schopnost prostředku odstraňovat bělitelné skvrny.

Dále bylo zjištěno, že fyzikální blízkost zachycovače peroxidu vodíku s prekurzorem bělicí organické peroxykyseliny zvyšuje stabilitu uvedeného prekurzorového materiálu při skladování.

Fyzikální blízkostí se míní aglomerát nebo extrudát ve kterém jsou uvedený zachycovač peroxidu vodíku a prekurzor bělicí organické peroxykyseliny dokonale smíchány. Znamená to také, že bělicí prekurzorové částice jsou povlečeny nejméně jednou vrstvou, ve které alespoň jedna vrstva obsahuje zachycovač peroxidu vodíku. Blízkost má být chápána tak, že zachycovač a prekurzor bělicí peroxykyseliny netvoří dvě oddělené samostatné částice v detergentovém prostředku.

Pro účely předkládaného vynálezu zachycovač peroxidu vodíku obsažený v prekurzoru bělicí peroxykyseliny v detergentovém prostředku je definován následovně:

Zachycovač peroxidu vodíku je sloučenina, která snižuje úroveň peroxidu vodíku produkovaného zdrojem aktivního kyslíku ve vodné prací kapalině reakcí uvedeného peroxidu vodíku kterýmkoliv z následujících postupů: rozklad, neutralizace a adsorpce a jakákoliv jejich kombinace a které netvoří elementárně sloučeninu organické peroxykyseliny.

Všechny sloučeniny citované v popisu jsou zde uváděny jako odkaz.

Podstata vynálezu

Předkládaný vynález zahrnuje detergentový prostředek, který obsahuje:

(a) zdroj peroxidových sloučenin

(b) prostředek prekursoru bělící kyseliny obsahující

i) sloučeninu prekursoru bělící organické
peroxykyseliny,

ii) zachycovač peroxidu vodíku,

kde uvedená sloučenina prekursoru bělící organické
peroxykyseliny a uvedený zachycovač peroxidu vodíku jsou
fyzikálně blízké v uvedeném prostředku.

Výhodně uvedená sloučenina prekursoru bělící organické
peroxykyseliny a uvedený zachycovač peroxidu vodíku jsou v
těsném kontaktu, nejvýhodněji v dokonalé směsi v uvedeném
prostředku bělícího prekursoru.

Zachycovač peroxidu vodíku je vybrán ze sloučenin
reagujících s peroxidem vodíku za rozkladu a/nebo
neutralizace a/nebo adsorpce.

Výhodně jsou zachycovače peroxidu vodíku vybrány ze
sloučenin způsobujících rozklad, zejména z iontů těžkých kovů
(HMI) a enzymů katalázového a peroxydázového typu.

Vynález také popisuje způsob přípravy detergentového
prostředku následujícími kroky:

- a) přípravu aglomerátu prekursoru bělící peroxykyseliny
smícháním prekursoru sloučeniny bělící peroxykyseliny
se zachycovačem peroxidu vodíku, ke kterému se
potom přimíchá pojivo,
- b) zpracování uvedených aglomerátů povlakovou látkou,
- c) sušení uvedených aglomerátů a
- d) zavedení uvedených suchých povlečených aglomerátů do
detergentního prostředku obsahujícího zdroj peroxidových

sloučenin.

Podrobný popis vynálezu

Základním rysem předkládaného vynálezu je zdroj peroxidových sloučenin kombinovaný s prekurzorem bělící peroxykyseliny v detergentní prostředek. Výhodnou peroxidovou sloučeninou je peroxid vodíku. Výhodný zdroj peroxidu vodíku zahrnuje peruhličitan a perboritan. Zdroje peroxidové sloučeniny také zahrnují bělící anorganické perhydráty, perfosforečnany, persířany a perkřemičitany.

Bělící anorganické perhydráty

Anorganické perhydrátové soli jsou výhodnými zdroji peroxidu vodíku. Tyto soli jsou normálně ve formě kovové soli, výhodně sodné soli v množství od 1 % do 40 % hmot., výhodněji od 2 % do 30 % hmot., nejvýhodněji od 5 % do 25 % hmot. detergentního prostředku.

Příklady anorganických perhydrátových solí zahrnují perboritany a peruhličitany. Anorganické perhydrátové soli jsou obvykle soli alkalického kovu. Anorganická perhydrátová sůl se může použít ve formě krystalické pevné látky bez další ochrany. Nicméně pro některé perhydrátové soli je výhodné provedení takových granulárních prostředků, které využívají povlečené formy, která zajišťuje lepší stabilitu perhydrátové soli v granulovaném prostředku při skladování.

Perboritan sodný může být ve formě monohydrátu nominálního vzorce $\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2$ nebo tetrahydrátu $\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Peruhličitan sodný, který je výhodný perhydrát pro zavedení do prostředků podle vynálezu je adiční sloučenina vzorce $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ a která je komerčně dostupná v krystalické formě. Peruhličitan je nejlépe zavádět do prostředků v povlečené formě, která zajišťuje stabilitu

produktu.

Vhodné povlakové materiály, které zajišťují stabilitu produktu zahrnují směsné soli ve vodě rozpustného síranu alkalického kovu a uhličitanu. Takové povlaky společně s postupy povlékání jsou popsány v GB pat. 1 466 799, udělený Interoxu 9. 3. 1977. Hmotnostní poměr směsné soli povlakového materiálu k peruhličitanu se pohybuje v rozmezí 1:200 až 1:4, výhodně 1:99 až 1:9 a nejvýhodněji 1:49 až 1:19. Výhodnou směsnou solí je síran sodný a uhličitan sodný, která má obecný vzorec $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$, kde n znamená 0,1 až 3, výhodně 0,3 až 1,0, nejvýhodněji 0,2 až 0,5.

Ostatní neomezuující příklady povlaků, které obsahují křemičitan (samotný nebo s borátovými solemi nebo kyselinami boritými nebo jinými anorganickými látkami), vosky, oleje, mastná mýdla, mohou být také použity výhodně podle předkládaného vynálezu.

Prekurzor bělicí peroxykyseliny

Prekurzor bělicí peroxykyseliny zahrnuje jako podstatnou složku prekurzor bělicí organické peroxykyseliny a zachycovač peroxidu vodíku.

Prekurzor bělicí organické peroxykyseliny

Prostředky podle předkládaného vynálezu také zahrnují prekurzory bělicí peroxykyseliny (bělicí aktivátory). Prekurzory bělicí peroxykyseliny se obvykle přidávají v množství od 30 % do 95 % hmot. bělicího prekurzoru, výhodně alespoň 55 % a nejvýhodněji alespoň 60 % hmot. bělicího prekurzoru. Při absolutních podmínkách tvoří prekurzor bělicí peroxykyseliny typicky 1 % až 20 % hmot., výhodněji 1 % až 10 % hmot., nejvýhodněji 1 % až 7 % hmot. detergentového prostředku.

Prekurzory bělící organické peroxykyseliny pro použití v prostředku podle předkládaného vynálezu typicky obsahují jednu nebo více N- nebo O-acylskupin a prekurzory mohou tak být vybrány ze široké skupiny tříd. Vhodné třídy zahrnují anhydridy, estery, imidy, nitrily a acylované deriváty imidazolů a oximů a příklady takových užitečných látek jsou popsány v GB-A-1 586 789.

Vhodné estery jsou popsány v GB-A-836 988, 864 798, 1 147 871, 2 143 231 a EP-A-0 170 386. Rovněž jsou vhodné acylační produkty sorbitolu, glukózy a všech sacharidů s benzoylačními činidly a acetylačními činidly.

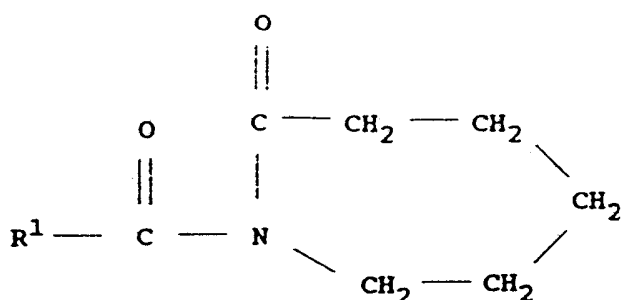
Specifické O-acylované prekurzorové sloučeniny zahrnují 3,5,5-trimethylhexanoyloxybenzensulfonáty, benzoyloxybenzensulfonáty, kationtové deriváty benzoyloxybenzensulfonátů, nonanoyl-6-aminokaproxyloxybenzensulfonáty, monobenzoyl-tetraacetylglukózu a pentaacetylglukózu. Anhydrid kyseliny ftalové je vhodný typ anhydridového prekurzoru. Vhodné N-acylové sloučeniny jsou uvedeny v GB-A-855 735, 907 356 a GB-A-1 246 338.

Výhodné prekurzorové sloučeniny imidového typu zahrnují N-benzoylsukcinimid, tetrabenzoylethylendiamin, N-benzoyl substituované močoviny a N,N-N'N' tetraacetylované alkylendiaminy, kde alkylenová skupina obsahuje 1 až 6 atomů uhlíku, zejména takové sloučeniny, ve kterých alkylenová skupina obsahuje 1, 2 a 6 atomů uhlíku. Zvláště výhodná prekurzorová sloučenina je N,N-N'N' tetraacetylethylendiamin (TAED).

N-acylované prekurzorové sloučeniny laktamové třídy jsou popsány obecně v GB-A-955 735. Zatímco nejširší aspekt vynálezu předpokládá použití jakéhokoliv laktamu užitečného jako prekurzoru peroxykyseliny, výhodné materiály zahrnují

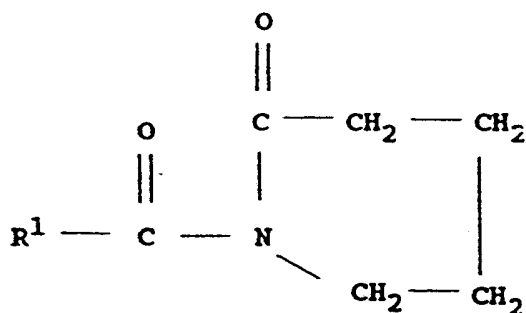
kaprolaktámy a valerolaktámy.

Vhodné kaprolaktámové bělicí prekurzory mají vzorec:



kde R^1 znamená atom vodíku, alkylovou, arylovou, alkoxyarylovou, nebo alkylarylovou skupinu obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, výhodně 6 až 12 atomů uhlíku.

Vhodné valerolaktámy mají vzorec:



kde R^1 znamená atom vodíku, alkylovou, arylovou, alkoxyarylovou nebo alkarylovou skupinu obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, výhodně 6 až 12 atomů uhlíku. Ve zvlášť výhodném provedení je R^1 vybráno ze skupiny, která zahrnuje fenyl, heptyl, oktyl, nonyl, 2,4,4-trimethylpentyl, decenyl a jejich směsi.

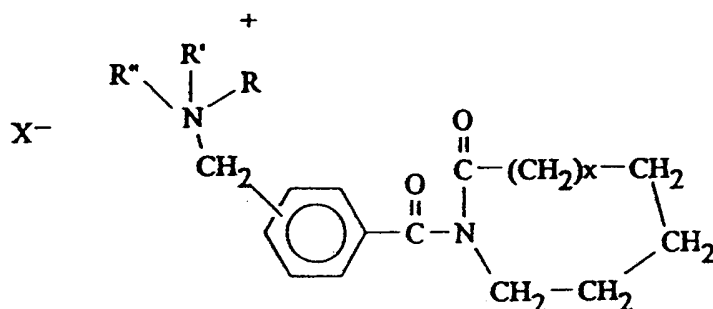
Zvlášť výhodné materiály jsou ty, které jsou normálně

pevné při $<30\text{ }^{\circ}\text{C}$, zejména fenylové deriváty, například benzoylvalerolaktam, benzoylkaprolaktam a jejich substituované benzoylové analogy, jako chlor, amino, nitro, alkyl, aryl a alkoxylové deriváty.

Kaprolaktamové a valerolaktamové prekurzorové materiály, kde část R^1 obsahuje alespoň 6, výhodně 6 až 12 atomů uhlíku poskytují peroxykyselinám při perhydrolyze hydrofobní charakter, který umožňuje nukleofilní čištění a čištění tělesného zašpinění. Prekurzorové sloučeniny, ve kterých R^1 znamená 1 až 6 atomů uhlíku poskytují hydrofilní bělicí sloučeniny, které jsou zvláště účinné pro bělení skvrn od nápojů.

Pro uspokojivé odstraňování skvrn se mohou použít směsi hydrofobních a hydrofilních kaprolaktámů a valerolaktámů, obvykle v hmotnostním poměru 1:5 až 5:1, výhodně 1:1.

Další výhodná třída bělicích prekurzorových materiálů zahrnuje kationtové bělicí aktivátory, odvozené od valerolaktamových a kaprolaktamových sloučenin vzorce:

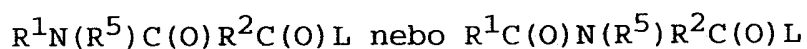


kde X znamená 0 nebo 1, substituenty R, R' a R'' znamenají každý alkylovou skupinu s 1 až 10 atomy uhlíku nebo hydroxyalkylovou skupinu se 2 až 4 atomy uhlíku nebo $[(C_yH_{2y}O)]_n - R'''$, kde $y = 2$ až 4, $n = 1$ až 20 a R''' znamená

alkylovou skupin s 1 až 4 atomy uhlíku nebo atom vodíku a X znamená anion.

Vhodné imidazoly zahrnují N-benzoylimidazol a N-benzoylbenzimidazol a jiné užitečné peroxykyselinové prekurzory obsahující N-acylskupinu zahrnují N-benzoylpyrrolidon, dibenzoyltaurin a benzoylpyroglutamovou kyselinu.

Další výhodnou třídou peroxidových bělících aktivátorů jsou amidosubstituované sloučeniny následujícího obecného vzorce:

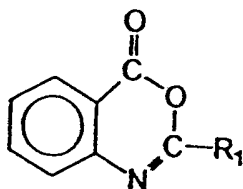


kde R^1 je arylová nebo alkylarylová skupina s 1 až 14 atomy uhlíku, R^2 znamená alkylenovou, arýlenovou nebo alkylarylenovou skupinu obsahující 1 až 14 atomů uhlíku a R^5 znamená H nebo alkyl, aryl nebo alkylarylovou skupinu obsahující 1 až 10 atomů uhlíku a L může být v podstatě jakákoliv odštěpující se skupina. R^1 s výhodou obsahuje 6 až 12 atomů uhlíku. R^2 s výhodou obsahuje 4 až 8 atomů uhlíku. R^1 je přímý řetězec nebo rozvětvený alkyl, substituovaný aryl nebo alkylaryl, obsahující rozvětvení, substituci nebo obojí a zdroj je buď syntetický nebo přírodní, včetně například ložového tuku. Pro R^2 jsou analogické variace struktury. Substituentem je alkyl, aryl, halogen, dusík, síra nebo jiné typické substituční skupiny nebo organické sloučeniny. R^5 je s výhodou vodík nebo methyl. R^1 a R^5 nemají obsahovat více než celkem 18 atomů uhlíku. Na amidu substituované sloučeniny bělícího aktivátoru tohoto typu jsou popsány v EP-A-0 170 386.

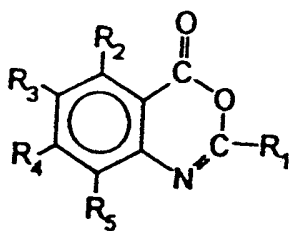
Prekurzory benzoxazinových organických peroxykyselin

Rovněž jsou výhodné sloučeniny benzoxazinového typu, jak je popsáno například v EP-A-0 332 294 a EP-A-0 482 807, zejména

s obecným vzorcem

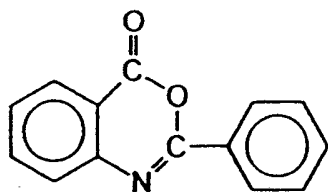


včetně substituovaných benzoxazinů typu:



kde R_1 znamená atom vodíku, alkyl, alkylaryl, aryl, arylalkyl, sekundární nebo terciární aminy a kde R_2 , R_3 , R_4 a R_5 jsou stejné nebo odlišné substituenty vybrané z následujících: vodík, halogen, alkyl, alkenyl, aryl, hydroxyl, alkoxy, amino, alkylamino, COOR_6 (kde R_6 znamená vodík nebo alkyllovou skupinu) a karbonylové funkce.

Zvláštní přednost má prekurzor benzoxazinového typu:



Zachycovač peroxidu vodíku

Bělící prekurzorové přípravky užitečné pro účely předkládaného vynálezu obsahují zachycovač peroxidu vodíku. V podstatném aspektu, zachycovač peroxidu vodíku a prekurzor bělící organické peroxykyseliny jsou blízce příbuzné, zejména v blízkém kontaktu, nejvýhodněji v dokonalé směsi s uvedeným prostředkem za vzniku částice bělícího prekurzoru.

Zachycovač peroxidu vodíku je vybrán ze sloučenin, které reagují s peroxidem vodíku přes dekompoziční, neutralizační nebo adsorpční postup nebo jejich kombinace.

Zachycovače peroxidu vodíku reagující přes dekompoziční postup

Vhodné sloučeniny pro účely vynálezu, které reagují s peroxidem vodíku přes dekompoziční postup jsou vybrány z iontů těžkých kovů, katalázových enzymů, peroxidázových enzymů a nitrososloučenin nebo jejich směsí.

Ionty těžkých kovů (HMI)

Ionty těžkých kovů jsou přítomné v prekurzorovém prostředku jako soli samotné, ve formě oxidu kovu nebo nesené minerální sloučeninou.

Jestliže se ionty těžkých kovů použijí v bělícím prostředku jako soli samotné je výhodné do detergentního prostředku separátně přidat maskovadlo iontu těžkého kovu, které bude maskovat iont těžkého kovu, zejména po prvním stupni rozpuštění a/nebo disperze peroxidového bělícího prekurzoru.

Je výhodné, když maskovadlo iontu těžkého kovu, jak je popsáno dále, je přítomné v detergentovém prostředku v

molárním přebytku iontu těžkého kovu. Je výhodné, když zachycovač peroxidu vodíku je iont těžkého kovu a když je přítomen v prekurzorovém prostředí v množství menším než 5 % hmot., výhodně menším než 1 %, výhodněji v množství menším než 0,1 % hmot. prekurzoru bělicího prostředí.

Tyto ionty těžkého kovu jsou vybrány z prvků obsažených ve třetí a čtvrté řádce třetího až dvanáctého sloupce periodické tabulky. Výhodné ionty těžkého kovu jsou Fe, Cu a Mn. Množství železa, mědi a manganu v bělicím prostředí by mělo být menší než 5 000 ppm, výhodně 1 000 ppm. Množství mědi by mělo být menší než 50 ppm.

Ionty těžkých kovů mohou být také nesený minerálními sloučeninami. Vhodné nosičové materiály pro ionty těžkých kovů jsou minerální materiály, které obsahují alespoň 200 ppm iontů těžkých kovů, výhodně alespoň 500 ppm.

Možný nosičový materiál je netrojrozměrný fylosilikátový minerální materiál.

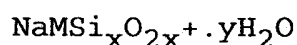
Netrojrozměrný fylosilikátový minerální materiál je výhodně přítomen tak, že hmotnostní poměr netrojrozměrného fylosilikátového minerálního materiálu k prekurzoru bělicí organické peroxykyseliny nebo k uvedené předběžně zpracované organické peroxykyselině v bělicím prostředí je od 1:1 do 1:99, výhodně od 1:2 do 1:49, výhodněji od 1:3,5 do 1:19.

Netrojrozměrným fylosilikátovým minerálním materiálem se zde míní silikátový minerální materiál, který je v podstatě plochá (dvojrozměrná) fólie a která je formována sdílením tří ze čtyř atomů kyslíku v každém silikátovém čtyřstěnu se sousedními čtyřstěny. Tato definice nezahrnuje takové silikáty, které mají více komplexních trojrozměrných silikátových vazebných struktur, které jsou příležitostně zařazovány k minerálům s kostrou. Výhodně netrojrozměrné

fylosilikátové minerální materiály zde zahrnují hliněné minerální materiály a krystalické vrstvené silikáty. Pro objasnění je třeba vzít v úvahu, že termín netrojrozměrný fylosilikátový minerální materiál, jak se zde používá nezahrnuje hlinitokřemičitanové sodné zeolitové stavební sloučeniny, které však mohou být zahrnuty v detergentních prostředcích podle vynálezu jako volitelné stavební složky.

Netrojrozměrný fylosilikátový minerální materiál je výhodně přítomný jako složka aglomerátové částice obsahující prekurzor bělicí organické peroxykyseliny a případně další detergentní sloučeniny, včetně polymerních organických pojiv.

Vhodné nosiče zahrnují krystalické vrstvené křemičitany, které mají následující vzorec:



kde M znamená sodík nebo vodík, x je číslo od 1,9 do 4 a y je číslo od 0 do 20. Krystalické vrstvené křemičitany sodné tohoto typu jsou popsány v EP-A-0 164 514 a způsoby jejich přípravy jsou popsány v DE-A-34 17 649 a DE-A- 37 42 043. Zde má x ve shora uvedeném vzorci obvykle hodnotu 2, 3 nebo 4 a výhodně je 2. Nejvýhodnější materiál je $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, dostupný od fy Hoechst AG jako NaSKS-6.

Krystalický vrstvený křemičitanový materiál je výhodně přítomen v granulovaných detergentových přípravcích jako částice v dokonalé směsi s pevným, ve vodě ionizovatelným materiálem. Pevný, ve vodě ionizovatelný materiál je vybrán z organických kyselin, solí organických a anorganických kyselin a jejich směsí.

Enzymy jako zachycovače peroxidu vodíku.

Dalším výhodným zachycovačem peroxidu vodíku s procesem

při kterém dochází k rozkladu vodíku je enzym katalázového typu. Tento enzym, nazývaný také heme-enzym, katalyzuje rozklad peroxidu vodíku na vodu a kyslík tak, že 1 mg enzymu rozkládá alespoň 0,1 mmol peroxidu vodíku/min. při pH 7 a 25 °C a je nalezen v živočiších, rostlinných buňkách, bakteriích a houbách. Uvedená kataláza obsahuje čtyři čtyřstěnně uspořádané podjednotky stejné velikosti a přibližné molekulové hmotnosti 240 000. Každá podjednotka obsahuje jeden polypeptidový řetězec spojený s jednou prostetickou skupinou železitého protoforfyrinu IX. Katalázy jsou obvykle zavedeny do prekursoru bělicího prostředku v množství menším než 5 %, výhodně 1 % prekursorového prostředku.

Výhodné katalázy jsou Terminox^R prodáváný fy NOVO Industries A/S a Fermocolase^R prodáváný fy Finnsugar.

Peroxidázový enzym jako zachycovač peroxidu vodíku je také vhodný. Peroxidázový enzym zahrnuje například peroxidázu křenu selského, ligninázu a haloperoxidázu, jako je chlor a bromperoxidáza. Jestliže se použije tento enzym, obvykle se zavede do prekursoru bělicího prostředku v množství menším než 5 %, výhodně menším než 1 % hmot. prekursoru prostředku.

Další vhodná sloučenina jako zachycovač peroxidu vodíku s rozkladným postupem je nitrosloučenina, jako nitrosodimethylanilin.

Zachycovače peroxidu vodíku reagující neutralizačním postupem

Vhodné sloučeniny pro účely předkládaného vynálezu, které reagují s peroxidem vodíku neutralizací uvedeného peroxidu vodíku jsou vybrány z dále uvedeného, neomezujícího seznamu:

1. halogenové sloučeniny vzorce Mx, kde M znamená kov a x je halogen vybraný z Cl, Br a I

2. siřičitanové sloučeniny (siřičitan sodný nebo hydrogensiřičitan sodný)
3. thiosířany
4. thioly, ze kterých je výhodná thiomočovina a thioglycerol
5. kyselina askorbová
6. terciární aminy, ze kterých je výhodná kyselina dusitano-trioctová
7. chlornan sodný
8. triolybdát sodný
9. kyselina glyoxylová
10. N-acetylcystein
11. sulfidové sloučeniny
12. hydroxid barnatý

Pokud se tyto sloučeniny použijí, vpraví se do prekurzoru bělicího prostředku v množství méně než 10 %, výhodně méně než 5 % hmot. prekurzoru bělicího prostředku.

Zachycovače peroxidu vodíku reagující adsorpčním postupem

Vhodné zachycovače peroxidu vodíku reagující s peroxidem vodíku absorpčním postupem jsou sloučeniny vybrané z: aktivní uhlí, zejména NH_3 aktivované uhlí, prach a písek.

Pokud se tyto sloučeniny použijí, vpraví se do

prekurzoru bělicího prostředku v množství menším než 50 %, výhodně menším než 20 % hmot. prekursoru bělicího prostředku.

Mohou se rovněž použít jakékoliv směsi zachycovačů peroxidu vodíku popsané shora.

Výhodné zachycovače peroxidu vodíku vhodné pro účely podle předkládaného vynálezu jsou ty, které reagují s peroxidem vodíku a rozkládají jej. Z těchto sloučenin jsou výhodnější ionty těžkých kovů a enzymy katalázového typu.

Zavedení dalších složek k prekursoru bělicí organické peroxykyseliny a k zachycovači peroxidu vodíku je výhodné zejména při zpracování částic bělicího prekursoru a také ke zvýšení stability detergentních prostředků do kterých jsou částice vpraveny. Zejména některé typy aglomerátů vyžadují přidání jednoho nebo více pojiv, aby usnadnily vázání prekursoru bělicí organické peroxykyseliny a zachycovače peroxidu vodíku a tak byly získány částice s přijatelnými fyzikálními vlastnostmi. Pojiva mohou být přítomna v množství 0 % až 40 % hmot. částice. Výhodně jsou pojiva v dokonalé směsi s prekurzorem bělicí organické peroxykyseliny a se zachycovačem peroxidu vodíku. Pojiva mají výhodně bod tání mezi 30 °C až 70 °C nebo značnou rozpustnost ve vodě. Pojiva jsou výhodně přítomná v množství 1 až 30 % hmot. částice, nejvýhodněji v množství 5 až 20 % částice.

Výhodná pojiva zahrnují alkoholethoxyláty s 10 až 20 atomy uhlíku obsahující 5 až 100 molů ethylenoxidu na mol alkoholu, výhodněji primární alkoholethoxyláty s 15 až 20 atomy uhlíku obsahující 20 až 100 molů ethylenoxidu na mol alkoholu. Výhodná ethoxylátová pojiva jsou alkohol odvozený od loje ethoxylovaný 15 moly ethylenoxidu na mol alkoholu (TAE 25) a alkohol odvozený od loje ethoxylovaný 50 moly ethylenoxidu na mol alkoholu (TAE 50).

Další výhodná pojiva zahrnují některé polymerní materiály. Polyvinylpyrrolidony s průměrnou molekulární hmotností od 12 000 do 700 000 a polyethylenglykoly s průměrnou hmotností od 600 do 10 000 jsou příklady takových polymerních materiálů. Kopolymery anhydridu kyseliny maleinové s ethylenem, methylvinyletherem nebo methakrylovou kyselinou, kde anhydrid kyseliny maleinové tvořící alespoň 20 molárních % polymeru jsou další příklady polymerních materiálů užitečných jako pojiva. Výhodným pojivem pro použití podle předkládaného vynálezu je kopolymer kyseliny maleinové a kyseliny akrylové o molekulární hmotnosti 70 000. Rovněž je vhodný homopolymer kyseliny akrylové. Tyto polymerní materiály mohou být použity jako takové nebo v kombinaci s rozpouštědly, jako je voda, propylenglykol a shora uvedené alkoholethoxyláty s 10 až 20 atomy uhlíku obsahující 5 až 100 molů ethylenoxidu na mol. Další příklady pojivových činidel zahrnují C_{10} - C_{20} mono- a diglycerolethery a dále mastné kyseliny s 10 až 20 atomy uhlíku. Roztoky určitých anorganických solí, včetně křemičitanu sodného jsou také vhodné pro tyto účely.

Deriváty celulózy zahrnující neiontové alkylcelulóзовé deriváty, jako je methylcelulóza, karboxymethylcelulóza, (hydroxypropylmethylcelulóza) a hydroxyethylcelulóza a homo- nebo kopolymerní polykarboxylová kyselina nebo její soli jsou dalším příkladem vhodných pojiv.

Částice také mohou obsahovat jiné složky které jsou konvenčně v detergentových prostředcích, s tím, že tyto složky nejsou nekompatibilní samy o sobě. Příklady takových složek zahrnují disperzanty a plniva na bázi vápenných mýdel. Částice bělicího prekurzoru mohou být také opatřeny povlakovým materiálem. Uvedený povlakový materiál může být vybrán z polyakrylové kyseliny, acetátu celulózy, kopolymerní polykarboxylové kyseliny a monomerní alifatické karboxylové kyseliny jako je kyselina citronová. Příklady jsou uvedeny v

EP 0 382 464 a WO 92/13 798. Tyto složky a jejich množství jsou popsány dále, ale celkové množství složek se normálně pohybuje v rozsahu od 5 % do 50 % hmot. bělicího prekurzorového prostředku. Peroxykyselinové prekurzory by měly tvořit hlavní složku prekurzorového prostředku, tj. od 50 % do 95 % hmot. Částice, výhodně alespoň 55 % hmot. a nejvýhodněji alespoň 60 % hmot. částice.

Jestliže částice bělicího prekurzoru jsou opatřeny povlakovým materiálem, výhodná volitelná složka je poprašovací činidlo, které se použije v množství od 1 % do 5 % hmot., zejména pro ty prostředky, kde uvedený prekurzor bělicího prostředku má aglomerovanou formu. Tato poprašovací složka zlepšuje tok prekurzorového prostředku a výhodně má formu ve vodě nerozpustné anorganické sloučeniny velikosti částic < 50 mikrometrů, výhodně 1 až 10 mikrometrů. Příklady takových sloučenin zahrnují syntetické zeolity a hydrofobní oxid křemičitý. Aplikace poprašovacího činidla se může provést s nebo po aplikaci povlakového materiálu.

Prostředky prekurzoru bělicí peroxykyseliny se mohou připravit řadou způsobů užívajících zařízení známá ve stavu techniky a postupy mohou být provedeny dávkově nebo kontinuálně. Při dávkovém postupu se použije Eirichova nebo Lodigeova FM aglomerace, zatímco při kontinuálním způsobu se použije Shugiův mixér nebo Lodige CB nebo KM mixér. Kombinace Lodige CB a KM mixérů je výhodná.

Výhodný postup pro přípravu detergentního prostředku podle předkládaného vynálezu zahrnuje následující stupně:

- a) přípravu aglomerátu prekurzoru bělicí peroxykyseliny smícháním prekurzoru bělicí organické peroxykyseliny se zachycovačem peroxidu vodíku a potom přidání pojiva,
- b) zpracování uvedených aglomerátů povlakovým materiálem,
- c) sušení uvedených povlečených aglomerátů, a

d) zavedení uvedených suchých povlečených aglomerátů do detergentního prostředku obsahujícího zdroj peroxidových sloučenin.

Přídavné detergentové komponenty

Detergentové prostředky podle vynálezu mohou také obsahovat další detergentové složky. Přesné vlastnosti těchto přídavných složek a použité množství budou závislá na fyzikální formě prostředku a na povaze čistící operace, pro kterou bude tento použit.

Prostředky podle vynálezu mohou být formulovány například jako detergentové prostředky pro ruční a strojní praní, jako přídavné prostředky pro praní a jako prostředky pro předčištění znečištěných tkanin.

Prostředky podle vynálezu s výhodou obsahují jednu nebo více přídavných detergentových složek vybraných z následujících: povrchově aktivní látky, plnidla, organické polymerní sloučeniny, přídavné enzymy, potlačovače mydlinovatění, disperzanty vápenných mýdel, látky suspendující hlínu a bránící jejímu novému usazení (anti-redepoziční činidla) a inhibitory koroze a optické zjasňující prostředky.

Povrchově aktivní látky

Detergentový prostředek podle vynálezu jako volitelnou komponentu obsahuje povrchově aktivní činidlo, a to aniontové, kationtové, neiontové amfolytické, amfoterní a s obojetnými ionty, a jejich směsi.

Typický obsah povrchově aktivní látky je 0,1 až 60 % hmotnostních. Výhodnější je 1 až 35 % hmotn., nejvýhodnější 1 až 20 % hmotnostních.

Typický výčet aniontových, neiontových, amfolytických a obojetných tříd a druhů těchto látek je uveden v USP 3 929 678, uděleném firmě Laughlin a Heuring 30.12.1975. Další příklady jsou v díle "Surface Active Agents and Detergents" (sv. I a II, Schwartz, Perry a Berch). Výčet vhodných kationtových povrchově aktivních látek je uveden v USP 4 259 217, uděleném firmě Murphy dne 31.3.1981.

V případě použití amfolytických, amfoterních a obojetných povrchově aktivních látek se tyto obvykle použijí v kombinaci s jednou nebo více neiontových povrchově aktivních látek.

Aniontové povrchově aktivní látky

V detergentových prostředcích lze použít v podstatě jakékoliv aniontové povrchově aktivní činidlo použitelné pro čisticí účely. Mohou to být soli (např. Na, K, amonné, substituované amonné soli jako mono-, di- a triethanolaminu) aniontového sulfátu, sulfonátu, karboxylátu a sarkosinátu povrchově aktivní látky.

Jinými aniontovými povrchovými látkami jsou isethionáty jako acylisethionáty, N-acyltauráty, mastné amidy methyltauridu, alkyljantarany a sulfojantarany, monoestery sulfojantaránů (zejména nasycené a nenasycené C₁₂-C₁₈-monoestery), diestery sulfojantaranu (zejm. nasycené a nenasycené C₆-C₁₄-diestery), N-acyl-sarkosináty. Vhodné jsou také případně hydrogenované pryskyřičné kyseliny, jako je rosin, hydrogenovaný rosin, a případně hydrogenované pryskyřičné kyseliny obsažené v nebo odvozené od tálového oleje.

Aniontové sulfátové povrchově aktivní látky

Aniontové sulfátové povrchově aktivní látky k použití dle vynálezu zahrnují lineární a větvené primární alkylsulfáty, alkylethoxysulfáty, mastné oleylglycerinsulfáty, alkylfenoletylenoxidéthersulfáty, C_5-C_{17} -acyl-N-(C_1-C_4 -alkyl) a -N-(C_1-C_2 -hydroxyalkyl)glukaminsulfáty, a sulfáty alkyl polysacharidů, jako jsou sulfáty alkyl polyglukosidů, (neiontových nesulfátovaných sloučenin zde popsaných).

Alkylethoxysulfáty se volí přednostně ze skupiny C_6-C_{18} -alkylsulfátů, které byly ethoxylovány s 0,5 až 20 moly ethylenoxidu na molekulu. Výhodnější alkylethoxylátová povrchově aktivní látka je C_6-C_8 -alkylsulfát, který byl ethoxylován 0,5 až 20, výhodně 0,5 až 5 moly ethylenoxidu na molekulu.

Aniontové sulfonátové povrchově aktivní látky

Aniontové sulfonátové aktivní látky použitelné dle vynálezu jsou soli C_5-C_{20} lineárních alkylbenzensulfonátů, alkylestersulfonátů, C_6-C_{22} primárních nebo sekundárních alkansulfonátů, C_6-C_{24} -olefinsulfonátů, sulfonovaných polykarboxylových kyselin, alkylglycerinsulfonátů, mastných oleylglycerinsulfonátů, a jakýchkoliv jejich směsí.

Aniontové karboxylové povrchově aktivní látky

Aniontové karboxylové povrchově aktivní látky vhodné pro použití dle vynálezu zahrnují alkylethoxykarboxyláty, alkylpolyethoxypolykarboxyláty a mýdla ("alkylkarboxyly"), zejména některá zde popsaná sekundární mýdla.

Výhodné alkylethoxykarboxyláty pro uvedené užití zahrnují látky se vzorcem $RO(CH_2CH_2O)_xCH_2COO^-M^+$, kde R je alkylskupina C_6-C_{18} , x je 0 až 10, a rozdělení ethoxylátu je takové, že množství materiálu při $X=0$ je menší než 20 % hmotn., při $X>7$ je pod 25 % hmotn.; průměrné X je 2 až 4,

je-li průměrné R C_{13} nebo méně, a průměrné X je 3 až 10, je-li průměrné R větší než C_{13} ; a M je kation, s výhodou alkalický kov, kov žíravých zemin, amonium, mono-, di- a tri-ethanolamonium, nejvýhodněji sodík, draslík, amonium, a jejich směsi s ionty hořčíku. Výhodné alkylethoxykarboxyláty jsou ty, kde R je alkylová skupina C_{12} - C_{18} .

Alkylpolyethoxypolykarboxyláty jako povrchově aktivní látky mají vzorec $RO-(CHR_1-CHR_2-O)-R_3$, kde R je alkyl skupina C_6 - C_{18} , X je 1 až 25, R_1 a R_2 se zvolí ze skupiny obsahující vodík, radikál methylkyseliny, jantarové kyseliny nebo hydroxyjantarové kyseliny a jejich směsi, při čemž nejméně jeden R_1 nebo R_2 je radikál jantarové nebo hydroxyjantarové kyseliny, a R_3 se zvolí ze skupiny obsahující vodík, substituovaný nebo nesubstituovaný uhlovodík mající 1 až 8 atomů uhlíku, a jejich směsi.

Aniontová sekundární mýdla jako povrchově aktivní látky

Výhodnými mýdelnými aktivními látkami jsou sekundární mýdla obsahující karboxylovou jednotku napojenou na sekundární uhlík. Sekundární uhlík může být v kruhové struktuře např. jako v kyselině p-oktylbenzoové, nebo v alkylsubstituovaných cyklohexylkarboxylátech. Výhodná sekundární mýdla by neměla obsahovat žádné étherové ani esterové vazby, a žádné hydroxylové skupiny. I v nadřazené skupině (v amfifilické části) nesmí být atomy dusíku. Sekundární mýdla jako povrchově aktivní látky obvykle obsahují celkem 11 až 15 atomů uhlíku, ačkoliv lze tolerovat např. až 16, např. p-oktylbenzoová kyselina.

Následující obecné struktury dále ilustrují některá sekundární mýdla jako povrchově aktivní látky:

A. Vysoce výhodná třída sekundárních mýdel obsahuje materiály se sekundárním karboxylem o vzorci $R^3CH(R^4)COOM$, kde R^3 je

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x$ a $\text{R}^4 \text{CH}_3(\text{CH})_2y$, přičemž y může být 0 nebo celé číslo od 1 do 4, x je celé číslo od 4 do 10 a součet $(x+y)$ je 6 až 10, s výhodou 7 až 9, nejvýhodněji 8.

B. Jinou výhodnou třídou sekundárních mýdel tvoří karboxylové sloučeniny, kde karboxylový substituent je na kruhové hydrokarbylové jednotce, tj. jde o sekundární mýdla se vzorcem $\text{R}^5\text{-R}^6\text{-COOM}$, kde R^5 je alkyl nebo alkenyl $\text{C}^7\text{-C}^{10}$, výhodněji $\text{C}^8\text{-C}^9$, a R^6 je kruhová struktura jako benzen, cyklopentan nebo cyklohexan. (Pozn.: R^5 může být vzhledem ke karboxylu na kruhu v poloze orto, meta nebo para.)

C. Ještě další výhodná třída sekundárních mýdel sestává ze sekundárních karboxylových sloučenin o vzorci $\text{CH}_3(\text{CHR})_k\text{-(CH}_2)_m\text{-(CHR)}_n\text{-CH(COOM)(CHR)}_o\text{-(CH}_2)_p\text{-(CHR)}_q\text{-CH}_3$, kde každé R je alkyl $\text{C}_1\text{-C}_4$, přičemž k, n, o, q jsou celá čísla od 0 do 8 za předpokladu, že celkový počet uhlíkových atomů (včetně karboxylového) je v rozsahu 10 až 18.

V každém z výše uvedených vzorů A, B, C znamená M jakýkoliv vhodný protiiont, zejména podporující rozpustnost ve vodě.

Vysoce výhodná sekundární mýdla pro zde uvedené použití jsou ve vodě rozpustné členy ze skupin obsahujících ve vodě rozpustné soli kyseliny 2-methyl-1-undekanové, 2-ethyl-1-dekanové, 2-propyl-1-nonanové, 2-butyl-1-oktanové a 2-pentyl-1-heptanové.

Sarkosináty alkalických kovů jako povrchově aktivní látky

Jinými vhodnými aniontovými povrchově aktivními látkami jsou sarkosináty alkalických kovů o vzorci $\text{R-CON(R}^1\text{)CH}_2\text{-COOM}$, kde R je lineární či větvený alkyl nebo alkenyl $\text{C}_5\text{-C}_{17}$, R^1 je alkyl $\text{C}_1\text{-C}_4$, a M je iont alkalického kovu. Výhodnými

příklady jsou myristyl- a oleyl-methylsarkosináty ve formě svých sodných solí.

Neiontové povrchově aktivní látky

V detergentových prostředcích lze použít pro čistící účely v podstatě jakoukoliv neiontovou povrchově aktivní látku. V dalším jsou neomezujícím způsobem příkladně uvedeny jednotlivé třídy těchto látek.

Neiontové amidy polyhydroxymastných kyselin jako povrchově aktivní látky

Neiontové amidy polyhydroxymastných kyselin vhodné pro zde uváděné použití mají strukturní vzorec $R^2\text{CONR}^1\text{Z}$, kde: R^1 je H, hydrokarbyl C_1-C_4 , 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl nebo jejich směsi, s výhodou alkyl C_1-C_4 , výhodněji C_1 nebo C_2 -alkyl, nejvýhodněji alkyl C_1 (tj. methyl); R^2 je hydrokarbyl C_5-C_{31} , s výhodou nerozvětvený C_5-C_{19} -alkyl nebo alkenyl, výhodněji přímý $C_{11}-C_{17}$ -alkyl nebo alkenyl, nebo jejich směsi; Z je polyhydroxyhydrokarbyl s lineárním řetězcem a nejméně se 3 hydroxyly napojenými přímo na řetězec, nebo jeho alkoxylované deriváty (přednostně ethoxylované nebo propoxylované). Z se výhodně derivuje z redukčního cukru redukční aminací; nejvýhodnější Z je glycityl.

Neiontové kondenzáty alkylfenolů jako povrchově aktivní látky

Výhodné pro použití dle vynálezu jsou kondenzáty polyethylen-, polypropylen- a polybutylen-oxidu a alkylfenolů. Obecně mají přednost kondenzáty polyethylenoxidu. Tyto sloučeniny tvoří kondenzační produkty alkylfenolů s alkylem o 6 až 18 atomech uhlíku případně v rozvětvení, a alkylenoxidu.

Neiontové ethoxylované alkoholy jako povrchově aktivní látky

Vhodné pro zde popisované použití jsou alkylethoxylátové kondenzační produkty alifatických alkoholů s 1 až 25 moly ethylenoxidu. Alkylový řetězec alifatického alkoholu může být případně rozvětvený, primární nebo sekundární, a obecně obsahuje 6 až 22 atomů uhlíku. Nejvýhodnější jsou kondenzační produkty alkoholů s alkylem o 8 až 20 uhlících se 2 až 10 moly ethylenoxidu na mol alkoholu.

Neiontové ethoxylované/propoxylované mastné alkoholy jako povrchově aktivní látky

Vhodné pro popisované použití jsou ethoxylované mastné alkoholy C_6 - C_{18} a smíšené ethoxy/propoxylované mastné alkoholy, zejména ty rozpustné ve vodě. Z ethoxylovaných alkoholů jsou výhodné alkoholy C_{10} - C_{18} při stupni ethoxylace 3 až 50, nejvýhodnější jsou alkoholy C_{12} - C_{18} při stupni ethoxylace 3 až 40. Ze smíšených ethoxy-/propoxylovaných mastných alkoholů jsou výhodné ony s alkylem o 10 až 18 atomech uhlíku při stupni ethoxylace 3 až 30 a stupni propoxylace 1 až 10.

Neiontové kondenzáty EO/PO s propylenglykolem

Vhodné pro zde popisované použití jsou kondenzační produkty ethylenoxidu s hydrofobní bází vytvořenou kondenzací propylenoxidu s propylenglykolem. Hydrofobní část těchto sloučenin má výhodnou molekulovou hmotnost ve vodě. Příkladem sloučenin tohoto typu jsou některé komerčně dostupné povrchově aktivní látky s označením PluronicTM, prodávané firmou BASF.

Neiontové EO kondenzační produkty s propylenoxid/ethylen-diaminovými adkuty

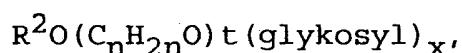
Vhodné pro zde popisované použití jsou kondenzační produkty ethylenoxidu s produkty reakce propylenoxidu a ethylendiaminu. Hydrofobní polovina těchto produktů sestává z

produktů reakce ethylendiaminu a nadbytku propylenoxidu, a obvykle mívá molekulovou hmotnost 2 500-3 000. Příkladem neiontových povrchově aktivních látek tohoto typu jsou některé komerčně dostupné sloučeniny s označením TetronicTM, prodávané firmou BASF.

Neiontové alkylpolysacharidové povrchově aktivní látky

Alkylpolysacharidy vhodné pro zde uváděné použití jsou popsány v USP 4 565 647 (Llenado) z 21.1.1986, kde hydrofobní skupina má 6 až 30 atomů uhlíku, s výhodou 10 až 16, a polysacharid, např. polyglykosid, a hydrofilní skupina má 1,3 až 10, výhodněji 1,3 až 3, a nejvýhodněji 1,3 až 2,7 sacharidových jednotek. Je možno použít každý redukující sacharid s 5 nebo 6 atomy uhlíku, např. glukózu, galaktozovou a galaktosylovou polovinu je možno nahradit glukosylovou polovinou. (Hydrofobní skupinu je možno volitelně připojit do polohy 2-, 3-, 4- atd., čímž se glukóza nebo galaktóza dostane proti glukosidu nebo galaktosidu.) Mezisacharidové vazby mohou být např. mezi jednou polohou další sacharidové jednotky a polohou 2-, 3-, 4-, a/nebo 6- předešlé sacharidové jednotky.

Výhodné alkylpolyglykosidy mají vzorec



kde R^2 se volí ze skupin alkyl, alkylfenyl, hydroxyalkyl, hydroxyalkylfenyl, a jejich směsí, v nichž alkyly mají 10 až 18, výhodněji 12 až 14 atomů uhlíku; n je 2 nebo 3, t je 0 až 10, s výhodou 0, a x je 1,3 až 8, výhodněji 1,3 až 3, nejvýhodněji 1,3 až 2,7. Glykosyl se s výhodou derivuje od glukózy.

Neiontové amidy mastných kyselin jako aktivní látky

Amidy mastných kyselin pro zde uváděné použití mají

vzorec $R^6\text{CON}(R^7)_2$, kde R^6 je alkyl mající 7 až 21, výhodněji 9 až 17 atomů uhlíku a každé R^7 se zvolí ze skupiny, kterou tvoří vodík, alkyl C_{1-4} , hydroxyalkyl C_{1-4} , a $-(C_2H_4O)_xH$, kde x je 1 až 3.

Amfoterní povrchově aktivní látky

Vhodné amfoterní aktivní látky pro zde popisované použití zahrnují aminosy a alkyldimethylaminosy.

Vhodným příkladem alkyldimethylaminosy pro zde popisované použití je Miranol (TM) C2M Conc, vyráběný firmou Miranol, Inc., Dayton, NJ.

Aminosy povrchově aktivní látky

Aminosy zde použitelné zahrnují sloučeniny se vzorcem $R^3(OR^4)_xN^0(R^5)_2$, kde jako R^3 se zvolí skupina alkyl, hydroxyalkyl, acylamidopropyl a fenyl nebo jejich směsi, obsahující 8 až 26 atomů uhlíku, s výhodou 8 až 18 atomů C; R^4 je alkylen nebo hydroxyalkylen se 2 až 3, výhodněji 2 atomy C, nebo jejich směsi; x je 0 až 5, výhodněji 0 až 3; a každé R^5 je alkyl nebo hydroxyalkyl s 1 až 3, výhodněji 1 až 2 atomy C, nebo je to polyethylenoxidová skupina obsahující 1 až 3, výhodněji 1 ethylenoxidovou skupinu. Skupiny R^5 mohou být vzájemně propojeny, např. přes atom kyslíku nebo dusíku, a vytvořit tak cyklickou strukturu.

Aminosy aktivní látky obsahují C_{10-18} alkyldimethylaminosy a C_{8-18} alkoxyethylhydroxyethylaminosy. Příklady takových materiálů jsou: dimethyloktylaminoxid, diethyldecylaminoxid, bis-(2-hydroxyethyl)dodecylaminoxid, dimethyldodecylaminoxid, dipropyl-tetradecylaminoxid, methylethyl-hexadecylaminoxid, dodecylamidopropyl-dimethylaminoxid, cetyl-dimethylaminoxid, stearyl-dimethylaminoxid, tályl-dimethylaminoxid, a dimethyl-2-hydroxy-oktadecylaminoxid. Výhodné jsou C_{10-18} -alkyldimethylaminoxid a C_{10-18} -acylamido-

alkyldimethylaminoxid.

Povrchově aktivní látky s obojetnými ionty

Do detergentových prostředků podle vynálezu je možno také inkorporovat aktivní látky s obojetnými ionty. Tyto látky je možno krátce popsat jako deriváty sekundárních nebo terciárních aminů, deriváty heterocyklických sekundárních a terciárních aminů, nebo jako deriváty kvartérních amoniových, kvartérních fosfoniových a terciárních sulfoniových sloučenin. Příklady zde použitelných aktivních látek s obojetnými ionty jsou betain a sultain.

Povrchově aktivní betainy

Zde použitelné betainy jsou sloučeniny mající vzorec $R(R^1)_2N^+R^2COO^-$, kde R je C_6 - C_{18} -hydrokarbyl, s výhodou C_{10} - C_{16} -alkyl nebo C_{10} - C_{16} -acylaminoalkyl skupina, každé R^1 je typicky C_{1-3} -alkyl, s výhodou methyl, a R^2 je C_{1-5} -hydrokarbyl, s výhodou C_{1-3} -alkylen, a výhodněji C_{1-2} -alkylen. Příklady vhodných betainů jsou: kokosový acylamidopropyldimethyl-betain; C_{8-14} -acylamidohexyldiethyl-betain; 4[C_{14-16} -acylmethylamidodiethylamonio]-1-karboxybetain; C_{16-18} -acylamidodimethyl-betain; C_{12-16} -acylamidopentandiethyl-betain; C_{12-16} -acylmethylamidodimethyl-betain. Výhodnými betainy jsou C_{12-18} -dimethylamoniohexanoát a C_{10-18} -acylamidopropan (nebo etan) dimethyl (nebo diethyl) -betainy. Pro zde uváděné použití jsou také vhodné komplexní betainy.

Povrchově aktivní sultainy

Dle vynálezu použitelné sultainy jsou sloučeniny se vzorcem $R(R^1)_2N^+R^2SO_3^-$, kde R je C_6 - C_{18} -hydrokarbyl, s výhodou C_{10-16} -alkyl, výhodněji C_{12-13} -alkyl, každé R^1 typicky je

C_{1-3} -alkyl, s výhodou methyl, a R^2 je C_{1-6} -hydrokarbyl, s výhodou C_{1-3} -alkylen nebo hydroxyalkylen.

Amfolytické povrchově aktivní látky

Do detergentového prostředku dle vynálezu lze použít amfolytické povrchově aktivní látky. Tyto lze zhruba popsat jako alifatické deriváty sekundárních nebo terciárních aminů, nebo jako alifatické deriváty heterocyklických sekundárních a terc. aminů, v nichž alifatický radikál může být s přímým nebo rozvětveným řetězcem.

Kationtové povrchově aktivní látky

V detergentových prostředcích lze také použít kationtové povrchově aktivní látky, z nichž vhodné jsou kvartérní amoniové látky odvozené od mono- C_{6-16} -, výhodněji C_{6-10} -N-alkyl- nebo alkenylamoniových aktivních látek, v nichž zbylé N-polohy jsou substituovány methylovou, hydroxyethylovou nebo hydroxypropylovou skupinou.

Ve vodě rozpustná pojivá (nosná) sloučenina

Detergentové prostředky podle tohoto vynálezu obsahují jako výhodnou volitelnou komponentu ve vodě rozpustnou pojivou (základní) sloučeninu, přítomnou v typickém množství 1 až 80 %, výhodněji 10 až 70 %, a nejvýhodněji 20 až 60 % z hmotnosti prostředku.

Výhodnými, ve vodě rozpustnými pojivými (základními) komponentami jsou ve vodě rozpustné monomerní polykarboxyláty nebo jejich kyselé formy, homo- nebo ko-polymerní polykarbonové kyseliny nebo jejich soli, v nichž polykarbonová kyselina sestává nejméně ze dvou karboxylových radikálů oddělených od sebe ne více než dvěma atomy uhlíku, karbonáty, bikarbonáty, boráty, fosfáty, silikáty a směsi

kteréhokoliv z předešlých.

Karboxylátová nebo polykarboxylátová komponenta může být monomerního nebo oligomerního typu, ačkoliv monomerní polykarboxyláty mívají obecně přednost z důvodů ceny a účinnosti.

Vhodnými karboxyláty s jedním karboxylem jsou ve vodě rozpustné soli kyseliny mléčné a glykolové, a jejich éterové deriváty. Polykarboxyláty se dvěma karboxyly jsou ve vodě rozpustné soli kyseliny jantarové, malonové, (ethylendioxy)dioctové, maleinové, diglykolové, vinné, tartronové a fumarové, jakož i etherkarboxyláty a sulfinylkarboxyláty. Polykarboxyláty se třemi karboxyly jsou zejména ve vodě rozpustné citráty, akonitany a citrakonáty, jakož i jantarové deriváty, jako jsou karboxymethyloxyjantarany popsané v Britském patentu č. 1 379 241, laktoxyjantarany popsané v BP č. 1 389 732 a aminojantarany popsané v Holandské přihlášce 7205873, a oxoypolykarboxyláty, jako jsou 2-oxy-1,1,3-propantrikarboxyláty popsané v BP č. 1 387 447.

Polykarboxyláty obsahující čtyři karboxyly jsou oxydijantarany uvedené v BP č. 1 261 829, dále 1,1,2,2-ethantetrakarboxyláty, 1,1,3,3-propantetrakarboxyláty, a 1,1,2,3-propan-tetrakarboxyláty. Polykarboxyláty se sulfosubstituenty jsou deriváty kyseliny sulfojantarové, uvedené v BP č. 1 398 421 a BP 1 398 422, a v USP 3 936 448, a sulfonované pyrolyzované citráty popsané v BP 1 439 000.

Alicyklickými a heterocyklickými polykarboxyláty jsou cyklopentan-cis, cis, cis-tetrakarboxyláty, cyklopentadien-pentakarboxyláty, 2,3,4,5-tetrahydrofuran-cis, cis, cis-tetrakarboxyláty, 2,5-tetrahydrofuran-cis-dikarboxyláty, 2,2,5,5-tetrahydrofuran-tetrakarboxyláty,

1,2,3,4,5,6-hexanhexakarboxyláty a karboxymethyl-deriváty polyhydričkých alkoholů, jako je sorbitol, manitol a xylitol. Aromatickými polykarboxyláty jsou kyselina mellitová, pyromellitová a deriváty kyseliny ftalové uváděné v BP 1 425 343.

Z výše uvedených polykarboxylátů jsou výhodné hydroxykarboxyláty s obsahem do tří karboxylových skupin na molekulu, a to zejména citráty.

Výchozí kyseliny monomerních a oligomerních polykarboxylátových chelatačních činidel nebo jejich směsi a směsi jejich solí, jako např. kys. citronová nebo její směsi a citráty jsou rovněž považovány za užitečné pojivé (nosné) komponenty.

Borátová pojiva, jakož i pojivé komponenty, vytvářející borát při uskladnění detergentu nebo při praní, jsou také použitelné, nejsou však výhodné v podmínkách praní pod 50°C, zejména pak pod 40°C.

Příklady karbonátových pojivých komponent jsou uhličitanu alkalických zemin a alkalických kovů, včetně n- a kyselého uhličitanu sodného, a jeho směsí s ultrajemným uhličitanem vápenatým, popsanych v Německé přihlášce č. 2 321 001, zveřejněné 15.11.1973.

Specifickým příkladem ve vodě rozpustných fosfátových pojivých (nosných) komponent jsou tripolyfosfáty alkalických kovů, pyrofosfát sodný, draselný a amonný, ortofosfát sodný a draselný, polymeta/fosfát sodný se stupněm polymerace 6 až 21, a soli kyseliny fytové.

Vhodnými silikáty jsou ve vodě rozpustný křemičitan sodný s poměrem $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 1,0 až 2,8, výhodněji 1,6 až 2,4, a nejvýhodněji 2,0. Silikáty mohou být ve formě anhydridu nebo

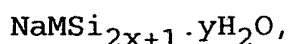
hydratované soli. Křemičitan sodný s poměrem 2,0 je nejvýhodnější silikát.

V detergentovém prostředku podle vynálezu jsou silikáty obsaženy v množství 5 až 50 %, výhodněji 10 až 40 % hmotnosti prostředku.

Částečně rozpustná a nerozpustná pojivá (nosná) komponenta

Detergentové prostředky podle vynálezu mohou obsahovat částečně rozpustnou nebo nerozpustnou nosnou komponentu v typickém množství 1 až 80 %, výhodněji 10 až 70 %, a nejvýhodněji 20 až 60 % hmotnosti prostředku.

Příkladem částečně rozpustné komponenty jsou krystalicky vrstvené silikáty. Příkladem ve vodě nerozpustné komponenty jsou hlinitokřemičitany (aluminosilikáty) sodné. Krystalinicky vrstvené silikáty sodné mají obecný vzorec

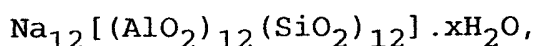


kde M je sodík nebo vodík, x je číslo od 1,9 do 4, a y je číslo od 0 do 20. Krystalicky vrstvené silikáty sodné tohoto typu jsou popsány v EP-A-0 164 514, a metody jejich přípravy v DE-A-34 17 649 a DE-A-37 42 043. Pro účely tohoto vynálezu x ve vzorci výše má hodnotu 2, 3, nebo 4, s výhodou 2. Nejvýhodnějším materiálem je delta- $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, dodávaný firmou Hoechst AG pod označením NaSKS-6.

Materiál s krystalinicky vrstveným silikátem sodným se s výhodou použije do granulárních detergentových prostředků jako částice v dokonalé směsi s pevným, ve vodě rozpustným ionizovatelným materiálem, pro který se zvolí některá organická kyselina, soli organické a anorganické kyseliny, a jejich směsi.

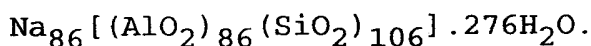
Vhodné aluminosilikátové zeolity mají vzorec základní jednotky $\text{Na}_z[(\text{AlO}_2)_z(\text{SiO}_2)_y] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, kde z a y činí nejméně 6; molární poměr z k y je 1,0:0,5, a x je nejméně 5, s výhodou 7,5 až 276, výhodněji 10 až 264. Aluminosilikátový materiál je v hydratované formě a přednostně krystalinický, s obsahem 10 až 28, výhodněji 18 až 22 % hmotn. vázané vody.

Aluminosilikátové ionto-výměnné (ionexové) materiály mohou být přírodního původu, přednost se však dává syntetickým. Syntetické krystalinické aluminosilikátové ionexy jsou k dostání pod označením Zeolit A, Zeolit B, Zeolit P, Zeolit X, Zeolit HS, a jejich směsi. Zeolit A má vzorec:



kde x je

20 až 30, nejvýhodněji 27. Zeolit X má vzorec



Maskování iontů těžkých kovů

Detergentové prostředky podle tohoto vynálezu obsahují výhodně látku maskující ionty těžkých kovů. Touto látkou jsou míněny zde použitelné komponenty, které působí k vytvoření chelátu (komplexu) s ionty těžkých kovů, zejména po prvním stupni rozpouštění a/nebo disperze prekursoru bělící peroxykyseliny. Pro tyto účely jsou ionty těžkých kovů přítomné v detergentových prostředcích jako složka oddělená od prekursoru bělící peroxykyseliny. Tyto komponenty mají také chelační kapacitu pro vápník a hořčík, avšak přednostně vykazují selektivitu při vázání iontů těžkých kovů, jako je železo, mangan a měď.

Tyto maskovače iontů těžkých kovů obvykle jsou obsaženy

v množství 0,005 až 20 %, s výhodou 0,1 až 10 %, výhodněji 0,25 až 7,5 % a nejvýhodněji 0,5 až 5% hmotnosti prostředku.

Tyto maskovače iontů těžkých kovů jsou kyselé povahy, mívají např. fosfoniové a karboxylové funkční skupiny, a mohou být přítomny buď ve své kyselé formě nebo jako komplex/sůl s vhodným protikationtem, jako je iont alkálie nebo alkalického kovu, amonium, nebo substituované amonium, nebo jejich libovolné směsi. Výhodný je komplex/sůl rozpustný ve vodě. Molární poměr uvedeného protikationtu k chelátantu je s výhodou nejméně 1:1.

Vhodnými maskovači iontů těžkých kovů pro použití dle vynálezu jsou organické fosfonáty jako aminoalkylenpoly-(alkylenfosfonáty), ethan-1-hydroxydifosfonáty a nitrilotrimethylenfosfonáty alkalických kovů.

Z výše uvedených výhodné jsou diethylentriaminpenta-(methylenfosfonát), ethylendiamintri(methylenfosfonát), hexymethylendiamintetra(methylenfosfonát) a hydroxyethylen-1,1-difosfonát.

Jiné vhodné chelátanty jsou kyselina nitrilotrioctová a polyaminokarbonové kyseliny, jako je kyselina ethylendiamintetraoctová, ethylentriaminpentaoctová, ethylendiamindijantarová, ethylendiamindiglutarová, 2-hydroxypropylendiamindijantarová, a jejich soli.

Zejména výhodná je kyselina ethylendiamin-N,N-dijantarová (EDDS) nebo její soli alkalických kovů, žíravých zemin, amonia nebo substituovaného amonia. Výhodnými sloučeninami EDDS jsou forma volné kyseliny a sodné nebo hořečnaté soli, nebo jejich komplex. Příkladem výhodných sodných solí EDDS je Na_2EDDS a Na_3EDDS . Příkladem výhodných hořečnatých komplexů EDDS je MgEDDS a Mg_2EDDS .

Jinými výhodnými maskovači iontů těžkých kovů pro uváděné použití jsou deriváty kyseliny iminodioctové, jako

je 2-hydroxyethyldioctová nebo glyceryliminodioctová kyselina, popsané v EP-A-0 317 542 a EP-A-0 399 133.

Výhodné jsou také kyselina iminodioctová-N-2-hydroxypropylsulfonová a kyselina aspartová N-karboxymethyl N-2-hydroxypropyl-3-sulfonová, popsané v EP-A-0 516 102. Vhodné jsou také beta-alanin-N,N'-dioctová, asparagyl-N,N'-dioctová, asparagyl-N-monooctová a imino-dijantarová kyselina, popsané v EP-A-0 509 382.

EP-A-0 476 257 popisuje maskovače na bázi aminů. EP-A-0 510 331 popisuje vhodné maskovače odvozené od kolagenu, keratinu nebo kaseinu. EP-A-0 528 859 popisuje jako vhodný maskovač alkyeliminodioctovou kyselinou. Rovněž jsou vhodné dipikolinová a 2-fosfonobutan-1,2,4-trikarbonová kyselina, jakož i glycinamid-N,N'-dijantarová kyselina (GADS).

Bělící katalyzátor

Prostředek výhodně obsahuje bělící katalyzátor obsahující přechodový kov.

Jeden typ bělícího katalyzátoru je katalytický systém sestávající z kationtu těžkého kovu s definovanou bělící katalytickou aktivitou, jako je kationt mědi, železa nebo manganu, z kationtu pomocného kovu s malou nebo žádnou katalytickou aktivitou, jako je zinek nebo hliník a z maskovače s definovanou konstantou stability katalytických a pomocných kationtů, jímž je zejména ethylendiamintetraoctová kyselina, ethylendiamintetra(methylenfosfonová kyselina) a jejich soli rozpustné ve vodě. Takové katalyzátory jsou popsány v US patentu 4 430 243.

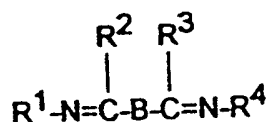
Jiným typem bělícího katalyzátoru jsou komplexy založené na manganu, uvedené v US patentu 5 246 621 a US patentu 5 244 594. Výhodnými příklady těchto katalyzátorů jsou $\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{u-O})_3(1,4,7\text{-trimethyl-1,4,7-triazacyklononan})_2\text{-(PF}_6)_2$,

$\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{u-O})_1(\text{u-OAc})_2(1,4,7\text{-trimethyl-}1,4,7\text{-triazacyklononan})_2\text{-}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\text{u-O})_6(1,4,7\text{-triazacyklononan})_4\text{-}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\text{u-O})_1(\text{u-OAc})_2\text{-}(1,4,7\text{-trimethyl-}1,4,7\text{-triazacyklononan})_2\text{-}(\text{ClO}_4)_3$ a jejich směsi. Jiné jsou popsány v Evropské patentové přihlášce č. 0 549 272. Jinými ligandy vhodnými pro toto použití jsou 1,5,9-trimethyl-1,5,9-triazacyklododekan, 2-methyl-1,4,7-triazacyklononan, 1,2,4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyklononan a jejich směsi.

Příklady vhodných bělicích katalyzátorů jsou uvedeny v US patentu 4 246 612 a US patentu 5 227 084. Viz také US patent 5 194 416, který uvádí komplexy mononukleárního manganu (IV) jako je $\text{Mn}(1,4,7\text{-trimethyl-}1,4,7\text{-triazacyklononan})(\text{OCH}_3)_3\text{-}(\text{PF}_6)$.

Ještě jiným bělicím katalyzátorem, uváděným v US patentu 5 114 606, je ve vodě rozpustný komplex manganu (III) a/nebo (IV) s ligandem, který je nekarboxylová polyhydroxysloučenina mající alespoň tři po sobě jdoucí skupiny C-OH. Výhodnými ligandy jsou sorbit, idit, dulcitol, manitol, xylitol, arabin, adonitol, mezo-erythrit, mezo-inositol, laktóza a jejich směsi.

US patent 5 114 611 uvádí bělicí katalyzátor sestávající z komplexu přechodových kovů, včetně Mn, Co, Fe a Cu, s ligandem, který není (makro)-cyklický. Tyto ligandy mají vzorec:



kde kterékoliv z R^1 , R^2 , R^3 a R^4 je vybráno ze souboru, který zahrnuje vodík, substituovanou alkylovou nebo aryllovou skupinu a to tak, že každá skupina $\text{R}^1\text{-N}=\text{C}-\text{R}^2$ a $\text{R}^3\text{-C}=\text{N}-\text{R}^4$

tvoří pěti nebo šestičlenný kruh. Tento kruh může být dále substituován. B je můstková skupina vybrána ze souboru, který zahrnuje O, S, CR^5R^6 , NR^7 a $\text{C}=\text{O}$, přičemž každé R^5 , R^6 a R^7 může být H, alkylová nebo arylová skupina, včetně substituovaných nebo nesubstituovaných skupin. Výhodnými ligandy jsou pyridin, pyridazin, pyrimidin, pyrazin, imidazol, pyrazol a triazolové kruhy. Tyto kruhy mohou být výhodně substituovány substituenty jako je alkyl, aryl, alkoxy, halogen a nitroskupina. Zvláště výhodný je ligand 2,2'-bispyridylamin. Výhodnými bělicími katalyzátory jsou komplexy Co, Cu, Mn, Fe, -bispyridylmethan a -bispyridylamin. Velmi výhodnými katalyzátory jsou $\text{Co}(2,2'\text{-bispyridylamin})\text{Cl}_2$, di(izothiokyanáto)bispyridylamin-kobalt (II), trisdipyridylamin-kobalt(II) perchlorát, $\text{Co}(2,2\text{-bispyridylamin})_2\text{O}_2\text{ClO}_4$, bis-(2,2'-bispyridylamin) měď(II) perchlorát, tris(di-2-pyridylamin) železo(II) perchlorát a jejich směsi.

Jinými příklady jsou binukleární manganové komplexy s tetra-N-dentátem a bi-N-dentátem jako ligandy, včetně $\text{N}_4\text{Mn}^{\text{III}}(\text{u-O})_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{N}_4)^+$ a $[\text{Bipy}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{u-O})_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{bypy}_2]-(\text{ClO}_4)_3$.

Jiné bělicí katalyzátory jsou popisovány v Evropské patentové přihlášce č. 0 408 131 (katalyzátory s kobaltovým komplexem), Evropské patentové přihlášce č. 0 384 503 a 0 306 089 (katalyzátory kov-poryfyrin), v US patentu 4 728 455 (mangan/multidentátový ligand), v US patentu 4 711 748 a v Evropské patentové přihlášce č. 0 224 952 (mangan absorbovaný na hlinito-křemičitém katalyzátoru), v US patentu 4 601 845 (hlinito-křemičitý nosič s manganem a solí zinku nebo hořčíku), US patent 4 626 373 (katalyzátor mangan/ligand), v US patentu 4 119 557 (katalyzátor s železitým komplexem), patent DE 20 54 019 (katalyzátor chelát kobaltu), kanadský patent 866 191 (solí obsahující přechodový kov), US patent 4 430 243 (cheláty s manganovými kationty a kationty nekatalyzujících kovů) a US patent 4 728 455 (katalyzátor glukonát manganu).

V prostředcích podle vynálezu se používá bělicí katalyzátor v katalyticky účinném množství. "Katalyticky účinným množstvím" se míní množství postačující za jakýchkoliv podmínek porovnávacího testu, k zesílení bělicího účinku a k odstranění skvrny nebo skvrn ze zkoumaného substrátu. Podmínky testu jsou různé v závislosti na mycím zařízení a na návycích uživatele. Někteří uživatelé volí velmi horkou vodu při operacích v pračce, jiní jen teplou nebo dost chladnou vodu. Je samozřejmé, že tyto úvahy se dotýkají katalytické účinnosti bělicího katalyzátoru a podle toho je nutné příslušně upravit množství bělicího katalyzátoru ve formulacích detergentových a bělicích prostředků. Z praktického hlediska, a ne z důvodů omezení, prostředky a postupy zde uváděné lze nastavit řádově na poměr nejméně 1 díl aktivního bělicího katalyzátoru k 10 milionům dílů prací tekutiny, výhodně se použije poměr 1 až 200 ppm katalyzátoru v prací tekutině. Ke znázornění tohoto bodu: účinné jsou řádově 3 mikromoly manganového katalyzátoru při 40 °C, pH 10 a to za evropských podmínek s použitím perborátu a bělicího prekurzoru. K dosažení stejných výsledků v amerických podmínkách je třeba zvýšit koncentraci 3 až 5 krát.

Enzym

Další výhodnou složkou, která se používá v detergentových prostředcích je jeden nebo více enzymů.

Vhodnými enzymy jsou komerčně přístupné lipázy, amylázy, neutrální a alkalické proteázy, esterázy, cellulázy, pektinázy, laktázy a peroxidázy, které se běžně vpravují do detergentových prostředků. Vhodné enzymy jsou popisovány v US patentech 3 519 570 a 3 533 139.

Výhodné, komerčně dostupné proteázové enzymy jsou

prodávány pod obchodním názvem Alcalase, Savnase, Primase, Durazym a Esperase firmou Novo Industries AS (Dánsko), pod ochrannou známkou Maxatase, Maxacal a Maxapem firmou Gist-Brocades, dále prodávané firmou Genecor International a nakonec firmou Solvay Enzymes pod obchodními názvy Opticlean a Optimase. Enzym proteáza se vtělí do kompozic podle vynálezu v množství 0,0001 % až 4 % aktivního enzymu na hmotnost kompozice.

Přednostně užívanými amylázami jsou například alfa-amylázy získané ze zvláštního kmene *B. licheniformis*, popsány podrobněji v GB patentu 1 269 839 (Novo). Výhodné, komerčně dostupné amylázy jsou například preparáty prodávané pod obchodním názvem Rapidase firmou Gist-Brocades a pod názvem Termamyl a BAN firmou Novo Industries A/S. Enzymu amylázy se použije do prostředku podle tohoto vynálezu v množství 0,0001 % až 2 % aktivního enzymu na hmotnost přípravku.

Lipolytického enzymu (lipázy) se použije v množství aktivního lipolytického enzymu 0,0001 až 2 % hmotn., výhodněji 0,001 až 1 % hmotn., nejvýhodněji 0,001 až 0,5 % hmotn. na hmotnost přípravků.

Lipáza může být fungálního nebo bakteriálního původu, jako například z lipázu produkujícího kmene Humicola sp., Thermomyces sp. nebo Pseudomonas sp., včetně Pseudomonas pseudoalcaligenes nebo Pseudomonas fluorescens. Lze použít i lipázy z chemicky nebo geneticky modifikovaných mutantů těchto kmenů.

Výhodná lipáza je odvozená od Pseudomonas pseudoalcaligenes, která je popsána v Evropském patentu EP-B-0 218 272.

Jinou výhodnou lipázu obdržíme klonováním genu z

Humicola lanuginosa a včleněním (vymačkáním) tohoto genu do Aspergillus oryzae jako hostitele, jak to popisuje přihláška Evropského patentu EP-A-0 258 068, kterážto lipáza je komerčně dostupná od firmy Novo Industries A/S Bagsvaerd, Dánsko, pod obchodním názvem Lipolase. Tato lipáza je také popsána v US patentu 4 810 414, Huge-Jensen a kol., vydaném dne 7. března 1989.

Organické polymerní sloučeniny

Organické polymerní sloučeniny jsou zvláště výhodnými komponentami detergentových prostředků podle vynálezu. Míní se jimi v podstatě každá polymerní organická sloučenina obvykle používaná v detergentních prostředcích jako disperzant a anti-redepoziční činidlo (proti opětovnému usazování kalu) a činidlo suspendující špínu, kromě organických polymerních sloučenin o vysoké molekulární hmotnosti popisované jako flokulanty hlíny.

Organické polymerní sloučeniny se v detergentovém prostředku podle vynálezu použije v typickém množství 0,1 až 30 %, výhodněji 0,5 až 15 %, a nejvýhodněji 1 až 10 % hmotnosti prostředku.

Příkladem organických polymerních sloučenin jsou ve vodě rozpustné organické homo- a ko-polymerní polykarbonové kyseliny a jejich soli, v nichž polykarbonová kyselina sestává nejméně ze dvou karboxylových radikálů oddělených od sebe ne více než dvěma atomy uhlíku. Polymery tohoto posledního typu jsou popsány v GB-A-1 596 756. Příklady solí jsou polyakryláty o molekulové hmotnosti 2 000-5 000, a jejich kopolymery s maleinovým anhydridem, a takové kopolymery mají molekulovou hmotnost od 20 000 do 100 000, výhodněji 40 000-80 000.

Jinými vhodnými organickými polymery jsou kopolymery

akrylamidu a akrylátu o molekulové hmotnosti 3 000-100 000, a kopolymery akrylátu a fumarátu o mol. hmotnosti 2 000-80 000.

Použitelné jsou zde i polyaminosloučeniny včetně derivátů kyseliny aspartové, popsaných v EP-A-0 305 282, EP-A-0 305 283 a EP-A-0 351 629.

Rovněž je zde vhodné použití terpolymerů složených z kyseliny maleinové, akrylové, polyaspartové a vinylalkoholu, zejména oněch se střední molekulovou hmotností 5 000-10 000.

Další užitečné organické polymerní sloučeniny jsou polyethylenglykoly, zejména polyethylenglykoly s molekulární hmotností 1 000 až 10 000, výhodněji 2 000 až 8 000, nejvýhodněji 4 000.

Systém potlačující tvorbu mydlin

Detergentové prostředky podle vynálezu, formulované pro strojní praní s výhodou obsahují nějaký systém potlačující tvorbu mydlin, a to v množství 0,01 až 15 %, výhodněji 0,05 až 10 %, a nejvýhodněji 0,1 až 5 % hmotnosti prostředku.

Vhodné mydliny potlačující systémy mohou obsahovat některou známou protipěnovou sloučeninu, včetně např. silikonových 2-alkyl a alkanolových protipěnových sloučenin.

Protipěnovou sloučeninou se míní kterákoliv sloučenina nebo směs sloučenin, která působí k potlačení pění nebo tvorby mydlin způsobené roztokem detergentového prostředku, a to zejména při míchání roztoku.

Zvláště výhodné protipěnové sloučeniny pro použití podle vynálezu jsou silikonové protipěnové sloučeniny zde definované jako jakékoliv sloučeniny obsahující silikonovou složku. Tyto silikonové protipěnové sloučeniny také typicky

obsahují křemičitou složku. Termín "silikon" jak se zde používá a jak je obvykle používán v průmyslu, zahrnuje různé, relativně vysokomolekulární polymery obsahující siloxanové jednotky a hydrokarbylovou skupinu různých typů. Výhodné silikonové protipěnové sloučeniny jsou siloxany, zejména polydimethylsiloxany obsahující trimethylsilylové koncové blokující jednotky.

Jiné vhodné protipěnové sloučeniny zahrnují monokarboxylové mastné kyseliny a jejich soli. Tyto materiály jsou popsány v US patentu 2 954 347, vydaný 27. 9. 1960, Wayne St. John. Monokarboxylové mastné kyseliny a jejich soli pro použití pro potlačení tvorby mydlin mají typicky hydrokarbylové řetězce s 10 až 24 atomy uhlíku, výhodně 12 až 18 atomy uhlíku. Vhodné soli zahrnují soli alkalických kovů, jako jsou sodné, draselné a litné soli a amonné a alkanolamoniové soli.

Jiné vhodné protipěnové sloučeniny zahrnují například vysokomolekulární mastné estery (například triglyceridy mastné kyseliny), estery mastné kyseliny monovalentního alkoholu, alifatické C_{18} - C_{40} ketony (například stearon), N-alkylované aminotriaziny, jako tri- až hexa-alkylmelaminy nebo di- až tetra-alkyldiaminchlortriaziny formované jako produkty chloridu kyseliny kyanurové se dvěma nebo třemi moly primárního nebo sekundárního aminu obsahující 1 až 24 atomů uhlíku, propylenoxid, amidy kyseliny stearové a monostearylfosfáty a fosfátové estery se dvěma atomy alkalického kovu (například sodné, draselné a litné).

Kopolymery ethylenoxidu a propylenoxidu, zejména směsné ethoxylované/propoxylované mastné alkoholy s alkylovým řetězcem délky 10 až 16 atomů uhlíku a stupněm ethoxylace 3 až 30 a stupněm propoxylace 1 až 10 jsou rovněž vhodné protipěnové sloučeniny pro použití podle vynálezu.

Vhodné 2-alkylalkanoly jako protipěnové sloučeniny pro použití podle vynálezu jsou popsány v DE 40 21 265.

2-alkylalkanoly vhodné pro použití podle vynálezu obsahují C_6 až C_{16} alkylový řetězec, který nese terminálovou hydroxyskupinu a uvedený alkylový řetězec je substituován C_1 až C_{10} alkylovým řetězcem. Směsi 2-alkylalkanolů mohou být použity v prostředcích podle předkládaného vynálezu.

Výhodný systém potlačující tvorbu mydlin sestává z:

(a) protipěnové sloučeniny, výhodněji silikonové protipěnové sloučeniny, a nejvýhodněji silikonové protipěnové sloučeniny sestávající z kombinace

(i) polydimethylsiloxanu v množství 50 až 99 %, výhodněji 75 až 95 % hmotnosti silikonové protipěnové slouč.; a

(ii) oxidu křemičitého (siliky) v množství 1 až 50 %, výhodněji 5 až 25 % hmotnosti protipěnové sloučeniny silikon/silika,

přičemž uvedená kombinace silika/silikonová protipěnová sloučenina se dává v množství 5 až 50 %, výhodněji 10 až 40 % hmotnostních;

(b) dispergující sloučeniny, nejvýhodněji sestávající z hrabcového silikon-glykolového kopolymeru s obsahem polyoxyalkalenu 72 až 78 % hmotn., a s poměrem ethylenoxidu k propylenoxidu 1:0,9 až 1:1,1 v množství 0,5 až 10 % hmotn., výhodněji 1 až 10% hmotn.; zejména výhodným silikon-glykolovým hrabcovým kopolymerem tohoto typu je DC0544, komerčně dostupný od DOW Corning pod obchodním označením DC0544;

(c) inertní nosné fluidní sloučeniny, nejvýhodněji sestávající z etoxylovaného alkoholu C_{16-18} se stupněm

etoxylace 5 až 50, výhodněji 8 až 15, v množství 5 až 80 %, výhodněji 10 až 70% hmotnostních.

Výhodný systém k potlačení tvorby mydlin pro zde uváděné použití sestává ze směsi alkylovaného siloxanu výše uvedeného typu, a z pevného oxidu křemičitého.

Pevný oxid křemičitý (silika) může být kouřový, precipitovaný (srážený) nebo připravený technikou vytváření gelu. Jeho částice mají průměrnou velikost 0,1 až 50 mikronů, s výhodou 1 až 20 mikronů, a povrchovou plochu nejméně 50 m²/g. Tyto částice je možno učinit hydrofobními působením dialkylsilyl- a/nebo trialkylsilyl-skupin, a to buď vázáním přímo nebo s pomocí silikonové pryskyřice. Přednost se dává částicím hydrofobizovaným dimethyl- a/nebo trimethylsilyl-skupinami. Odpěňovací sloučenina vhodná pro detergentové prostředky podle vynálezu výhodně obsahuje takové množství oxidu křemičitého, aby hmotnostní poměr silika:silikon byl v rozmezí 1:100 až 3:10, výhodněji 1:50 až 1:7.

Jiným vhodným systémem k potlačení mýdelnatosti je hydrofobně silanovaný (nejvýhodněji trimethylsilanovaný) oxid křemičitý o velikosti částic 10 až 20 nanometrů a specifickém povrchu nad 50 m²/g, důkladně promísený s fluidním dimethylsilikonem o molekulové hmotnosti 500 až 200 000 při hmotnostním poměru křemík:silanový oxid 1:1 až 1:2.

Velmi výhodný systém k potlačení mýdelnatosti je popsán v EP-A-0 210 731 a sestává ze silikonové odpěňovací sloučeniny a organického nosiče o teplotě tání 50 až 85⁰C, kde organický nosič sestává z monoesteru glycerinu a mastné kyseliny s uhlíkovým řetězcem o 12 až 20 atomech uhlíku. Jiný takový výhodný systém je popsán v EP-A-0 210 721, kdy organickým nosičem je mastná kyselina nebo alkohol s řetězcem o 12 až 20 atomech uhlíku, nebo jejich směsi, s teplotou tání 45 až 80⁰C.

Jiný velmi výhodný systém k potlačení tvorby mydlin je uveden v související (závislé) Evropské přihlášce 91870007.1 firmy Procter and Gamble Co.; tyto systémy tvoří silikonová odpěňovací sloučenina, nosný materiál, organický materiál povlaku a glycerin s hmotnostním poměrem glycerin:silikon 1:2 až 3:1. Související Evropská přihláška 91201342.0 také uvádí jako vysoce výhodný systém potlačování tvorby mydlin, sestávající ze silikonové odpěňovací sloučeniny, nosný materiál, organický povlak a krystalický nebo amorfní aluminosilikát při hmotnostním poměru aluminosilikát:silikon 1:3 až 3:1. Výhodným nosičem v obou popisovaných vysoce výhodných granulovaných činidlech řídících mýdelnatost je škrob.

Příkladem systémem k potlačení tvorby mydlin je aglomerovaná komponenta vytvořená aglomeračním procesem sestávající v kombinaci z:

- (i) 5 až 30 %, s výhodou 8 až 15 % hmotnostních komponenty se silikonovou odpěňovací sloučeninou, výhodně sestávající z kombinace polydimethylsiloxanu a oxidu křemičitého.
- (ii) 50 až 90 %, s výhodou 60 až 80 % hmotnostních komponenty obsahující nosný materiál, s výhodou škrob;
- (iii) 5 až 30%, s výhodou 10 až 20% hmotnostních komponenty obsahující aglomerační pojivo, při čemž takovým pojivem může být jakákoliv sloučenina nebo směs typicky používaná jako aglomerační pojivo; nejvýhodnější takovou aglomerační pojivou sloučeninou je etoxylovaný alkohol C_{16-18} se stupněm etoxylace 50 až 100; a
- (iv) 2 až 15 %, s výhodou 3 až 10 % hmotnostních hydrogenované mastné kyseliny C_{12-22} .

Flokulační činidlo pro hlínu

Prostředky podle vynálezu mohou také obsahovat flokulační činidlo pro hlínu, výhodně přítomné v množství 0,005 % až 10 %, výhodněji v množství 0,05 % až 5 %, nejvýhodněji 0,1 % až 2 % na hmotnost prostředku.

Hmotnostní poměr minerální sloučeniny hlíny k flokulačnímu činidlu pro hlínu je výhodně od 300:1 do 1:1, výhodněji od 80:1 do 10:1, nejvýhodněji od 60:1 do 20:1.

Flokulační činidlo pro hlínu působí tak, že vysráží částice sloučeniny hlíny do pracího roztoku a usnadňuje jejich usazení na povrchu tkaniny při praní. Tento funkční požadavek je proto odlišný od disperzantů hlíny, které se obvykle přidávají k pracím detergentovým prostředkům, aby pomohly odstranit skvrny od hlíny z tkanin a umožnily jejich disperzi v pracím roztoku.

Výhodnými flokulačními činidly pro hlínu podle vynálezu jsou organické polymerní materiály, které mají průměrnou hmotnost 100 000 až 10 000 000, výhodně 150 000 až 5 000 000, výhodněji 200 000 až 2 000 000.

Vhodné organické polymerní materiály zahrnují homopolymery nebo kopolymery obsahující monomerní jednotky vybrané z alkylenoxidu, zejména ethylenoxidu, akrylamidu, kyseliny akrylové, vinylalkoholu, vinylpyrrolidonu a ethyleniminu. Homopolymery ethylenoxidu, akrylamidu a kyseliny akrylové jsou výhodné.

Evropské patenty č. EP-A-0 299 575 a EP-A-0 313 146 firmy Procter and Gamble Company popisují výhodné organické polymerní flokulační činidla hlíny pro použití podle vynálezu.

Anorganické flokulační činidla pro hlínu jsou také vhodné,

příklady zahrnují vápno a kamenec.

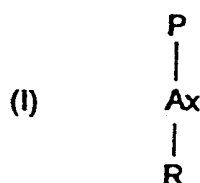
Polymerní inhibitory přenosu barvy

Detergentové prostředky podle vynálezu mohou také obsahovat 0,01 až 10 %, s výhodou 0,05 až 0,5 % hmotnostních polymerního inhibitoru přenosu barvy.

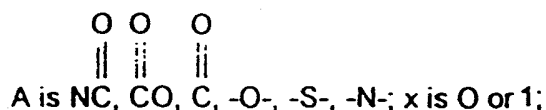
Jako polymerní činidla bránící přenosu barvy se s výhodou volí polymery polyamin-N-oxidu, kopolymery N-vinylpyrrolidonu a N-vinylimidazolu, polyvinylpyrrolidonové polymery, a jejich kombinace.

a) Polymery polyamin-N-oxidu

Polymery polyamin-N-oxidu vhodné pro použití dle vynálezu obsahují články s následujícím strukturním vzorcem:



kde P je polymerizovatelná jednotka, ke které může být připojena skupina R-N-O, nebo skupina R-N-O je částí polymerizovatelné jednotky nebo je to kombinace obou;



R jsou alifatické, etoxylované alifatické, aromatické, heterocyklické nebo alicyklické skupiny nebo jejich kombinace, k nimž může být připojen dusík skupina N-O, nebo v nichž dusík skupiny N-O je součástí těchto skupin.

Skupinu N-O představuje následující strukturní vzorec:



kde R_1 , R_2 a R_3 jsou alifatické, aromatické, heterocyklické nebo alicyklické skupiny nebo jejich kombinace, x nebo/a y nebo/a z je nula nebo 1, a kde dusík skupiny N-O může být připojen k těmto skupinám, nebo je jejich součástí. Skupina N-O může být součástí polymerizovatelné jednotky (P) nebo může být připojena k hlavnímu řetězci polymeru, nebo v kombinaci obojího.

Vhodné polyamin-N-oxidy, v nichž skupina N-O tvoří část polymerizovatelné jednotky, jsou polyamin-N-oxidy, v nichž jako R se zvolí alifatické, aromatické, alicyklické nebo heterocyklické skupiny. Výhodné polyamin-N-oxidy jsou ty, v nichž R je heterocyklická skupina, jako např. pyridin, pyrrol, imidazol, pyrrolidon, piperidin, chinolin, akridin, a jejich deriváty.

Jinou třídou těchto polyamin-N-oxidů je skupina polyamin-N-oxidů, v nichž dusík skupiny N-O je připojen ke skupině R. Další vhodné polyamin-N-oxidy jsou ty, v nichž skupina N-O je připojena k polymerizovatelné jednotce.

Výhodnou třídou polyamin-N-oxidů jsou ty, které mají obecný vzorec (I) a R je aromatická, heterocyklická nebo alicyklická skupina, v níž dusík funkční skupiny N-O je součástí skupiny R. Příklady z této třídy jsou polyamin-N-oxidy, v nichž R je heterocyklická sloučenina

jako pyridin, pyrrol, imidazol, a jejich deriváty.

Jinou výhodnou třídou polyamin-N-oxidů jsou ty, které mají obecný vzorec (I) a R je aromatická, heterocyklická nebo alicyklická skupina, v níž dusík funkční skupina N-O je připojen k uvedené skupině R. Příkladem z této třídy jsou polyaminoxidy, v nichž skupiny R jsou aromatické, jako např. fenyl.

Je možno použít jakéhokoliv hlavního řetězce polymeru, pokud vytvořený aminoxidový polymer je ve vodě rozpustný a má inhibiční vlastnosti pro přenos barvy. Příkladem vhodných hlavních řetězců jsou polyvinyl, polyalkyleny, polyestery, polyetery, polyamidy, polyimidy, polyakryláty a jejich směsi.

Amin-N-oxidové polymery podle tohoto vynálezu mají typický poměr aminu k amin-N-oxidu 10:1 až 1:1 000 000. Avšak počet aminoxidových skupin v polyaminoxidovém polymeru je možno měnit vhodnou kopolymerizací nebo vhodným stupněm N-oxidace. Výhodný je poměr aminu k amin-N-oxidu 2:3 až 1:1 000 000, výhodnější 1:4 až 1:1 000 000, a nejvýhodnější je 1:7 až 1:1 000 000. Polymery podle tohoto vynálezu zahrnují neorientované nebo blokové kopolymery, v nichž jedním monomerním typem je amin-N-oxid a druhým buď amin-N-oxid nebo nic. Aminoxidový článek polyamin-N-oxidu má $PK_a < 10$, výhodněji $PK_a < 7$, nejvýhodněji $PK_a < 6$.

Polyaminoxidy je možno získat v libovolném stupni polymerizace. Stupeň polymerizace není kritický za předpokladu, že materiál má potřebnou rozpustnost ve vodě a schopnost uchovat barvu. Typická střední molekulová hmotnost je 500 až 1 000 000, výhodná 1 000 až 50 000, výhodnější 2 000 až 30 000, a nejvýhodnější 3 000 až 20 000.

b) Kopolymery N-vinylpyrrolidonu a N-vinylimidazolu

Výhodnými polymery podle vynálezu jsou kopolymery N-vinylimidazolu a N-vinylpyrrolidonu o střední molekulové hmotnosti 5 000 až 50 000, výhodněji 8 000 až 30 000, a nejvýhodněji 10 000 až 20 000. Výhodné N-vinylimidazol-N-vinylpyrrolidonové kopolymery mají molární poměr N-vinylimidazolu k N-vinylpyrrolidonu 1:0,2, výhodněji 0,8:0,3, a nejvýhodněji 0,6:0,4.

c) Polyvinylpyrrolidon

V detergentových prostředcích podle vynálezu se také používá polyvinylpyrrolidonu ("PVP") o střední molekulové hmotnosti 2 500 až 400 000, s výhodou 5 000 až 200 000, výhodněji 5 000 až 50 000, a nejvýhodněji 5 000 až 15 000. Vhodný polyvinylpyrrolidon je komerčně přístupný od ISP Corporation, New York a Montreal, Kanada, pod obchodními názvy PVP K-15 (průměrná molekulová hmotnost 10 000), PVP K-30 (průměrná molekulová hmotnost 40 000), PVP K-60 (průměrná molekulová hmotnost 160 000) a PVP K-90 (průměrná molekulová hmotnost 360 000). PVP K-15 je také přístupný od ISP Corporation. Jinými vhodnými polyvinylpyrrolidony komerčně dostupnými od BASF Cooperation jsou Sokalan HP 165 a Sokalan HP 12.

Polyvinylpyrrolidon se použije v detergentových prostředcích dle vynálezu v množství 0,01 až 5 %, s výhodou 0,05 až 3 %, a výhodněji 0,1 až 2 % hmotnosti detergentu. Množství polyvinylpyrrolidonu dodávané do pracího roztoku činí 0,5 až 250 ppm, výhodněji 2, až 150 ppm, a nejvýhodněji 5 až 100 ppm.

d) Polyvinylloxazolidon

V detergentových prostředcích podle vynálezu se také použijí polyvinylloxazolidony jako polymerní činidla bránící přenosu barvy. Jsou to polyvinylloxazolidony o průměrné

molekulové hmotnosti 2 500 až 400 000, s výhodou 5 000 až 200 000, výhodněji 5 000 až 50 000, a nejvýhodněji 5 000 až 15 000.

Polyvinylloxazolidon se použije v detergentových prostředcích dle vynálezu v množství 0,01 až 5 %, výhodněji 0,05 až 3 % a nejvýhodněji 0,1 až 2 % hmotnosti detergentu. Množství polyvinylloxazolidonu přiváděné do pracího roztoku činí 0,5 až 250 ppm, výhodněji 2,5 až 150 ppm, a nejvýhodněji 5 až 100 ppm.

e) Polyvinylimidazol

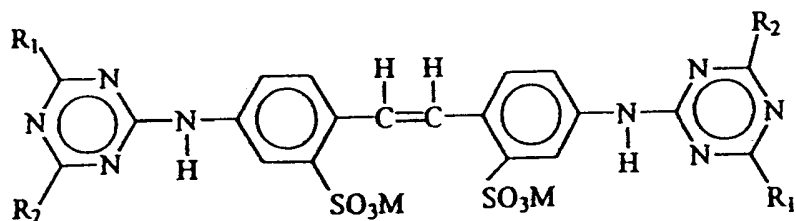
V detergentových prostředcích podle vynálezu se také použije polyvinylimidazol jako polymerní činidlo bránící přenosu barvy. Tyto polyvinylimidazoly mají průměrnou molekulovou hmotnost 2 500 až 400 000, výhodněji 5 000 až 50 000, a nejvýhodněji 5 000 až 15 000.

Polyvinylimidazol se použije v detergentovém prostředku v množství 0,01 až 5 %, výhodněji 0,05 až 3 %, a nejvýhodněji 0,1 až 2 % hmotnosti detergentu. Množství polyvinylimidazolu přiváděné do pracího roztoku činí 0,5 až 250 ppm, výhodněji 2,5 až 150 ppm, a nejvýhodněji 5 až 100 ppm.

Optické zjasňování

V detergentových prostředcích se také použije 0,005 až 5 % hmotnostních určitého typu hydrofilního optického zjasňovače, který má také inhibiční účinek na přenos barvy. Je-li použit, pak prostředek dle vynálezu bude s výhodou obsahovat 0,01 až 1 % hmotnostních tohoto optického zjasňovače.

Hydrofilní optické zjasňovače použité dle tohoto vynálezu mají strukturní vzorec:



kde R_1 je vybráno ze souboru, který zahrnuje anilino, N-2-bis-hydroxymethyl a NH-2-hydroxyethyl; R_2 je vybráno ze souboru, který zahrnuje N-2-bis-hydroxyethyl, N-2-hydroxyethyl-N-methylamino, morfolino, chloro, a amino; a M je kation vytvářející sůl, jako např. sodík nebo draslík.

Když ve výše uvedeném vzorci R_1 je anilino, R_2 je N-2-bis-hydroxyethyl a M je kation např. sodík, pak zjasňovač je 4,4'-bis[(4-anilino-6-(N-2-bis-hydroxyethyl)-s-triazin-2-yl)amino]-2,2'-stilbendisulfonová kyselina a dvojsodná sůl. Tento speciální druh zjasňovače je prodáván pod obchodním názvem Tinopal-UNPA-GX společností Ciba-Geigy. Tinopal-UNPA-GX je výhodný hydrofilní optický zjasňovač používaný do detergentových prostředků podle vynálezu.

Je-li R_1 ve výše uvedeném vzorci anilino, a je-li R_2 N-2-hydroxyethyl-N-2-methylamino a M je kation, např. sodík, pak zjasňovač je 4,4'-bis-[(4-anilino-6-(N-2-hydroxyethyl-N-methylamino)-s-triazin-2-yl)amino]-2,2'-stilbendisulfonová kyselina - dvojsodná sůl. Tento druh zjasňovače je prodáván pod obchodním názvem Tinopal 5BM-GX společností Ciba Geigy.

Je-li R_1 ve výše uvedeném vzorci anilino, R_2 morfolino a M je kation jako sodík, pak zjasňovač je 4,4'-bis-[(4-anilino-6-morfolino-s-triazin-2-yl)amino]-2,2'-stilbendisulfonová kyselina-sodná sůl. Tento druh zjasňovače je prodáván pod obchodním názvem Tinopal AMS-GX společností Ciba Geigy.

Specifický druh optického zjasňovače zvolený pro použití podle tohoto vynálezu poskytuje výhodu zvláště účinného inhibitoru přenosu barvy, je-li použit v kombinaci s polymerními činidly pro inhibici přenosu barvy, popsanými shora. Kombinace těchto zvolených polymerních materiálů (např. PVNO a/nebo PVPVI) s těmito zvolenými optickými zjasňovači (např. Tinopal UNPA-GX, Tinopal 5BM-GX a/nebo Tinopal AMS-GX) poskytuje význačně lepší inhibici přenosu barvy ve vodných pracích roztocích, než každá z těchto dvou detergentových komponent, je-li použita samotná. Aniž bychom se vážali na teorii, předpokládáme, že tyto zjasňovače pracují tímto způsobem, protože mají vysokou afinitu k textilnímu materiálu v pracím roztoku, a proto se na něm ukládají poměrně rychle. Rozsah, v němž se zjasňovače ukládají na textil v pracím roztoku lze definovat parametrem nazvaným "koeficient vyčerpání". Tento koeficient obecně je poměr a) materiálu zjasňovače uloženého na textilu k b) počáteční koncentraci zjasňovače v pracím roztoku. V kontextu s přihlášeným vynálezem zjasňovače s poměrně vysokým koeficientem vyčerpání jsou nejvhodnější pro inhibici přenosu barvy.

Je ovšem třeba si uvědomit, že i jiné, konvenční optické zjasňovače mohou být zvoleny a použity v detergentových prostředcích, aby se dosáhlo konvenčního "zjasnění" textilního materiálu spíše, než skutečné inhibice přenosu barvy. Takové použití je konvenční a dobře známe formulátorům detergentových prostředků.

Kationtová změkčující činidla tkaniny

Podle tohoto vynálezu se také do pracího detergentového prostředku včleňují kationtová změkčující činidla tkanin. Tato činidla mohou být přítomná jako odlišné složky nebo jako složky shora popsaných, hydrofobně aktivovaných hlín. Vhodná kationtová změkčující činidla tkanin zahrnují ve vodě

nerozpustné terciární aminy a amidy, jak jsou popsány v GB-A-1 514 276 a EP-B-0 011 340. Kationtová změkčující činidla tkanin se používají v množství od 0,5 % až 15 % hmotnostních, obvykle od 1 % do 5 % hmotnostních.

Jiné volitelné ingredience

Jiné volitelné ingredience vhodné pro včlenění do detergentových prostředků podle vynálezu zahrnují voňavé látky, barviva a plnicí soli, přičemž vhodným plnivem je síran sodný.

Forma detergentových prostředků

Detergentové prostředky podle vynálezu lze formulovat v kterékoliv požadované formě, jako je prášek, granule, pasty a tablety.

Je výhodné, aby velikost částic granulovaného prostředku byla taková, aby nejvíce 5 % částic bylo větších než 1,4 mm v průměru a nejvíce 5 % částic aby bylo menších než 0,15 mm v průměru.

Sypná (objemová) hmotnost granulárního detergentového prostředku podle předkládaného vynálezu typicky činí nejméně 450 g/litr, obvykleji 600 g/litr a nejvýhodněji 650 až 1 200 g/litr.

Výrobní postupy - granulované prostředky

Všeobecně se granulární detergentové prostředky podle vynálezu vyrábějí nejrozličnějšími způsoby, včetně míchání za studena, sušení roztřikováním, aglomerací a granulací.

Metody praní

Prostředků podle vynálezu je možno použít v podstatě při každém způsobu praní nebo čištění, včetně ručního praní, namáčení a strojního praní.

Metody strojního praní sestávají z praní špinavého prádla vodným pracím roztokem v pracím stroji, v němž je rozpuštěno nebo dispergováno účinné množství detergentového prostředku pro strojní praní podle předkládaného vynálezu. Detergent je možno přidat do pracího roztoku buď přes disperzní zásuvku pračky nebo rozdělovacím zařízením. Účinným množstvím detergentového prostředku se míní 40 až 300 g produktu rozpuštěného nebo dispergovaného v pracím roztoku o objemu 5 až 65 litrů, což jsou typické dávky produktu a objemu roztoku běžně používané při konvenčních metodách strojního praní prádla.

Ve výhodné metodě praní dávkovací zařízení obsahující účinné množství detergentového přípravku ho zavede do bubnu pračky s výhodou s čelním plněním a to ještě před začátkem pracího cyklu.

Dávkovací zařízení je nádobka na detergentový prostředek, používaná k dodání produktu přímo do pračky. Její objem musí být takový, aby obsáhla dostatek detergentového prostředku v množství, které se normálně používá při praní.

Po naplnění pračky prádlem se dávkovací zařízení obsahující detergentový prostředek umístí do bubnu. Na počátku pracího cyklu pračky se zavede voda do bubnu, který začne periodicky rotovat. Konstrukce dávkovacího zařízení musí být taková, aby umožnila jeho naplnění suchým detergentovým prostředkem, avšak potom aby umožnila uvolňování tohoto prostředku během pracího cyklu jako důsledek míchání při otáčení bubnu a také jako důsledek ponoření prostředku do prací vody.

Pro toto uvolňování detergentového produktu během praní musí dávkovací zařízení mít určitý počet otvorů, kterými produkt může procházet. Alternativně, toto zařízení může být vyrobeno z materiálu, který je propustný pro kapaliny a nepropustný pro pevný produkt, což umožní uvolňování rozpuštěného produktu. Je výhodné, aby detergentový produkt byl rychle uvolňován na počátku pracího cyklu a aby v bubnu pračky tak vznikla přechodně lokálně vysoká koncentrace produktu, a to v tomto stadiu pracího cyklu.

Výhodná dávkovací zařízení jsou znovu použitelná a jsou konstruována tak, že jejich neporušenost se uchová jak v suchém stavu, tak i při pracím cyklu. Zejména výhodná dávkovací zařízení použitá ve shodě s tímto vynálezem byla popsána v následujících patentech: GB-B-2 157 717, GB-B-2 157 718, EP-A-0 201 376, EP-A-0 288 345 a EP-A-0 288 346. Článek J. Blanda, Manufacturing Chemist, listopad 1989, str. 41 až 46 také popisuje velmi výhodné dávkovací zařízení pro granulární prací prostředky typu běžně známého jako "granulát".

Velmi výhodná dávkovací zařízení jsou uvedena v publikovaných přihláškách Evropských patentů č. 0 343 069 a 0 343 070. Tato poslední přihláška popisuje zařízení sestávající z ohebného pytle připojeného k nosnému kroužku tvořícímu otvor, přičemž otvor je uzpůsoben tak, aby vpustil do pytle množství prostředku dostačujícího na jeden prací cyklus pracího procesu. Část pracího média přitéká otvorem do pytle, rozpustí prací prostředek a roztok pak vychází otvorem ven do pracího média. Nosný kroužek je opatřen maskou bránící odtečení smočeného nerozpuštěného prostředku; uspořádání masky sestává z radiálních stěn jdoucích od centrálního výčnělku ve formě paprskového kola nebo podobné konstrukce, v níž stěny mají tvar šroubovice.

Alternativně, dávkovací zařízení může být pružný

zásobník, jako je sáček. Tento sáček může být vlákenné konstrukce, povlečený ve vodě nepropustným ochranným materiálem, aby zadržel obsah, jak je popsáno v Evropské patentové přihlášce č. 0 018 678. Alternativně, může být formován jako ve vodě nerozpustný syntetický materiál opatřený okrajovým těsněním nebo uzávěrem navržený k porušení ve vodním prostředí, jak je uvedeno v Evropské patentové přihlášce č. 0 011 500, 0 011 501, 0 011 502 a 0 011 968. Vhodná forma uzávěru porušitelného vodou představuje ve vodě rozpustné lepidlo nanesené podél a těsnící okraj sáčku zhotoveného z pro vodu nepropustného polymerního filmu, jako je polyethylen nebo polypropylen.

Balení prostředků

Komerčně prodávané provedení bělících prostředků je zabaleno do jakéhokoli vhodného obalu, zhotoveného z papíru, lepenky, plastických materiálů a jakýchkoli vhodných laminátů. Výhodné provedení je popsáno v v Evropské patentové přihlášce v řízení č. 93970141.4.

Identifikační zkratky komponent detergentových prostředků mají následující význam:

LAS	:Lineární C_{12} -alkylbenzensulfonát sodný
TAS	:Sulfát sodný alkoholu odvozeného od loje
XYAS	: C_{1X} - C_{1Y} -alkylsulfát sodný
25EY	:Převážně lineární primární C_{12-15} -alkohol kondenzovaný v průměru s Y moly ethylenoxidu
XYEZ	:Převážně lineární primární C_{1X} - C_{1Y} -alkohol kondenzovaný v průměru se Z moly ethylenoxidu
XYEVS	: C_{1X} - C_{1Y} -alkylsulfát sodný kondenzovaný v průměru se Z moly ethylenoxidu na mol

QAS	: $R_2N^+(CH_3)_2(C_2H_4OH)$, kde $R = C_{12}-C_{14}$
Mýdlo	: Lineární alkylkarboxylát sodný odvozený od směsi 80/20 loje a kokosových olejů
TFAA	: $C_{16}-C_{18}$ -alkyl N-methylglukamid
Silikát	: Amorfni křemičitan sodný (poměr $SiO_2:Na_2O=2,0$)
NaSKS-6	: Krystalinicky vrstvený křemičitan vzorce $\delta-Na_2Si_2O_5$
Bikarbonát	: Bezvodý hydrogenuhličitan sodný s částicemi velikosti mezi $400\mu m$ a $1\ 200\mu m$
Karbonát	: Bezvodý uhličitan sodný
MA/AA	: Kopolymer 1:4 kyselina maleinová/kyselina akrylová, průměrné molekulární hmotnosti 70 000
STPP	: Bezvodý tripolyfosforečnan sodný
Zeolit A	: Hydratovaný aluminosilikát sodný vzorce $Na_{12}(AlO_2SiO_2)_{12} \cdot 27H_2O$ s velikostí primárních částic 1 až 10 mikronů
Kyselina citronová	: Bezvodá kyselina citronová
Citrát	: Dihydrát citrátu trojsodného
Peruhličitan	: Bělící bezvodý peruhličitan sodný s povlakem křemičitanu sodného (poměr $SiO_2:Na_2O = 2:1$) při hmotnostním poměru peruhličitanu ke křemičitanu sodnému 39:1
PB1	: Bělící bezvodý perborát sodný vzorce $NaBO_2 \cdot H_2O_2$

PB4	:Tetrahydrát perborátu sodného vzorce $\text{NaBO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$
TAED	:Tetraacetylethylendiaminová částice tvořená aglomerací TAED tvořené s kopolymerem 1:4 kyseliny maleinové a akrylové mající průměr- nou molekulovou hmotnost 70 000 při hmotnost- ním poměru TAED:kopolymeru 85:10 a povlečená uvedeným aglomerátem s povlakem uvedeného kopolymeru při hmotnostním poměru aglomerát: povlak 95:5
NOBS	:Nonanoyloxybenzensulfonát ve formě sodné soli
Proteáza	:Proteolytický enzym prodáváný pod obchodním názvem Savinase firmou Novo Nordisk A/S, mající aktivitu 13 KNPu/g
Proteáza #	:Proteolytický enzym prodáváný pod obchodním názvem Savinase firmou Novo Nordisk A/S, mající aktivitu 4 KNPu/g
Proteáza # #	:Proteolytický enzym prodáváný pod obchodním názvem FN3 firmou Genencor
Alkaláza	:Proteolytický enzym prodáváný firmou Novo Industries A/S s aktivitou 3 AU/g
Amyláza	:Amylolytický enzym prodáváný pod obchodním názvem Termamyl 60T firmou Novo Industries A/S s aktivitou 300 KNU/g
Amyláza #	:Amylolytický enzym prodáváný pod obchodním názvem Termamyl 120T firmou Novo Industries A/S s aktivitou 600 KNU/g
Celluláza	:Celulózický enzym prodáváný firmou Novo Industries A/S s aktivitou 1 000 CEVU/g

Lipáza	:Lipolytický enzym prodáváný pod obchodním názvem Lipolase firmou Novo Industries A/S s aktivitou 165 KLU/g
Endoláza	:Endoglukanáza A prodávaná firmou Novo Industries A/S
CMC	:Karboxymethylcelulóza - sodná sůl
DETPMP	:Diethylen-triamin-penta (methylenfosfoniová kyselina) prodávaná pod názvem Dequest 2060 firmou Monsanto
HEDP	:Hydroxyethan 1,1 difosfoniová kyselina
EDDS	:Ethylendiamin-N,N'-dijantarová kyselina [S,S]izomer ve formě sodné soli
PVNO	:Poly(4-vinylpiridin)-N-oxid, kopolymer vinylimidazolu a vinylpyrrolidonu mající průměrnou molekulovou hmotnost 10 000
PVPVI	:Kopolymer polyvinylpyrrolidonu a vinylimidazolu
Hlína	:Montmorilonit vápenatý prodáváný firmou Colin Stewart Minchem Ltd a obsahující 50 ppm Cu, 8 000 ppm Fe a 80 ppm Mn
Kyselá hlína	:Montmorilonit vápenatý zpracovaný organickou kyselinou prodáváný firmou Sud Chemie AG
Granulovaný supresor mydlin	:12% křemík/oxid křemičitý, 18 % stearylalkohol, 70 % škrob v granulované formě
SRA (uvolňovač pevných částic)	:Estery uzavřené sulfobenzoylovým koncem s oxyethylenoxylovou a tereftaloylovou vazbou

Metolóa	:Karboxymethoxyether
Sulfát	:Bezvodý síran sodný
Zjasňovač 1	:Dinatrium 4,4'-bis(2-sulfostyryl)bifenyl
Zjasňovač 2	:Dinatrium 4,4'-bis(4-anilino-6-morfolino-1,3,5-triazin-2-yl)amino)stilben-2:2'-disulfonát
Fotoaktivované bělidlo	:Sulfonovaný ftylokyanin zinku zapouzdřený v dextrinovém rozpustném polymeru
Silikonové proti- pěnicí činidlo	:Polydimethylsiloxanový regulátor pěny se siloxan-oxyalkylenovým kopolymerem jako disperzačním činidlem s poměrem uvedeného regulátoru pěny k uvedenému disperzačnímu činidlu 10:1 až 100:1.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Aglomerát mající následující formulaci se připraví v Eirichově mixéru model RV02 (obchodní název)

	hmot. %
TAED	85
Hlína**	5
MA/AA* molekulové hmot. 70 000	10
	100

*dodává jako Sokolan 45 (obchodní název) BASF

**bentonitového typu od fy Colin Stewart Minchem Ltd a obsahující 8 000 ppm Fe, 50 ppm Cu a 80 ppm Mn.

TAED a hlína se přidají do Eirichova mixéru a předběžně se smíchají. Teplota prášku je 25 °C. K práškové směsi se přidá během 30 vteřin vodný roztok pojiva MA/AA, teploty 60 °C v Eirichově mixéru, přičemž lopatky i nádoba rotují. Vzniklá směs se dále míchá 30 vteřin. Míchání se zastaví a aglomerovaný produkt se odstraní z Eirichova mixéru a potom se suší v sušiči ve fluidním loži na vlhkost 2 %. Produkt se proseje a materiály větší než 1 180 mikrometrů a menší než 250 mikrometrů se odstraní.

Příklad 2

Shora uvedený postup se opakuje s tím, že hlína se nahradí stejným množstvím kyselé hlíny typu Tonsil P dodávané fy Sud Chemie AG.

Příklad 3

Aglomerát mající následující formulaci se připraví v Eirichově mixéru model RV02 (obchodní název)

	hmot. %
TAED	80
Hlína**	5
MA/AA* molekulové hmot. 70 000	10
	95

*dodává jako Sokolan 45 (obchodní název) BASF

**bentonitového typu od fy Colin Stewart Minchem Ltd a nesoucí 8 000 ppm Fe, 50 ppm Cu a 80 ppm Mn.

TAED a hlína se přidají do Eirichova mixéru a předběžně se smíchají. Teplota prášku je 25 °C. K práškové směsi se přidá během 30 vteřin roztavené pojivo při teplotě 60 °C v Eirichově mixéru, přičemž lopatky i nádoba rotují. Vzniklá směs se dále míchá 30 vteřin. Míchání se zastaví a aglomerovaný produkt se odstraní z Eirichova mixéru a potom se suší v sušiči ve fluidním loži. Produkt se proseje a materiály větší než 1 180 mikrometrů a menší než 250 mikrometrů se odstraní. Vzniklý aglomerát se povleče kopolymerem MA/AA v množství povlak:aglomerát 5:95.

Příklad 4

Aglomerát mající následující formulaci se připraví kontinuálním duálním Lodigovým postupem v CB Lodigově vysoce stříhovém mixéru a potom v KM Lodigově nízkostříhovém mixéru.

	hmot. %
TAED	75
Hlína**	10
MA/AA* molekulové hmot. 70 000	10
	95

*dodává jako Sokolan 45 (obchodní název) BASF

**bentonitového typu od fy Colin Stewart Minchem Ltd a
nesoucí 8 000 ppm Fe, 50 ppm Cu a 80 ppm Mn.

TAED a hlína se přidají kontinuálně na vstup CB Lodigova mixéru, teplota prášku je 25 °C. Roztavené pojivo teploty 60 °C se přidá kontinuálně do CB Lodigova mixéru. Vzniklá hmota se převede do KM Lodigova mixéru pro finální zvýšení velikosti. Vlhký aglomerovaný produkt se suší v sušiči ve fluidním loži na vlhkost 2 %. Produkt se proseje a materiály větší než 1 700 mikrometrů a menší než 425 mikrometrů se odstraní. Vzniklý aglomerát se povleče kopolymerem MA/AA v množství povlak:aglomerát 5:95 v KM Lodigově mixéru.

Příklad 5

Připraví se následující prací detergentové prostředky A, B, C, D a E, přičemž A a B jsou srovnávací prostředky a C až E jsou prostředky podle vynálezu.

	A	B	C	D	E
45AS/25AS (3:1)	9,1	9,1	9,1	9,1	9,1
35AE3S	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
24E5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
TFAA	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Zeolit A	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2
Na SKS-6/kyselina citronová (79:21)	10,6	10,6	10,6	10,6	10,6
Karbonát	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6
TAED	5	6,67	-	-	-
TAED/Částice hlíny (1)	-	-	6,67	-	-
TAED/Částice hlíny (2)	-	-	-	6,67	-
TAED/Částice hlíny (3)	-	-	-	-	6,67
Perkarbonát	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5
DETPMP	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Proteáza	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55
Lipáza	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Celluláza	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28
Amyláza	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27
Polykarboxylát	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1
CMC	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
PVNO	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Granulární supresor mýdelné pěny Stopy/různé do 100 %	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

* (1) jako v příkladu 1

(2) jako v příkladu 2

(3) jako v příkladu 3

Příklad 5 - srovnávací test účinnosti

Protokol 1 - test na odbarvené fleky na tkanině

Formulace A až E se podrobí úplnému pracímu testu s použitím 12 automatických praček Miele (model WM W698) nastavené na krátký prací cyklus při 40 °C pro každou formuli. Použije se voda 12 ° německé tvrdosti (= 1,8 mol Ca^{++} /litr). Vzorky tkanin se umístí do automatických praček v párech označených 1 až 24 a zhotovených z kusů oděvů získaných ze skladu High Street, jak je podrobně uvedeno dále.

Číslo vzorku	Typ oděvu	Barva	Typ tkaniny
1 & 4	pletená vesta	námoř. modř	50/50 % vlna/akryl
2 & 3	pánská košile	tmavě zelená	100% bavlna
5 & 8	tričko	černé	100% bavlna
6 & 7	zapocená pánská košile	černá	10/90 % bavlna/ polyester
9 & 12	tričko	černé	100% bavlna
10 & 11	džínová košile	modrá	100% bavlna
13 & 16	tričko s dlouhým rukávem	černé	50/50 % bavlna/ polyester
14 & 15	džíny	černé	100% bavlna
17 & 20	pánské kalhoty	černé	65/35 % polyester/ viskóza
18 & 19	pánská manže- strová košile	zelená	100% bavlna
21 & 24	pánská košile	tmavě zelená	100% bavlna
22 & 23	kamaše	černé	97/3 % bavlna/lycra

Každá pračka byla naplněna zátěží přibližně 1,9 kg čistých prostěradel s následujícími materiály na povrchu: vzorek tkaniny, 100 g prostředku dávkovaného z granulového dávkovače typu popsaném v EP-A-0 343 070 a obvykle dodávaný pro použití s granulovaným pracím detergentem Ariel Ultra (obchodní název) jak prodává The Procter and Gamble Company a na to byl dán druhý vzorek. Vzorky 30 cm x 30 cm byly složeny tak, aby zachytily granulát během prvního stadia rozpouštění a dispergace detergentního prostředku obsahující prekurzor bělicího prostředku. Ke konci tohoto cyklu byly vzorky vyjmuty a sušeny na vzduchu.

Vzorky byly vyhodnoceny vizuálně na odbarvení.

Barevné vzorky představující různý stupeň poškození byly použity jako standarty pro nastavení šestibodové stupnice, ve které 0 znamená žádnou barevnou změnu a 5 extrémní odbarvení. Tři standarty se použijí k definici středních bodů mezi různým odbarvením

0	žádné odbarvení
1	velmi slabé odbarvení
2	slabé odbarvení
3	jasně zřetelné odbarvení
4	značné odbarvení
5	extrémní odbarvení

Byly použiti 2 experti a výsledky byly zprůměrovány.

Srovnávací pokus 1 - odbarvené fleky na tkanině

Za použití zkušebního protokolu 1 byly získány následující výsledky odbarvených fleků na tkanině s použitím formulací A až E

% vzorků mající stupeň							
Formulace	0	1	2	3	4	5	celková známka
A	67	17	8	8	0	0	0,57
B	58	13	13	12	4	0	0,91
C	84	0	8	8	0	0	0,40
D	80	4	4	12	0	0	0,48
E	75	4	8	13	0	0	0,59

Je zřejmé, že formulace C až E podle vynálezu způsobují zřetelně méně flekatého odbarvení než formulace A a B, které nejsou podle vynálezu.

Zkušební protokol 2 - odstraňování skvrn

Tři bílá prostěradla byla předeprána v silném prášku bez enzymu a bělidla. Jedno prostěradlo bylo polito čajem, druhé vínem a třetí kávou. Z každého prostěradla byly nařezány vzorky o rozměru 6 cm x 6 cm.

Tyto vzorky byly vyprány v jednom pracím cyklu v automatické pračce a byla vyhodnocena účinnost odstranění skvrn od čaje, vína a kávy za použití známé metody.

Podrobněji, byla použita automatická pračka Miele 756 WM a nastaven krátký cyklus při 40 °C. Tvrdost použité vody 12 ° německých (= 1,8 mol Ca²⁺/litr). Z dávkovacího zařízení se nadávkovalo 100 g detergentu. Jeden vzorek každého typu tkaniny byl vyprán zároveň s balastní zátěží zhruba 1,9 kg lehce zašpiněných prostěradel.

Účinnost odstranění skvrn byla vyhodnocena měřením

jasnosti za použití barevného spektrofotometru X-rite (obchodní název). Nezašpiněné prostěradlo bylo použito jako reference. Poměr odstranění skvrn, ΔR byl kalkulován podle následujícího vzorce:

$$\Delta R = (L_{\text{vyprané}} - L_{\text{nevyprané}}) / (L_{\text{nevyprané}} - L_{\text{referenční}}) \times 100,$$

kde difference ΔR pod 4 % není významná.

Srovnávací zkouška 2 - odstranění skvrn

Výše uvedený zkušební protokol 2 byl následován porovnáním účinnosti kompozic B a C při odstraňování různých typů bělitelných skvrn.

Získané výsledky byly následující:

ΔR (%)	B	C
čaj	78	76
víno	82	83
káva	75	74

Odstranění skvrn pro každou sloučeninu B a C je srovnatelné. Tudiž přítomnost iontů těžkých kovů jako zachycovače peroxidu vodíku na částicích hlíny v kompozici C neovlivňuje významně schopnost odstraňovat skvrny této kompozice ve srovnání s kompozicí B. Stejný výsledek byl i získán pro perhydrolýzu bělícího prekursoru.

Příklad 6

Podle vynálezu byly připraveny následující detergentové prostředky F až J:

	F	G	H	I	J
LAS	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
TAS	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
45AS	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
25E3S	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
24E5	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
TFAA	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Zeolit A	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Kyselina citronová	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
NaSKS-6	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
Karbonát	14	14	14	14	14
Silikát	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Sulfát	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
MA/AA	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
CMC	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
SRA	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Metolóza	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
PVNO/PVPVI	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Celluláza	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Amyláza #	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Lipáza	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Proteáza # #	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
TAED/částice hlíny (1)	-	-	4,5	-	-
TAED/částice hlíny (2)	-	-	-	4,5	-
TAED/částice hlíny (3)	-	-	-	-	4,5

TAED/částice	4,5	4,5	-	-	-
hlíny (4)					
DETPMP	0,4	-	-	-	-
MgSO ₄	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Perkarbonát	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0
HEDP	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
EDDS	-	0,3	0,3	0,3	0,3
Zjasňovadlo 1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Fotoaktivované	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
bělidlo					
Granulární	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
supresor					
mýdelné					
pěny					
Parfém	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
CELKEM	100	100	100	100	100

-
- * (1) jako v příkladu 1
(2) jako v příkladu 2
(3) jako v příkladu 3
(4) jako v příkladu 4

Příklad 7

Podle vynálezu byly připraveny následující detergentové formulace, kde formulace K je detergentový prostředek obsahující fosfor, formulace L je detergentový prostředek obsahující zeolit a formulace M je kompaktní detergentový prostředek:

	K	L	M
Foukaný prášek			
STPP	24,0	-	24,0
Zeolit A	-	24,0	-
Sulfát	9,0	6,0	13,0
MA/AA	2,0	4,0	2,0
LAS	6,0	8,0	11,0
TAS	2,0	-	-
Silikát	7,0	3,0	3,0
CMC	1,0	1,0	0,5
Zjasňovadlo 2	0,2	0,2	0,2
Mýdlo	1,0	1,0	1,0
DETPMP	0,4	0,4	0,2
Spray			
45E7	2,5	2,5	2,0
25E3	2,5	2,5	2,0
Silikonová antipěna	0,3	0,3	0,3
Parfém	0,3	0,3	0,3
Suchá aditiva			
Karbonát	6,0	13,0	15,0
PB4	18,0	18,0	10,0
PBI	4,0	4,0	-
TAED (4)	3,0	3,0	1,0
Fotoaktivované bělidlo	0,02 %	0,02 %	0,02 %
Proteáza #	1,0	1,0	1,0

Lipoláza	0,4	0,4	0,4
Termamyl	0,25	0,30	0,15
Sulfát	3,0	3,0	5,0
Zbytek (vlhkost & ostatní)	100,0	100,0	100,0
Hustota (g/litr)	630	670	670

* (4) jako v příkladu 4

Příklad 8

Podle vynálezu byly připraveny následující detergentové formulace N a O:

	N	O
Foukaný prášek		
Zeolit A	22,0	6,0
Sulfát	10,0	7,0
MA/AA	3,0	6,0
LAS	12,0	22,0
45AS	7,0	7,0
Silikát	1,0	5,0
Mýdlo	-	2,0
Zjasňovadlo 1	0,2	0,2
Karbonát	16,0	20,0
DETPMP	0,4	0,4
Spray		
45E7	1,0	1,0
Suchá aditiva		
PVPVI/PVNO	0,5	0,5
Proteáza #	1,0	1,0
Lipoláza	0,4	0,4
Termamyl	0,1	0,1
Carezym	0,1	0,1
NOBS (4)	6,1	4,5
PB1	5,0	6,0
Sulfát	6,0	-
Zbytek (vlhkost a ostatní)	100	100

* (4) jako v příkladu 4, kde TAED je nahrazeno NOBS

Příklad 9

Podle vynálezu byly připraveny následující detergentové formulace P a Q o vysoké hustotě a obsahující bělidlo:

	P	Q
Foukaný prášek		
Zeolit A	15,0	15,0
Sulfát	-	5,0
LAS	3,0	3,0
QAS	-	1,5
DETPMP	0,4	0,4
CMC	0,4	0,4
MA/AA	4,0	2,0
Aglomeráty		
LAS	5,0	5,0
TAS	2,0	2,0
Silikát	3,0	3,0
Zeolit A	8,0	8,0
Karbonát	8,0	8,0
Spray		
Parfém	0,3	0,3
45E7	2,0	2,0
25E3	2,0	-
Suchá aditiva		
Citrát	5,0	-
Bikarbonát	-	3,0
Karbonát	8,0	15,0
TAED (4)	6,0	2,0
PB1	14,0	7,0
Proteáza #	1,0	1,0
Lipoláza	0,4	0,4
Termamyl	0,6	0,6

Carezym	0,6	0,6
Silikonové protipěňivé granule	5,0	5,0
Sulfát	-	3,0
Zbytek (vlhkost a ostatní	100,0	100,0
Hustota (g/litr)	850	850

* (4) jako v příkladu 4

Příklad 10

Podle vynálezu byly připraveny následující detergentové formulace R a S:

	R	S
Aglomerát		
45AS	11,0	14,0
Zeolit A	15,0	6,0
Karbonát	4,0	8,0
MA/AA	4,0	2,0
CMC	0,5	0,5
DETPMP	0,4	0,4
Metolóza	0,6	0,2
Spray		
25E5	5,0	5,0
Parfém	0,5	0,5
Suchá aditiva		
HEDP	0,5	0,3
SKS 6	13,0	10,0
Citrát	3,0	1,0
TAED (4)	5,0	7,0
Perkarbonát	20,0	20,0
SRA	0,3	0,3
Proteáza #	1,4	1,4
Lipoláza	0,4	0,4
Carezym	0,6	0,6
Termamyl	0,6	0,6
Silikonové protipěnové částice	5,0	5,0
Zjasňovadlo 1	0,2	0,2
Zjasňovadlo 2	0,2	-
Zbytek (vlhkost a ostatní)	100	100
Hustota (g/litr)	850	850

* (4) jako v příkladu 4

~~E. J.~~
~~50119~~

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Detergentový prostředek v y z n a č u j í c í s e
t í m, že obsahuje
(a) zdroj peroxidových sloučenin,
(b) prostředek prekursoru bělící peroxykyseliny obsahující
 i) prekursor bělící organické peroxykyseliny,
 ii) zachycovač peroxidu vodíku,
příčemž uvedený prekursor bělící organické peroxykyseliny
a uvedený zachycovač peroxidu vodíku jsou v uvedeném
prostředku v blízké fyzikální blízkosti.
2. Detergentový prostředek podle nároku 1,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený prekursor
bělící organické peroxykyseliny je v uvedeném prostředku
v dokonalé směsi.
3. Detergentový prostředek podle kteréhokoliv nároku 1 nebo
2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený
zachycovač peroxidu vodíku je vybrán ze sloučenin, které
reagují s peroxidem vodíku přes rozkladný, neutralizační
nebo adsorpční postup nebo jejich kombinaci.
4. Detergentový prostředek podle kteréhokoliv nároku 1 až 3,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že zachycovač peroxidu
vodíku je vybrán ze souboru který zahrnuje iont těžkého
kovu, enzym katalázu a enzym peroxydázu.
5. Detergentový prostředek podle kteréhokoliv nároku 1 až 4,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že zachycovač peroxidu
vodíku je iont těžkého kovu, který je vybrán z prvků
nacházejících se ve třetím a čtvrtém řádku třetího až
dvanáctého sloupce periodické tabulky.
6. Detergentový prostředek podle kteréhokoliv nároku 4 nebo 5,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený iont těžkého kovu je vybrán ze souboru, který zahrnuje Fe, Cu a Mn a jejich směsi.

7. Detergentový prostředek podle kteréhokoliv nároku 4 až 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený iont těžkého kovu je v množství menším než 5 % hmot.bělícího prekurzorového přípravku, výhodně méně než 1 %, výhodněji méně než 0,1 %.
8. Detergentový prostředek podle kteréhokoliv nároku 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zachycovač peroxidu vodíku je enzym katalázového typu vybraný ze souboru, který zahrnuje Terminox^R a Fermicolázu^R.
9. Detergentový prostředek podle kteréhokoliv nároku 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zachycovač peroxidu vodíku je enzym peroxidázového typu vybraný ze souboru, který zahrnuje peroxidázu selského křenu, ligninázu a haloperoxidázu.
10. Detergentový prostředek podle kteréhokoliv nároku 8 nebo 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený enzym je přítomný v množství menším než 5 % hmot.bělícího prekurzorového prostředku.
11. Detergentový přípravek podle kteréhokoliv nároku 4 až 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený iont těžkého kovu je nesen minerálním materiálem obsahující alespoň 200 ppm uvedeného iontu těžkého kovu.
12. Detergentový prostředek podle nároku 11, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený materiál je netrojrozměrný fylosilikátový minerální materiál.
13. Detergentový prostředek podle kteréhokoliv nároku 11 nebo

- 12, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený minerální materiál je hlína.
14. Detergentový prostředek podle kteréhokoliv nároku 11 až 13, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený minerální materiál je smektická hlína.
15. Detergentový prostředek podle kteréhokoliv nároku 1 až 14, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený prekurzor je přítomen v množství větším než 3 % hmot. detergentového prostředku.
16. Detergentový prostředek podle kteréhokoliv nároku 1 až 15, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený bělicí prekurzor je vybrán z těch, které obsahují jednu nebo více N- nebo O-acylových skupin.
17. Detergentový prostředek podle nároku 16, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený bělicí prekurzor je N,N-N',N' tetraacetylethylendiamin.
18. Detergentový prostředek podle kteréhokoliv nároku 1 až 17, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený bělicí prekurzorový prostředek je aglomerát, který je dále vázán s pojivem.
19. Detergentový prostředek podle nároku 18, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený bělicí prekurzorový aglomerát je dále opatřen povlakovým materiálem.
20. Detergentový prostředek podle nároku 19, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený povlakový materiál je vybrán ze souboru, který zahrnuje polyakrylovou kyselinu, acetát celulózy, kopolymerní polykarboxylovou kyselinu a monomerní alifatickou

kyselinu a jejich směsi.

21. Detergentový prostředek podle kteréhokoliv nároku 1 až 20, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený zdroj aktivního kyslíku je peroxid vodíku, výhodně anorganický perhydrátový bělicí prostředek.
22. Detergentový přípravek podle nároku 21, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený perhydrátový bělicí prostředek je perboritan sodný nebo peruhličitan sodný.
23. Detergentový prostředek podle kteréhokoliv nároku 1 až 22, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje povrchově aktivní látku a dále maskovací činidlo iontu těžkého kovu, které je vybráno ze souboru, který zahrnuje organické fosfáty, nitrilotrioctovou kyselinu a polyaminokarboxylové kyseliny.
24. Detergentový prostředek podle nároku 23, v y z n a č u j í c í s e t í m, uvedené maskovací činidlo iontu těžkého kovu je ethylendiamindisukcinát (EDDS).
25. Detergentový prostředek podle kteréhokoliv nároku 23 nebo 24, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedené maskovací činidlo iontu těžkého kovu je přítomné v prostředku jako separátní prostředek od uvedeného prostředku bělicí peroxykyseliny.
26. Způsob přípravy detergentového prostředku jak je definován v kterémkoliv nároku 1 až 25, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje následující kroky:
 - a) přípravu aglomerátu prekursoru bělicí peroxykyseliny smícháním sloučeniny prekursoru bělicí

organické peroxykyseliny se zachycovačem peroxidu vodíku
a přidání pojiva,

b) zpracování uvedených aglomerátů s povlakovým
materiálem,

c) sušení povlečených aglomerátů a

d) zavedení uvedených suchých aglomerátů do detergentního
přípravku obsahujícího zdroj peroxidových sloučenin.