

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

3342-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLUVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **16. 04. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **16.04.96,
16.04.96, 26.11.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/015521, 96/015523,
96/031845**

(33) Země priority: **US, US, US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17. 03. 99**
(Věstník č. 3/99)

(86) PCT číslo: **PCT/US97/06472**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/39088**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 11 D 1/14
C 07 C 305/06

(71) Přihlášovatel:

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

(72) Původce:

Conner Daniel Stedman, Cincinnati, OH, US;
Cripe Thomas Anthony, Loveland, OH, US;
Vinson Phillip Kyle, Fairfield, OH, US;
Willman Kenneth William, Fairfield, OH, US;
Burckett-St. Laurent James Charles T. R.,
Cincinnati, OH, US;
Dupont Jeffrey Scott, Fairfield, OH, US;

(74) Zástupce:

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

(54) Název přihlášky vynálezu:

Primární alkylsulfáty s rozvětvením
uprostřed řetězce jako povrchově aktivní
látky

(57) Anotace:

Primární alkylsulfátové povrchově aktivní látky s rozvětvením uprostřed řetězce jsou užitečné jako prací a čistící prostředky, zejména při aplikacích při nízké teplotě. Používají se samotné nebo formulované s ostatními povrchově aktivními látkami pro účely modifikace čistících vlastností při nízké teplotě čistících formulací. Předkládané řešení se dále týká nových primárních alkylsulfátových povrchově aktivních látek vhodných pro použití v povrchově aktivních směsích.

CZ 3342-98 A3

Primární alkylsulfáty s rozvětvením uprostřed řetězce jako povrchově aktivní látky

Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká primárních alkylsulfátových povrchově aktivních látek s rozvětvením uprostřed řetězce, které jsou užitečné jako prací a čistící prostředky, zejména granulovaných a kapalných detergentních prostředků. Tyto povrchově aktivní látky jsou rovněž vhodné pro formulaci s ostatními povrchově aktivními látkami pro přípravu zlepšených povrchově aktivních systémů, zejména pro použití v detergentních prostředcích, které se používají při praní, včetně podmínek při nízké teplotě vody. Předkládaný vynález se také týká nových primárních alkylsulfátových povrchově aktivních látek s rozvětvením uprostřed řetězce, které jsou vhodné pro použití ve směsích povrchově aktivních látek.

Dosavadní stav techniky

Konvenční deterzivní povrchově aktivní látky obsahují molekuly, které mají hydrofilní skupinu a oleofilní substituent (hydrofobní skupinu). Takové povrchově aktivní látky typicky obsahují hydrofilní skupiny, jako je karboxylát, sulfát, sulfonát, aminoxid, polyoxyethylen apod., připojené k alkylovému, alkenylovému nebo alkarylovému hydrofobu, obvykle obsahující 10 až 20 atomů uhlíku. Výrobce takových povrchově aktivních látek musí mít přístup ke zdroji hydrofobních skupin, ke kterým může být žádaný hydrofil vázán chemickými způsoby. Nejnovější zdroje hydrofobních skupin zahrnují přírodní tuky a oleje, které byly přeměňovány na mýdla (t.j. karboxylátový hydrofil) zmýdelněním bází. Kokosový olej a palmový olej jsou dosud používány k přípravě mýdla a rovněž k přípravě alkylsulfátových ("AS") povrchově aktivních látek. Ostatní hydrofoby jsou dostupné

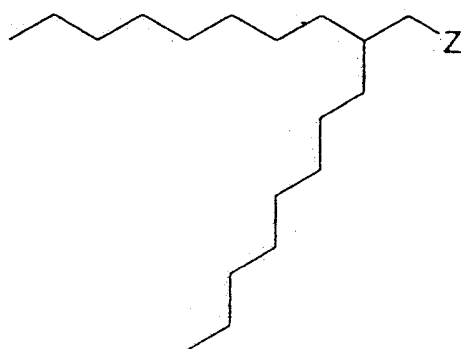
z petrochemických surovin, zahrnující alkylovaný benzen, který se použije k přípravě alkyl benzensulfonátových povrchově aktivních látek ("LAS").

Literatura uvádí, že určité rozvětvené hydrofoby se mohou výhodně použít k přípravě alkylsulfátových deterzivních povrchově aktivních látek, viz například U.S. 3 480 556, de Witt a kol., 25. listopadu 1969. Nicméně bylo stanoveno, že beta-rozvětvené povrchově aktivní látky, popsané v U.S. patentu 3 480 556 jsou horší s ohledem na některé parametry rozpustnosti, jak vyplývá z jejich Krafftovy teploty. Dále bylo stanoveno, že povrchově aktivní látky, které mají rozvětvení vzhledem ke středu uhlíkového řetězce hydrofobu mají mnohem nižší Krafftovu teplotu. Viz: "The Aqueous Phase Behaviour of Surfactants". R.G. Laughlin, Academic Press, N.Y. (1994), str. 347. Nyní bylo stanoveno, že takové povrchově aktivní látky jsou zvláště výhodné při podmínkách praní za studena nebo ve studené vodě (20 °C až 5 °C).

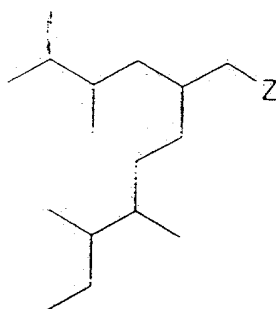
Obecně jsou alkylsulfáty velmi dobře známy odborníkům v oboru deterzivních povrchově aktivních látek. Alkylsulfáty byly vyvinuty jako funkční zlepšení tradičních povrchově aktivních látek a bylo nalezeno, že vykazují zlepšené rozpouštěcí a povrchově aktivní vlastnosti. Lineární alkylsulfáty jsou nejobvykleji používané alkylsulfátové povrchově aktivní látky a jsou snadno získatelné. Například lineární alkylsulfáty s dlouhým řetězcem, jako jsou alkylsulfáty na bázi loje se používají v pracích detergentech. Nicméně mají podstatné omezení s ohledem na čistící vlastnosti, zejména při nízkých pracích teplotách.

Rovněž, jak bylo uvedeno shora, 2-alkyl nebo "beta" rozvětvené alkylsulfáty jsou známé. Vedle U.S. patentu 3 480 556, uvedeném shora, mnohem pozdější EP 439 316, publikovaný 31. července 1991 a EP 684 300, publikovaný 29. listopadu 1995, popisují takové beta-rozvětvené alkylsulfáty. Ostatní později publikované práce v oboru rozvětvených alkylsulfátů zahrnují R. Varadaraj a kol, J. Phys. Chem., díl 95 (1991),

str. 1671-1676, který popisuje povrchové napětí různých "lineárních Guerbetových" a "rozvětvených Guerbetových" tříd povrchově aktivních látek, včetně alkylsulfátů. "Lineární Guerbetovy" typy jsou v podstatě "Y tvarované" s 2-polohou rozvětvení, která je s dlouhým řetězcem:



kde Z je například OSO_3Na . "Rozvětvené Guerbetovy" typy jsou podobně rozvětvené ve 2-poloze, ale mají další rozvětvenou substituci



kde Z je například OSO_3Na . Viz také Varadaraj a kol., J. Colloid and Interface Sci., díl 140, (1990), str. 31-34, vztahené ke pěnicím datům pro povrchově aktivní látky, které zahrnují C12 a C13 alkylsulfáty obsahující 3 a 4 methylové rozvětvení (viz zejména str. 32).

Známé alkylsulfáty také zahrnují:

1. Primární alkylsulfáty odvozené od alkoholů připravených Oxo reakcí na propylenových nebo n-butylenových oligomerech, například jak je popsáno v U.S. patentu 5 245 072, Mobil Corp.
2. Primární alkylsulfáty odvozené od olej obsahujících lipidů, například tak zvaného "isostearylového typu", viz EP

08.01.99

401 462 A, Henkel, publikovaný 12. prosince 1990, kde jsou popsány určité isostearylové alkoholy a ethoxylované isostearylalkoholy a jejich sulfatace za účelem získání odpovídajících alkylsulfátů, jako je isostearylsulfát sodný.

3. Primární alkylsulfáty, například tak zvané "tridecyllové" typy odvozené od oligomerizování propylenu s kyselým katalyzátorem a následované Oxo reakcí.

4. Primární alkylsulfáty odvozené od alkoholů připravených procesem "Neodol" nebo "Dobanol"; jedná se o Oxo produkty lineárních vnitřních olefinů nebo o Oxo produkty lineárních alfa-olefinů. Olefiny jsou odvozeny ethylenovou oligomerizací za vzniku alfa-olefinů, které se použijí přímo nebo jsou izomerizovány na vnitřní olefiny a metathesizovány za vzniku vnitřních olefinů různé délky řetězce.

5. Primární alkylsulfáty odvozené od použití "Neodol" nebo "Dobanol" typu katalyzátorů na vnitřních olefinech odvozených ze surovin, které se liší od normálně používaných k přípravě "Neodol" nebo "Dobanol" alkoholů, kde vnitřní olefiny jsou odvozeny z dehydrogenace parafinů z ropy.

6. Primární alkylsulfáty odvozené od konvenčních (například za vysokého tlaku kobaltem katalyzovaných) Oxo reakcí na vnitřních olefinech, kde vnitřní olefiny jsou odvozeny od dehydrogenace parafinů z ropy.

7. Primární alkylsulfáty odvozené od konvenčních (například za vysokého tlaku kobaltem katalyzovaných) Oxo reakcí na alfa-olefinech.

8. Primární alkylsulfáty odvozené od přírodních lineárních mastných alkoholů jako jsou ty, které jsou komerčně dostupné od Procter and Gamble Co.

9. Primární alkylsulfáty odvozené od Zieglerových alkoholů, jako jsou ty, které jsou komerčně dostupné od Albermarle.

10. Primární alkylsulfáty dostupné z reakce normálních alkoholů s Guerbetovým katalyzátorem (funkce tohoto velmi dobře známého katalyzátoru spočívá v dehydrogenaci dvou molů normálního katalyzátoru na odpovídající aldehyd, jeho kondenzací v aldolové kondenzaci, a dehydratace produktu,

kterým je alfa, beta- nenasycený aldehyd, který se potom hydrogenuje na 2-alkyl rozvětvený alkohol, vše v jednom reakčním stupni).

11. Primární alkylsulfáty odvozené od dimerizace isobutylenu za vzniku 2,4,4'-trimethyl-1-pentenu, který se převádí Oxo reakcí na aldehyd, aldolovou dimerizací, dehydratací a redukcí se získají alkoholy.

12. Sekundární alkylsulfáty odvozené od adice kyseliny sírové na alfa- nebo vnitřní olefiny.

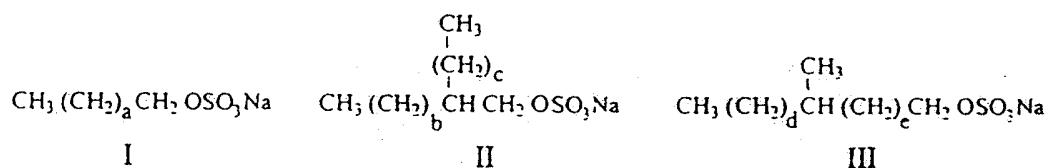
13. Primární alkylsulfáty odvozené od oxidace parafinů stupni (a) oxidace parafinu za vzniku mastné karboxylové kyseliny a (b) redukce karboxylové kyseliny na odpovídající primární alkohol.

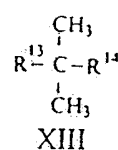
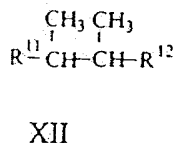
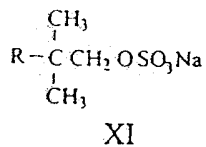
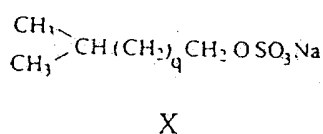
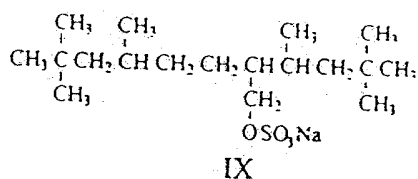
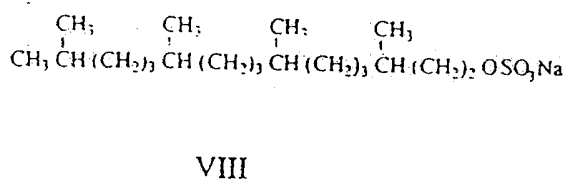
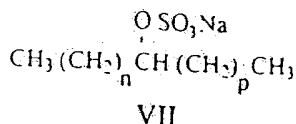
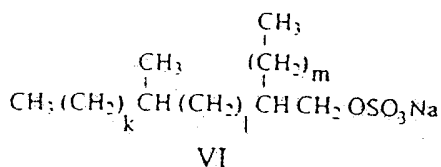
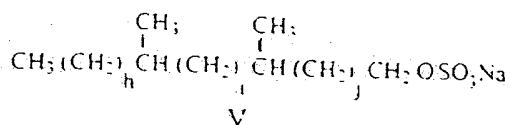
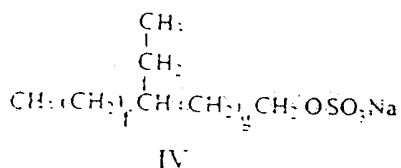
14. Sekundární alkylsulfáty odvozené od přímé oxidace parafinů za vzniku sekundárních alkoholů.

15. Primární nebo sekundární alkylsulfáty odvozené od různých plastifikátorových alkoholů, typicky Oxo reakcí na olefinu, aldolovou kondenzací, dehydratací a hydrogenací (příklady vhodných Oxo katalyzátorů zahrnují konvenční Co nebo později Rh katalyzátory), a

16. Primární nebo sekundární alkylsulfáty jiné než lineárního primárního typu, například fytol, farnesol, izolované z přírodních produktů.

Vedle těchto známých alkylsulfátů existuje rozsáhlá skupina ostatních možných alkylsulfátových sloučenin a jejich směsí, jejichž fyzikální vlastnosti mohou nebo nemusí je činit užitečnými jako prací detergentní povrchově aktivní látky. I až XI zobrazuje právě některé z možných variací (sole jsou zobrazeny pouze jako obecné sodné soli).





Tyto struktury jsou rovněž užitečné k ilustraci terminologie v tomto oboru: tak I je "lineární" alkylsulfát. I je také "primární" alkylsulfát na rozdíl od VII který je "sekundární" alkylsulfát. II je také "primární" alkylsulfát ale je "rozvětvený". Rozvětvení je pouze ve "2-poloze" jako v tak zvaných "lineárních Guerbetových" alkylsulfátech; počítání atomů uhlíku začíná na C1, což je atom uhlíku, který je kovalentně vázán k sulfátové části. III může být použit k reprezentaci jakékoliv řady rozvětvených alkylsulfátů, které, když e je celé číslo mající hodnotu 1 nebo větší mají pouze větvení nikoliv v pozici 2. Podle konvenční znalosti, alespoň pro lineární povrchově aktivní sloučeniny, uhlovodíková část má mít alespoň 12 atomů uhlíku, výhodně více, aby se získala dobrá prací schopnost. Indexy a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, l, m, n, o, p, q mohou být v principu zvoleny tak, aby splňovaly tuto potřebu.

Sloučenina VIII je alkylsulfát odvozený od přírodního rozvětveného alkoholu, fytolu. Sloučenina IX je vysoce rozvětvený alkylsulfát, který může být například připraven sulfatací alkoholu odvozeného od dimerizace isobutylenu a provedením Oxo reakce na produkt. Sloučenina X, když $q = 14$ je isostearylalkylsulfát; další tak zvaný "isostearyl" alkylsulfát má obecnou strukturu III - tyto sloučeniny se mohou připravit sulfatací alkoholu odvozeného od monomerního vedlejšího produktu dimerizace kyseliny olejové mající 18 atomů uhlíku, t.j. $d + e = 14$ v III. Sloučenina XI je "neo" alkylsulfát. XII a XIII jsou podstruktury zobrazující "vicinální" XII a "geminální" respektive "gem" XIII dimethyl rozvětvení. Takové podstruktury se mohou v principu vyskytovat v alkylsulfátech a ostatních povrchově aktivních látkách. Konvenční alkylsulfáty mohou být navíc nasycené nebo nenasycené. Oleylsulfát sodný je například nenasycený alkylsulfát. Nenasycené alkylsulfáty, jako je oleylsulfát mohou být relativně drahé a/nebo relativně nekompatibilní s detergentními formulacemi, zejména těmi, které obsahují bělicí prostředek.

Vedle shora uvedených strukturních variací, směsi komplexních vysoce rozvětvených primárních alkylsulfátů majících kvarterní atom uhlíku v hydrofobu se mohou připravit sulfatací Oxo alkoholu připraveném kyselé katalyzovanou reakcí; kromě toho stereoisomerismus, možný u mnoha rozvětvených alkylsulfátů dále násobí řadu druhů; a komerční alkylsulfáty mohou obsahovat nečistoty, zahrnující odpovídající alkoholy, anorganické soli, jako je síran sodný, uhlovodíky a cyklické vedlejší produkty.

Jeden ze známých materiálů je isostearylsulfát sodný, což je směs methyl a/nebo ethyl řetězců distribuovaných podél jinak lineárního alkylového řetězce, přičemž celkový počet atomů uhlíku v molekule je přibližně 18. Tato isostearylová "směs" se připraví v nízkém výtěžku z přírodních surovin (například olej z loje, soja, atd.) postupem, při kterém dochází k rozvětřování nekontrolovaným způsobem a které se

liší v závislosti na použité výchozí surovině. EP 401 462, Henkel, publikovaný 12. prosince 1990, popisuje určité isostearylalkoholy a ethoxylované isostearylalkoholy a jejich sulfataci za vzniku odpovídajících alkylsulfátů, jako je "isostearylsulfát sodný" (CAS 34481-82-8, někdy označovaný jako "isooktadecylsulfát sodný").

Dále, ačkoliv R.C. Laughlin v "The Aqueous Phase Behaviour of Surfactants", Academic Press, N.Y. (1994) str. 347 popisuje pozorování, že se posuvem alkylového rozvětvení z 2-alkyl polohy směrem ke středu alkylového hydrofobu vede ke snížení Krafftovy teploty (pro 15% roztok); tato pozorování neříkají nic o vhodnosti těchto sloučenin nebo jejich využití v detergentních prostředcích. Ve skutečnosti jak komerční praxe, tak publikovaná literatura jsou neurčité o vhodnosti rozvětvení v oblasti uprostřed řetězce. Toto zahrnují shora uvedené patentové publikace popisující beta rozvětvené alkylsulfáty, jako vhodné rozvětvení a rovněž Finger a kol., "Detergent alcohols - the effect of alcohol structure and molecular weight on surfactant properties", J. Amer. Oil Chemists' Society, díl 44, str. 525 (1967) nebo Technical Bulletin, Shell Chemical Co., SC: 364-80. Tyto odkazy uvádí s ohledem na škodlivé strukturní změny v alkoholových sulfátech, že "posun CH_3 skupiny má malý efekt". Data uvedená v tabulce ukazují snížení prací schopnosti u bavlny o 29 % a snížení napěnění o 77 % s ohledem na nerozvětvený primární alkoholsulfát délky řetězce C13. Navíc JP 721232 popisuje snížení prací schopnosti negativně při nahrazení C11 lineárního primárního alkylsulfátu rozvětveným primárním alkylsulfátem o nesespecifickém rozvětvení.

Dále, K.R. Wormuth a S. Zushma, Langmuir, díl 7, (1991), str. 2048-2053 popisují technické studie řady rozvětvených alkylsulfátů, zejména "rozvětveného Guerbetova" typu, odvozených od vysoce rozvětvených "Exxal" alkoholů vyráběných Exxon. Fázové studie stanovují lipofilní hodnocení následovně: vysoce rozvětvené = "double tail" > methyl

rozvětvené > lineární. Rozvětvené povrchově aktivní látky jsou schopné mísit olej s vodou méně účinně než lineární povrchově aktivní látky. Účinnost hodnocení je lineární > "double tail" >> methyl rozvětvené = vysoce rozvětvené. Z těchto výsledků není zcela evidentní, kterým směrem se má výzkum brát při zlepšení rozvětvených alkylsulfátů.

Tak kdybychom šli za jednoduché technické teorie jak dosáhnout převahu v čištění jedné povrchově aktivní sloučeniny nad druhou, výzkumník a výrobce povrchově aktivních látek pro prací detergenty musí zvažovat řadu různých možností s omezenými (někdy nekonzistentními) informacemi a potom se snažit navrhnout zlepšení pro jednu nebo více skupin kritérií, zahrnující účinnost v přítomnosti komplexních směsí povrchově aktivních látek, trendy ve snižování prací teploty, změny ve formulacích, zahrnutá plniva, enzymy a bělicí prostředky, různé změny ve zkušenostech a praktikách uživatele, a potřebu biodegradability. V kontextu předchozích poznámek, vývoj zlepšených povrchově aktivních látek pro použití v pracích detergentech a čistících produktech je stálou výzvou. Předkládaný vynález se týká zlepšení v takových alkylsulfátových povrchově aktivních látkách.

Jak bude zřejmé z objevů uvedených dále, nyní bylo neočekávaně zjištěno, že určité alkylsulfátové prostředky s relativně dlouhým řetězcem, obsahující rozvětvení uprostřed řetězce jsou výhodné pro použití v čistících produktech, zejména pracích prostředcích používaných za studena nebo při podmínkách praní studenou vodou (například 20 °C až 5 °C). Výhodné jsou kombinace dvou nebo více těchto primárních alkylsulfátových povrchově aktivních látek s rozvětvením uprostřed řetězce, které dodávají povrchově aktivní směsi vyšší prací schopnost a lepší rozpustnost při nízké teplotě vody než jakékoliv jednoduché rozvětvené alkylsulfáty. Tyto směsi zahrnují rozvětvení uprostřed řetězce, které je žádoucí pro použití v povrchově aktivních prostředcích podle předkládaného vynálezu nebo povrchově aktivní směsi zde

popisované mohou být formulovány smícháním žádaného množství individuálních povrchově aktivních látek s rozvětvením uprostřed řetězce. Takovéto lepší směsi nejsou omezeny v kombinaci s jinými povrchově aktivními látkami s rozvětvením uprostřed řetězce, ale (výhodně) se mohou kombinovat s jednou nebo více tradičních povrchově aktivních látek (například primární alkylsulfáty; lineární alkylbenzensulfonáty; lineární alkyl ethoxylované sulfáty; neiontové povrchově aktivní látky atd.) aby zlepšily povrchově aktivní systémy.

Tyto povrchově aktivní látky s rozvětvením uprostřed řetězce lze získat v relativně vysoké čistotě při efektivních nákladech pro výrobce. Vhodné směsi mohou být získány z postupů, které využívají zdroje na bázi fosilních paliv (termín "odvozené od fosilních paliv" se zde používá k odlišení povrchově aktivních látek na bázi uhlí, přírodního plynu, ropného oleje nebo jiných "syntetických" povrchově aktivních látek od těch, které jsou založeny na živoucích přírodních zdrojích, jako je domácí zvířectvo nebo rostliny, jako kokosové palmy).

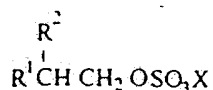
Jeden takový postup je navržen k přípravě rozvětvených reakčních produktů, které jsou primárně (85 % nebo výše) alfa-olefiny a které jsou potom převedeny na hydrofoby v následné Oxo-reakci. Takové rozvětvené alfa-olefiny obsahují od 11 do 18 (průměr) celkových atomů uhlíku a zahrnují lineární řetězec, mající průměrnou délku 10 až 18. Rozvětvení je především monomethyl, ale může se vyskytovat i rozvětvení dimethyl a ethyl. Výhodně takový postup vede k málo (1 % nebo méně) geminálního rozvětvení, t.j. málo, pokud vůbec, "kvartérní" uhlíkové substituce. Dále dochází k výskytu mála (méně než 20 %) vicinálního rozvětvení. Ovšem některé (cca 20 %) celkových výchozích použitých surovin použitých v následném Oxo-procesu může zůstat nerozvětveno. Typicky a výhodně z hlediska čistícího výsledku a biodegradability, tímto postupem se získají alfa-olefiny s: průměrným počtem rozvětvení (na bázi nejdelšího řetězce) v rozsahu 0,4 až 2,5;

rozvětvený materiál neobsahuje v podstatě žádné rozvětvení na uhlicích 1, 2 nebo na terminálním (omega) atomu uhlíku nejdelšího řetězce rozvětveného materiálu.

Po vytvoření a čištění alfa olefinů s rozvětveným řetězcem je surovina podrobena Oxo karbonylačnímu postupu. V tomto Oxo kroku se použije katalyzátor (například konvenční karbonyl kobaltu), který nemění původní polohu dvojné vazby. To zabraňuje tvorbě vinylidenových meziproductů (které nakonec poskytují méně výhodné povrchově aktivní látky) a umožňuje karbonylaci vést na atomech uhlíku #1 a #2.

Dalším předmětem předkládaného vynálezu je příprava primárních alkylsulfátových povrchově aktivních látek s rozvětvením uprostřed řetězce s více než 14,5 atomy uhlíku, které jsou užitečné v čistících prostředcích. Je také dalším předmětem předkládaného vynálezu příprava směsí primárních alkylových povrchově aktivních látek s rozvětvením uprostřed řetězce, které jsou formulovatelné s ostatními povrchově aktivními látkami k přípravě čistících prostředků které mají jednu nebo více výhod, zahrnující větší prací schopnost při nízkých použitých teplotách, zvýšenou odolnost vůči tvrdosti vody, větší účinnost v povrchově aktivních systémech, zlepšené odstraňování mastné nebo tělesné špíny z tkanin, zlepšenou kompatibilitu s detergentními enzymy a pod.

U.S. 3 480 556, de Witt a kol., 25. listopadu 1969, EP 439 316, publikovaný Lever-em 31. července 1991 a EP 684 300, publikovaný Lever-em 29. listopadu 1995, popisují beta-rozvětvené alkylsulfáty. EP 439 316 popisuje určité prací detergenty obsahující specifický komerční C14/C15 rozvětvený primární alkylsulfát, zejména LIAL 145 sulfát. Má se za to, že má 61 % rozvětvení ve 2-poloze; 30 % tohoto rozvětvení tvoří rozvětvení s uhlovodíkovým řetězcem majícím čtyři nebo více atomů uhlíku. U.S. 3 480 566 popisuje směs tvořící 10 až 90 dílů primárního alkylsulfátu s přímým řetězcem a 10 až 90 dílů beta rozvětveného (rozvětvená 2-poloha) primárního alkoholsulfátu obecného vzorce:



kde celkový počet atomů uhlíku je v rozsahu 12 až 20 a R^1 znamená alkylový zbytek s přímým řetězcem obsahující 9 až 17 atomů uhlíku a R^2 alkylový zbytek s přímým řetězcem obsahující 1 až 9 atomů uhlíku (67 % 2-methyl a 33 % 2-ethyl rozvětvení je uváděno).

Jak je uvedeno shora, R.C. Laughlin v "The Aqueous Phase Behavior of Surfactants", Academic Press, N.Y. (1994) str. 347 popisuje, že s postupujícím rozvětvením od 2-alkyl polohy vůči středu alkylového hydrofobu dochází ke snížení Krafftovy teploty. Viz také Finger a kol., "Detergent alcohols - the effect of alcohol structure and molecular weight on surfactant properties", J. Amer. Oil Chemists' Society, díl 44, str. 525 (1967) a Technical Bulletin, Shell Chemical Co., SC: 364-80.

EP 342 917 A, Unilever, publikovaný 23. listopadu 1989 popisuje prací detergenty obsahující povrchově aktivní systém, ve kterém je hlavní aniontová povrchově aktivní látka alkylsulfát mající "široký rozsah" délky alkylových řetězců (experimentální výsledky ukazují, že zahrnují směs povrchově aktivních látek kokosové a tallové délky řetězce).

U.S patent 4 102 823 a GB 1 399 966 popisují jiné prací prostředky obsahující konvenční alkylsulfáty.

G.B patent 1 299 966, Matheson a kol., publikovaný 2. července 1975, popisuje detergentní prostředky, ve kterých povrchově aktivní systém zahrnuje směs alkylsulfátu sodného na bázi loje a neiontové povrchově aktivní látky.

Metyl- substituované sulfáty zahrnují známé "isostearyl" sulfáty; tyto sulfáty jsou typicky směsí isomerních sulfátů majících celkem 18 atomů uhlíku. Například EP 401 462 A, Henkel, publikovaný 12. prosince 1990, popisuje určité isostearylalkoholy a ethoxylované isostearylalkoholy a jejich sulfataci k přípravě odpovídajících alkylsulfátů, jako je isostearylsulfát sodný. Viz také K.R. Wormuth a S. Zushma,

Langmuir, díl 7, (1991), str. 2048-2053 (technické studie o řadě rozvětvených alkylsulfátů, zejména "rozvětveného Guerbet" typu); R. Varadaraj a kol., J. Phys. Chem., díl 95 (1991), str. 1671-1676 (kde je popsáno povrchové napětí řady "lineárních Guerbet" a "rozvětvených Guerbet" povrchově aktivních látek zahrnujících alkylsulfáty); Varadaraj a kol., J. Colloid and Interface Sci., díl 140, (1990), str. 31-34 (týkající se zpěňovacích dat pro povrchově aktivní látky, které zahrnují C12 a C13 alkylsulfáty obsahujících 3 respektive 4 methylové rozvětvení); a Varadaraj a kol., Langmuir, díl 6 (1990), str. 1376-1378 (kde je popsána mikropolarita vodných micelárních roztoků povrchově aktivních látek, zahrnujících rozvětvené alkylsulfáty).

"Lineární Guerbet" alkoholy jsou dostupné od firmy Henkel, například EUTANOL G-16.

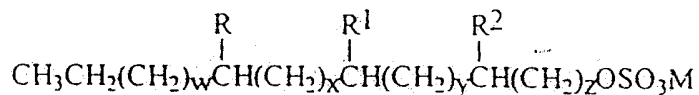
Primární alkylsulfáty odvozené od alkoholů připravených Oxo reakcí na propylenových nebo n-butylenových oligomerech jsou popsány v U.S. patentu 5 245 072, Mobil Corp. Viz také: U.S. patent 5 284 989, Mobil Oil Corp. (způsob přípravy v podstatě lineárních uhlovodíků oligomerací nižšího olefinu při zvýšené teplotě se zeolitem na bázi kyseliny křemičité) a U.S. patenty 5 026 933 a 4 870 038, oba Mobil Oil Corp. (postup přípravy v podstatě lineárních uhlovodíků oligomerací nižšího olefinu při zvýšené teplotě se zeolitem kyseliny křemičité ZSM-23).

Viz také: Surfactant Science Series, Marcel Dekker, N.Y. (různé monografie zahrnují ty, jež jsou uvedeny v "Anionic Surfactants" a "Surfactant Biodegradation", posledně jmenovaný autora R.D. Swisher-a, 2. vydání, publikováno 1987 jako díl 18; viz zejména str. 20-24 "Hydrophobic groups and their sources"; str. 28-29 "Alcohols", str. 34-35, "Primary Alkyl Sulfates" a str. 35-36 "Secondary Alkyl Sulfates"); a literatura o "vyšších" nebo "detergentních" alkoholech, ze kterých se alkylsulfáty typicky připravují, zahrnující: CEH Marketing Research report "Detergent Alcohols", R.F. Modler a kol., Chemical Economics Handbook, 1993, 609,5000 - 609,5002;

Kirk Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 4. vydání, Wiley, N.Y., "Alcohols, Higher Aliphatic", díl 1, str. 865-913 a odkazy zde uvedené.

Podstata vynálezu

Předkládaný vynález se týká povrchově aktivních prostředků obsahujících od 0,001 % do 100 % dvou nebo více primárních alkylsulfátů s rozvětvením uprostřed řetězce obecného vzorce:

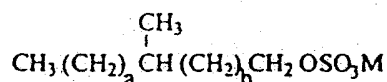


kde celkový počet atomů uhlíku v rozvětvené primární alkylové části tohoto vzorce (včetně rozvětvení R, R¹ a R²) je od 14 do 20 a kde dále pro tuto povrchově aktivní směs je průměrný počet atomů uhlíku v rozvětvených primárních alkylových částech majících shora uvedený vzorec v rozsahu větší než 14,5 až 17,5 (výhodně od 15 do 17); R, R¹, R² jsou nezávisle vybrány ze souboru který zahrnuje vodík a C₁₋₃ alkyl (výhodně methyl), s tím, že všechny R, R¹ a R² nejsou vodík a když z je 1, alespoň R nebo R¹ není vodík; M je jeden nebo více kationtů; w je číslo od 0 do 13; x je číslo od 0 do 13; y je číslo od 0 do 13; z je číslo alespoň 1; w + x + y + z je od 8 do 14. Výhodně má méně než 80 % alkylsulfátů celkem 18 atomů uhlíku v alkylovém řetězci

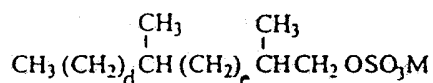
Předkládaný vynález se dále týká detergentního prostředku, který se výhodně používá pro praní látek, zahrnující:

(a) od 0,001 % do 99 % jednoho nebo více primárních alkylsulfátových povrchově aktivních látek s rozvětvením uprostřed řetězce, kde uvedená směs obsahuje alespoň 5 % hmotnostních dvou nebo více alkylsulfátů s rozvětvením uprostřed řetězce, majících vzorec

(I)



(II)



nebo jejich směs; kde M znamená jeden nebo více kationtů; a, b, d, a e jsou celá čísla, a + b je od 10 do 16, d + e je od 8 do 14 a kde dále

když a + b = 10, a je celé číslo od 2 do 9 a b je celé číslo od 1 do 8;

když a + b = 11, a je celé číslo od 2 do 10 a b je celé číslo od 1 do 9;

když a + b = 12, a je celé číslo od 2 do 11 a b je celé číslo od 1 do 10;

když a + b = 13, a je celé číslo od 2 do 12 a b je celé číslo od 1 do 11;

když a + b = 14, a je celé číslo od 2 do 13 a b je celé číslo od 1 do 12;

když a + b = 15, a je celé číslo od 2 do 14 a b je celé číslo od 1 do 13;

když a + b = 16, a je celé číslo od 2 do 15 a b je celé číslo od 1 do 14;

když d + e = 8, d je celé číslo od 2 do 7 a e je celé číslo od 1 do 6;

když d + e = 9, d je celé číslo od 2 do 8 a e je celé číslo od 1 do 7;

když d + e = 10, d je celé číslo od 2 do 9 a e je celé číslo od 1 do 8;

když d + e = 11, d je celé číslo od 2 do 10 a e je celé číslo od 1 do 9;

když d + e = 12, d je celé číslo od 2 do 11 a e je celé číslo od 1 do 10;

když d + e = 13, d je celé číslo od 2 do 12 a e je celé číslo od 1 do 11;

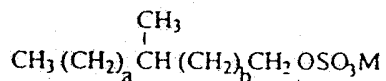
když d + e = 14, d je celé číslo od 2 do 13 a e je celé číslo

od 1 do 12;

kde pro tuto povrchově aktivní směs je průměrný počet atomů uhlíku v rozvětvených primárních alkylových částech majících shora uvedený vzorec v rozsahu větším než 14,5 až 17,5; a

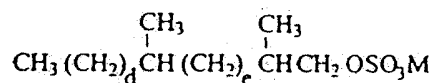
(b) od 1 % do 99, 999 % hmotnostních jedné nebo více detergentních doplňkových složek.

Předmětem předkládaného vynálezu jsou dále nové primární alkylové povrchově aktivní látky s rozvětvením uprostřed řetězce pro použití v povrchově aktivních směsích zde uvedených. Vynález se výhodně týká nových alkylsulfátových sloučenin vzorce:



kde: a a b jsou celá čísla a a + b je 12 nebo 13, a je celé číslo od 2 do 11, b je celé číslo od 1 do 10 a M je vybráno ze souboru, který zahrnuje sodík, draslík, amonium a substituované amonium. Výhodné provedení těchto sloučenin zahrnuje alkylsulfátové povrchově aktivní látky uvedeného vzorce, kde M je vybráno ze souboru, který zahrnuje sodík, draslík a amonium.

Rovněž jsou výhodně alkylsulfátové sloučeniny vzorce



kde

d a e jsou celá čísla a d + e je 10 nebo 11; a kde dále když d + e = 10, d je celé číslo od 2 do 9 a e je celé číslo od 1 do 8;

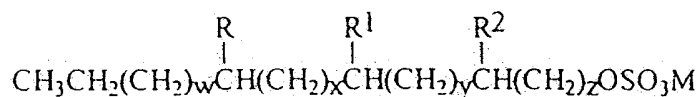
když d + e = 11, d je celé číslo od 2 do 10 a e je celé číslo od 1 do 9;

a M je vybráno ze souboru, který zahrnuje sodík, draslík, amonium a substituované amonium, výhodněji sodík, draslík a

amonium, nejvýhodněji sodík.

Všechna procenta, poměry a proporce, pokud není uvedeno jinak jsou hmotnostní. Všechny teploty, pokud není uvedeno jinak jsou uvedeny ve stupních Celsia (°C). Všechny dokumenty citované v relevantní části jsou zde uváděny jako odkaz.

Předkládaný vynález se týká směsí povrchově aktivních látek, obsahující alkylsulfátové povrchově aktivní látky. Rozvětvené povrchově aktivní prostředky zahrnují jeden nebo více primárních alkylsulfátových povrchově aktivních látek s rozvětvením uprostřed řetězce mající vzorec



Povrchově aktivní směsi podle vynálezu zahrnují molekuly které mají primární alkylsulfátovou vazbu v hlavním řetězci (tj. nejdelší lineární uhlíkový řetězec který obsahuje sulfátovaný atom uhlíku). Tyto alkylové řetězce obsahují 12 až 19 atomů uhlíku; a dále molekuly obsahují rozvětvené primární alkylové části mající alespoň 14, nikoliv však více než 20, atomů uhlíku; dále, molekuly obsahují rozvětvenou primární alkylovou část mající alespoň 14, nikoliv však více než 20 atomů uhlíku. Dále, povrchově aktivní směs má v průměru celkový počet atomů uhlíku v rozvětvených primárních alkylových částech v rozsahu větším než 14,5 až 17,5. Tak směs podle vynálezu obsahuje alespoň jednu rozvětvenou alkylsulfátovou sloučeninu která má nejdelší lineární uhlíkový řetězec který není menší než 12 atomů uhlíku a delší než 19 atomů uhlíku a celkový počet atomů uhlíku, včetně větvení musí být alespoň 14 a dále průměrný celkový počet atomů uhlíku pro rozvětvené primární alkylové řetězce je v rozsahu větším než 14,5 až 17,5.

Například, celkový počet atomů uhlíku v primární alkylsulfátové povrchově aktivní látce je 16 a má 13 atomů uhlíku v hlavním řetězci, pak musí mít jednu, dvě nebo tři

větvící jednotky (tj. R , R^1 a/nebo R^2), přičemž celkový počet atomů uhlíku v molekule je alespoň 16. V tomto případě je celkový počet atomů uhlíku dosažen například jednou propylovou větvící jednotkou nebo třemi methylovými větvícími jednotkami.

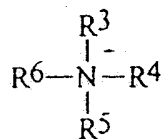
R , R^1 a R^2 jsou nezávisle vybrány ze souboru, který zahrnuje vodík a C_1 - C_3 alkyl (výhodně vodík nebo C_1 - C_2 alkyl, výhodněji vodík nebo methyl a nejvýhodněji methyl) s tím, že všechny R , R^1 a R^2 nejsou vodík. Dále, jestliže je z rovno 1, alespoň R nebo R^1 není vodík.

Ačkoliv pro účely předkládaného vynálezu povrchově aktivní prostředky shora uvedeného vzorce neobsahují molekuly, kde R , R^1 a R^2 jsou všechny vodík (tj. lineární nerozvětvené primární alkylsulfáty), je třeba uvést, že prostředky podle předkládaného vynálezu mohou obsahovat určité množství lineárního nerozvětveného primárního alkylsulfátu. Dále, tato lineární nerozvětvená primární alkylsulfátová povrchově aktivní látka může být přítomna jako výsledek postupu používaném pro přípravu směsi povrchově aktivní látky mající požadované primární alkylsulfáty s rozvětvením uprostřed řetězce podle vynálezu nebo může být při formulaci detergentních prostředků určité množství nerozvětveného primárního alkylsulfátu přimícháno do konečného produktu.

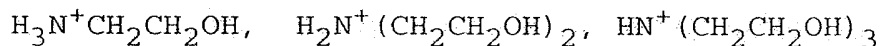
Dále je třeba uvést, že nesulfatované alkoholy s rozvětvením uprostřed řetězce mohou tvořit určité množství prostředků podle vynálezu. Takové materiály mohou být přítomné jako výsledek neúplné sulfatace alkoholu použité k přípravě alkylsulfátové povrchově aktivní látky nebo tyto alkoholy mohou být odděleně přidány k detergentním prostředkům podle vynálezu s alkylsulfátovou povrchově aktivní látkou s rozvětvením uprostřed řetězce podle vynálezu.

M je vodík nebo sůl tvořící kation v závislosti na použité syntéze. Příklad soli tvořící kation zahrnují lithium, sodík, draslík, vápník, hořčík, kvartérní alkylaminy

obecného vzorce



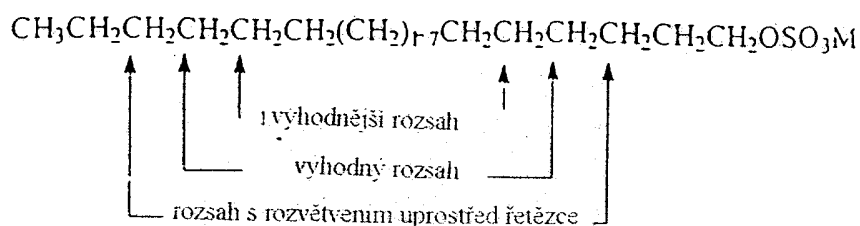
kde R^3 , R^4 , R^5 a R^6 znamenají nezávisle vodík, C_1 - C_{22} alkylen, C_4 - C_{22} rozvětvený alkylen, C_1 - C_6 alkanol, C_1 - C_{22} alkenylen, C_4 - C_{22} rozvětvený alkenylen a jejich směsi. Výhodné kationty jsou amonium (R^3 , R^4 , R^5 a R^6 znamenají vodík), sodík, draslík, mono-, di- nebo trialkylamonium a jejich směsi. Monoalkanolamoniové sloučeniny podle vynálezu mají R^3 rovno C_1 - C_6 alkanolu, R^4 , R^5 a R^6 rovno vodíku; dialkanolamoniové sloučeniny podle vynálezu mají R^3 a R^4 rovno C_1 - C_6 alkanolu, R^5 a R^6 mají rovno vodíku; trialkanolamoniové sloučeniny podle vynálezu mají R^3 , R^4 a R^5 rovno C_1 - C_6 alkanolu, R^6 mají rovno vodíku. Výhodné alkanolamoniové soli podle vynálezu jsou mono-, di- a trikvartérní amoniové sloučeniny, které mají vzorec:



Výhodně M znamená sodík, draslík a C_2 alkanolamoniové soli uvedené shora; nejvýhodnější je sodík.

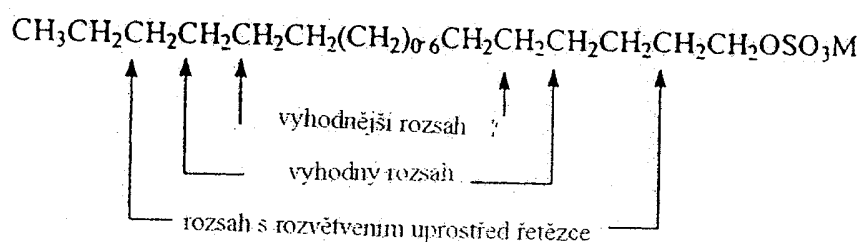
Dále, s ohledem na shora uvedený vzorec, w znamená celé číslo 0 až 13; x znamená celé číslo 0 až 13; y znamená celé číslo 0 až 13; z znamená celé číslo alespoň 1; a $w + x + y + z$ znamená celé číslo 8 až 14.

Určité body větvení (tj. umístění částí R , R^1 a/nebo R^2 podél řetězce ve shora uvedeném vzorci) jsou výhodné před jinými body větvení podél řetězce povrchově aktivní látky. Vzorec uvedený dále ilustruje rozsah rozvětvení uprostřed řetězce (tj. body kde dochází k rozvětvení), výhodný rozsah větvení uprostřed řetězce a výhodnější rozsah rozvětvení uprostřed řetězce pro monomethylsubstituované lineární alkylsulfáty podle předkládaného vynálezu.



Je třeba poznamenat, že pro monomethylsubstituované povrchově aktivní látky, tyto rozsahy vylučují dva koncové atomy uhlíku řetězce a dva atomy uhlíku vázané bezprostředně k sulfátové skupině. Pro směsi povrchově aktivních látek obsahující dvě nebo více R , R^1 nebo R^2 , které jsou jiné než vodík, alkylové větvení na 2. atomu uhlíku spadá rovněž do rozsahu předkládaného vynálezu. Povrchově aktivní látky mající řetězce delší než ethyl (tj. C_3 alkylové substituenty) na 2. atomu uhlíku jsou méně výhodné.

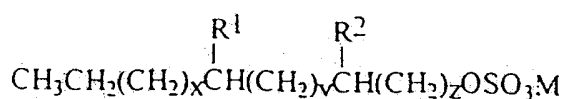
Vzorec uvedený dále ilustruje rozsah rozvětvení uprostřed řetězce, výhodný rozsah rozvětvení uprostřed řetězce a výhodnější rozsah rozvětvení uprostřed řetězce pro dimethylsubstituované lineární alkylsulfáty podle předkládaného vynálezu.



Jestliže jsou dialkylsubstituované primární alkylsulfáty kombinovány s monosubstituovanými primárními alkylsulfáty s rozvětvením uprostřed řetězce, dialkylsubstituované primární alkylsulfáty mající jednu methylovou substituci na 2. atomu uhlíku a jinou methylovou

substituci ve výhodném rozsahu jak je uvedeno shora, jsou zahrnuty do prostředků povrchově aktivních látek podle vynálezu.

Výhodné směsi povrchově aktivních látek podle vynálezu mají alespoň 0,001 %, výhodněji alespoň 5 %, nejvýhodněji alespoň 20 % hmotnostních směsi jednoho nebo více primárních rozvětvených alkylsulfátů majících vzorec

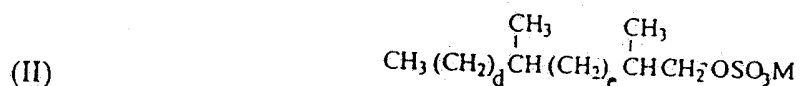
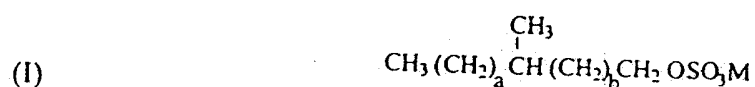


kde celkový počet atomů uhlíku, včetně rozvětvení je 15 až 18, a kde dále pro tuto směs povrchově aktivních látek je průměrný počet všech atomů uhlíku v rozvětvených primárních alkylových částích majících shora uvedený vzorec v rozsahu větším než 14,5 do 17,5; R^1 a R^2 nezávisle znamenají vodík nebo C_1 - C_3 alkyl; M znamená ve vodě rozpustný kation; x je 0 až 11; y je 0 až 11; z je alespoň 2; a $x + y + z$ je od 9 do 13; s tím, že R^1 a R^2 neznamenají oba vodík. Výhodnější jsou prostředky obsahující alespoň 5 % směsi zahrnující jeden nebo více primárních alkylsulfátů s rozvětvením uprostřed řetězce, $x + y$ je 9 a z je alespoň 2.

Výhodně směsi povrchově aktivních látek obsahují alespoň 5 % primárního alkylsulfátu s rozvětvením uprostřed řetězce mající R^1 a R^2 nezávisle vodík nebo methyl, s tím, že R^1 a R^2 nejsou oba vodík; $x + y$ je rovno 8, 9, nebo 10 a z je alespoň 2. Výhodněji směsi povrchově aktivních látek obsahují alespoň 20 % primárního alkylsulfátu s rozvětvením uprostřed řetězce mající R^1 a R^2 nezávisle vodík nebo methyl, s tím, že R^1 a R^2 nejsou oba vodík; $x + y$ je rovno 8, 9, nebo 10 a z je alespoň 2.

Výhodné detergentní prostředky podle předkládaného vynálezu, například pro praní látek, obsahují 0,001% až 99 % směsi primární alkylsulfátové povrchově aktivní látky s rozvětvením uprostřed řetězce, kde uvedená směs obsahuje alespoň 5 % hmotnostních jednoho nebo více alkylsulfátů

s rozvětvením uprostřed řetězce, mající vzorec



nebo jejich směsi; kde M znamená jeden nebo více kationtů; a, b, d, a e jsou celá čísla, a + b je od 10 do 16, d + e je od 8 do 14 a kde dále

když a + b = 10, a je celé číslo od 2 do 9 a b je celé číslo od 1 do 8;

když a + b = 11, a je celé číslo od 2 do 10 a b je celé číslo od 1 do 9;

když a + b = 12, a je celé číslo od 2 do 11 a b je celé číslo od 1 do 10;

když a + b = 13, a je celé číslo od 2 do 12 a b je celé číslo od 1 do 11;

když a + b = 14, a je celé číslo od 2 do 13 a b je celé číslo od 1 do 12;

když a + b = 15, a je celé číslo od 2 do 14 a b je celé číslo od 1 do 13;

když a + b = 16, a je celé číslo od 2 do 15 a b je celé číslo od 1 do 14;

když d + e = 8, d je celé číslo od 2 do 7 a e je celé číslo od 1 do 6;

když d + e = 9, d je celé číslo od 2 do 8 a e je celé číslo od 1 do 7;

když d + e = 10, d je celé číslo od 2 do 9 a e je celé číslo od 1 do 8;

když d + e = 11, d je celé číslo od 2 do 10 a e je celé číslo od 1 do 9;

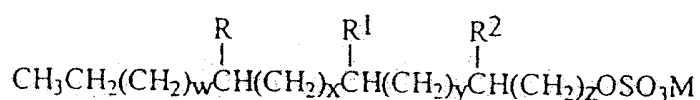
když d + e = 12, d je celé číslo od 2 do 11 a e je celé číslo od 1 do 10;

když d + e = 13, d je celé číslo od 2 do 12 a e je celé číslo od 1 do 11;

když $d + e = 14$, d je celé číslo od 2 do 13 a e je celé číslo od 1 do 12;

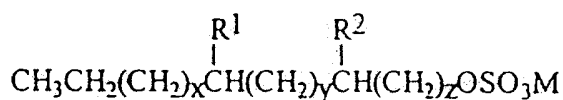
a kde pro tuto povrchově aktivní směs je průměrný počet atomů uhlíku v rozvětvených primárních alkylových částech majících shora uvedený vzorec v rozsahu větším než 14,5 až 17,5.

Dále, povrchově aktivní prostředek podle vynálezu může obsahovat směs rozvětvených primárních alkylsulfátů majících vzorec



kde celkový počet atomů uhlíku v molekule, včetně rozvětvení je 14 až 20, a kde dále pro tuto směs povrchově aktivních látek je průměrný počet všech atomů uhlíku v rozvětvených primárních alkylových částech majících shora uvedený vzorec v rozsahu větším než 14,5 do 17,5; R , R^1 a R^2 nezávisle znamenají vodík nebo C_1 - C_3 alkyl, s tím, že R , R^1 a R^2 nejsou všechny vodík; M znamená ve vodě rozpustný kation; w je celé číslo od 0 do 13; x je celé číslo od 0 do 13; y je celé číslo 0 až 13; z je celé číslo alespoň 1; a $w + x + y + z$ je od 8 do 14; s tím, že když R^2 je C_1 - C_3 alkyl, poměr povrchově aktivních látek majících z rovné 1 k povrchově aktivním látkám majících z rovné 2 nebo větší je přibližně 1:1, výhodně alespoň přibližně 1:5, výhodněji alespoň přibližně 1:10 a nejvýhodněji 1:100. Rovněž jsou výhodné prostředky povrchově aktivních látek, kde R^2 je C_1 - C_3 alkyl obsahující méně než přibližně 20 %, výhodně méně než přibližně 10 %, výhodněji méně než přibližně 5 % a nejvýhodněji méně než přibližně 1 % primárního alkylsulfátu mající shora uvedený vzorec, kde z znamená 1.

Předkládaný vynález se dále týká nových primárních alkylsulfátových povrchově aktivních látek majících vzorec



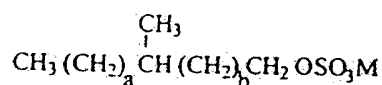
kde R^1 a R^2 nezávisle znamenají vodík nebo C_1 - C_3 alkyl;
M znamená ve vodě rozpustný kation; x je celé číslo 0 až 12; y je celé číslo 0 až 12; z je celé číslo alespoň 2;
a $x + y + z$ je od 11 do 14, s tím, že:

- a) R^1 a R^2 nejsou oba vodík;
- b) když je jeden z R^1 nebo R^2 vodík a další R^1 nebo R^2 je methyl, pak $x + y + z$ není 12 nebo 13; a
- c) když R^1 je vodík a R^2 je methyl, $x + y$ není 11 když z je 3 a $x + y$ není 9, když z je 5.

Jednotky R^1 a R^2 jsou nezávisle vybrány ze souboru, který zahrnuje vodík nebo C_1 - C_3 alkyl (výhodně vodík nebo C_1 - C_2 alkyl; výhodněji vodík nebo methyl) s tím, že R^1 a R^2 nejsou oba vodík. M má význam definovaný shora.

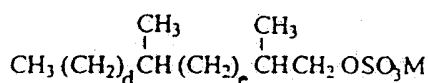
Pro primární alkylsulfáty s rozvětvením uprostřed řetězce podle vynálezu majících více než jeden alkylový rozvětvený řetězec, alkylový hlavní řetězec obsahuje 12 až 18 atomů uhlíku. Maximální počet uhlíkových atomů, které obsahují primární alkylsulfáty s rozvětvením uprostřed řetězce podle vynálezu, včetně všech rozvětvení je 20 atomů uhlíku.

Výhodné nové primární alkylsulfátové sloučeniny s rozvětvením uprostřed řetězce mají následující vzorec:



kde: a a b jsou celá čísla a $a + b$ je 12 nebo 13, a je celé číslo od 2 do 11, b je celé číslo od 1 do 10 a M je vybráno ze souboru, který zahrnuje sodík, draslík, amonium a substituované amonium. Výhodnější provedení takových sloučenin zahrnuje alkylsulfátová sloučenina uvedeného vzorce, kde M je vybráno ze souboru, který zahrnuje sodík, draslík a amonium.

Rovněž výhodné primární alkylsulfátové sloučeniny s rozvětvením uprostřed řetězce mají vzorec:



kde

d a e jsou celá čísla a d + e je 10 nebo 11; a kde dále když d + e = 10, d je celé číslo od 2 do 9 a e je celé číslo od 1 do 8;

když d + e = 11, d je celé číslo od 2 do 10 a e je celé číslo od 1 do 9;

a M je vybráno ze souboru, který zahrnuje sodík, draslík, amonium a substituované amonium, výhodněji sodík, draslík a amonium, nejvýhodněji sodík.

Výhodné mono-methyl rozvětvené primární alkylsulfáty jsou vybrány ze souboru, který zahrnuje:

3-methylpentadekanolsulfát, 4-methylpentadekanolsulfát, 5-methylpentadekanolsulfát, 6-methylpentadekanolsulfát, 7-methylpentadekanolsulfát, 8-methylpentadekanolsulfát, 9-methylpentadekanolsulfát, 10-methylpentadekanolsulfát, 11-methylpentadekanolsulfát, 12-methylpentadekanolsulfát, 13-methylpentadekanolsulfát, 3-methylhexadekanolsulfát, 4-methylhexadekanolsulfát, 5-methylhexadekanolsulfát, 6-methylhexadekanolsulfát, 7-methylhexadekanolsulfát, 8-methylhexadekanolsulfát, 9-methylhexadekanolsulfát, 10-methylhexadekanolsulfát, 11-methylhexadekanolsulfát, 12-methylhexadekanolsulfát, 13-methylhexadekanolsulfát, 14-methylhexadekanolsulfát, a jejich směsi.

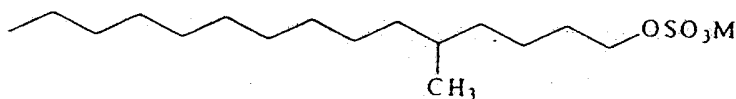
Výhodné dimethyl rozvětvené primární alkylsulfáty jsou vybrány ze souboru, který zahrnuje:

2,3-methyltetradekanolsulfát, 2,4-methyltetradekanolsulfát, 2,5-methyltetradekanolsulfát, 2,6-methyltetradekanolsulfát, 2,7-methyltetradekanolsulfát, 2,8-methyltetradekanolsulfát, 2,9-methyltetradekanolsulfát, 2,10-methyltetradekanolsulfát, 2,11-methyltetradekanolsulfát, 2,12-methyltetradekanolsulfát, 2,3-methylpentadekanolsulfát, 2,4-methylpentadekanolsulfát,

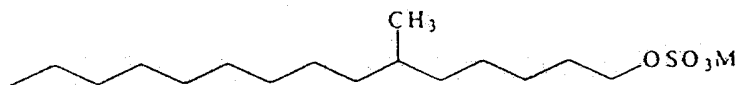
2,5-methylpentadekanolsulfát, 2,6-methylpentadekanolsulfát, 2,7-methylpentadekanolsulfát, 2,8-methylpentadekanolsulfát, 2,9-methylpentadekanolsulfát, 2,10-methylpentadekanolsulfát, 2,11-methylpentadekanolsulfát, 2,12-methylpentadekanolsulfát, 2,13-methylpentadekanolsulfát, a jejich směsi.

Následující rozvětvené primární alkylsulfáty, obsahující 16 atomů uhlíku a mající jednu větvící jednotku jsou příklady výhodných rozvětvených povrchově aktivních látek v prostředcích podle předkládaného vynálezu:

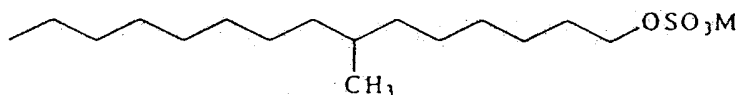
5-methylpentadecylsulfát mající vzorec:



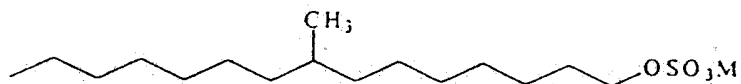
6-methylpentadecylsulfát mající vzorec



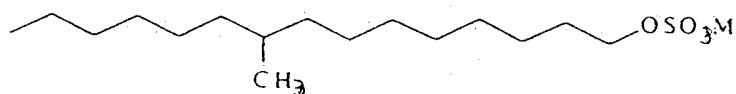
7-methylpentadecylsulfát mající vzorec



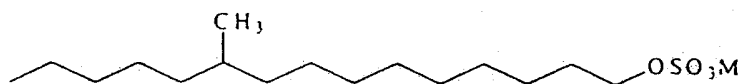
8-methylpentadecylsulfát mající vzorec



9-methylpentadecylsulfát mající vzorec



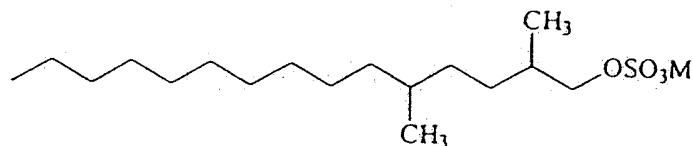
10-methylpentadecylsulfát mající vzorec



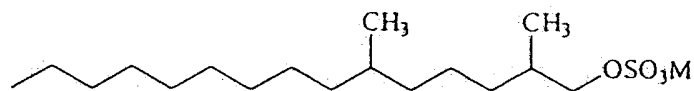
- kde M je výhodně sodík.

Následující rozvětvené primární alkylsulfáty, obsahující 17 atomů uhlíku a mající dvě větvičky jednotky jsou příklady výhodných rozvětvených povrchově aktivních látek užitečných v prostředcích podle předkládaného vynálezu:

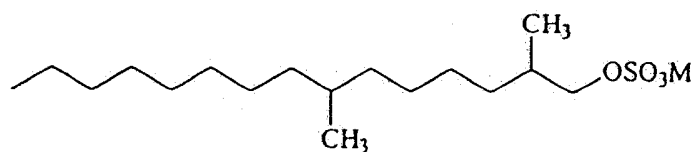
2,5-dimethylpentadecylsulfát mající vzorec:



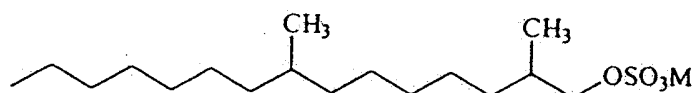
2,6-dimethylpentadecylsulfát mající vzorec



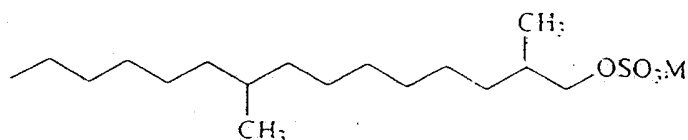
2,7-dimethylpentadecylsulfát mající vzorec



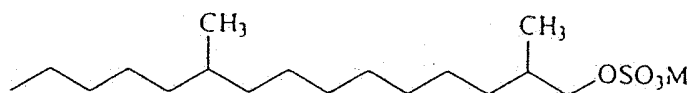
2,8-dimethylpentadecylsulfát mající vzorec



2,9-dimethylpentadecylsulfát mající vzorec



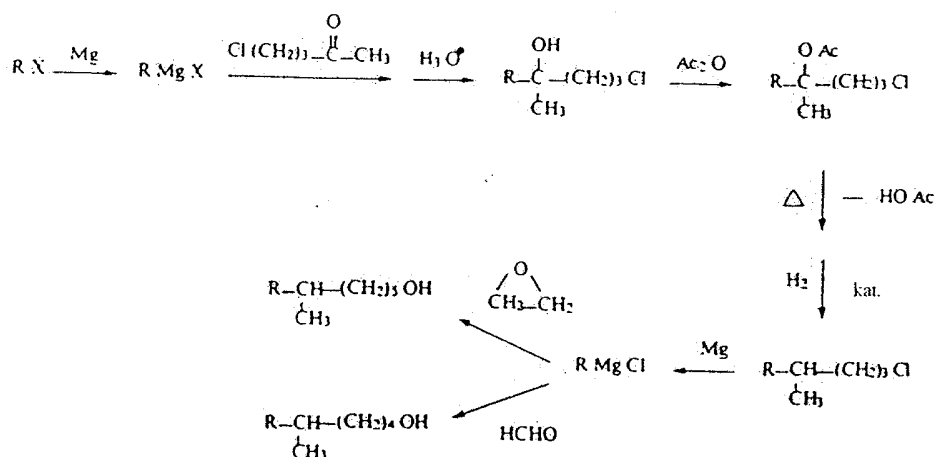
2,10-dimethylpentadecylsulfát mající vzorec



kde M je výhodně sodík.

Příprava alkylsulfátů s rozvětvením uprostřed řetězce

Následující reakční schéma ukazuje obecný způsob přípravy primárních alkylsulfátů s rozvětvením uprostřed řetězce



Alkylhalogenid se převede na Grignardovo činidlo a Grignardovo činidlo reaguje s halogenketonem. Po konvenční kyselé hydrolýze, acetylaci a tepelné eliminaci kyseliny octové se získá olefinový meziprodukt (není uvedeno ve schématu) který se hydrogenuje okamžitě za použití jakéhokoliv hydrogenačního katalyzátoru, jako je Pd/C.

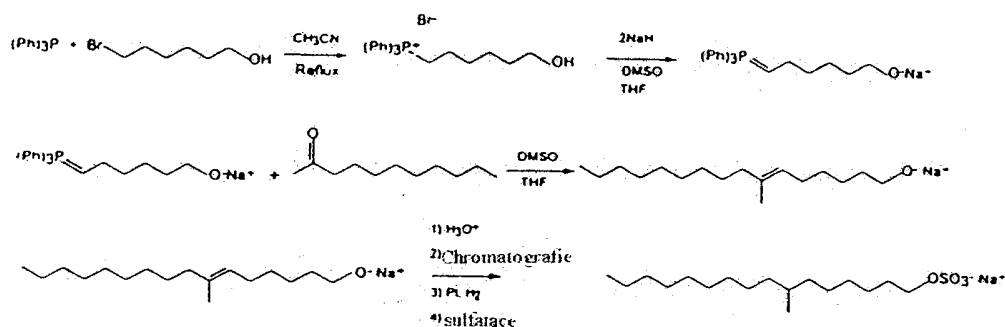
Tato cesta je výhodná před jinými v tom, že rozvětvení, v tomto zobrazení v 5-poloze methylové rozvětvení se zavede snadno do reakční sekvence.

Formylací alkylhalogenidu vznikajícího z prvního

hydrogenačního stupně se získá alkoholový produkt, jak je uvedeno ve schématu. Ten může být sulfatován za použití konvenčního sulfatačního činidla, například kyseliny chlorsulfonové, SO_3 /vzduch nebo olea za vzniku finální rozvětvené primární sulfátové povrchově aktivní látky. Existuje zde možnost rozšířit rozvětvení o jeden další atom uhlíku oproti jednoduché formylaci. Toto rozšíření může být například dosaženo použitím ethylenoxidu. Viz "Grignard Reactions of Nonmetallic Substances", M.S. Kharasch a O. Reinmuth, Prentice-Hall, N.Y., 1954, J. Org. Chem., J. Cason a W.R. Winans, díl 15 (1950) str. 139-147; J. Org. Chem., J. Cason a kol., díl 13 (1948), str. 239-248; J. Org. Chem., J. Cason a kol., díl 14 (1949), str. 147-154; a J. Org. Chem., J. Cason a kol., díl 15 (1950), str. 135-138, které jsou zde uváděny jako odkaz.

Při obměnách shora uvedeného postupu mohou být použity alternativní halogenketony nebo Grignardova činidla. Halogenace alkoholu z formylace nebo ethoxylace za použití PBr_3 vede k prodloužení řetězce.

Výhodné primární alkylsulfáty z rozvětvením uprostřed řetězce se mohou také snadno připravit následovně:



Konvenční bromalkohol reaguje s trifenylyfosfinem a následně hydridem sodným, výhodně ve směsi dimethylsulfoxidu a tetrahydrofuranu za vzniku Wittigova aduktu. Tento Wittigův addukt reaguje s alfamethylketonem za vzniku vnitřně nenasyceného alkoholátu s methylovým rozvětvením. Hydrogenací a sulfatací výtěžku se získá žádaný primární alkylsulfát s rozvětvením uprostřed řetězce. Ačkoliv

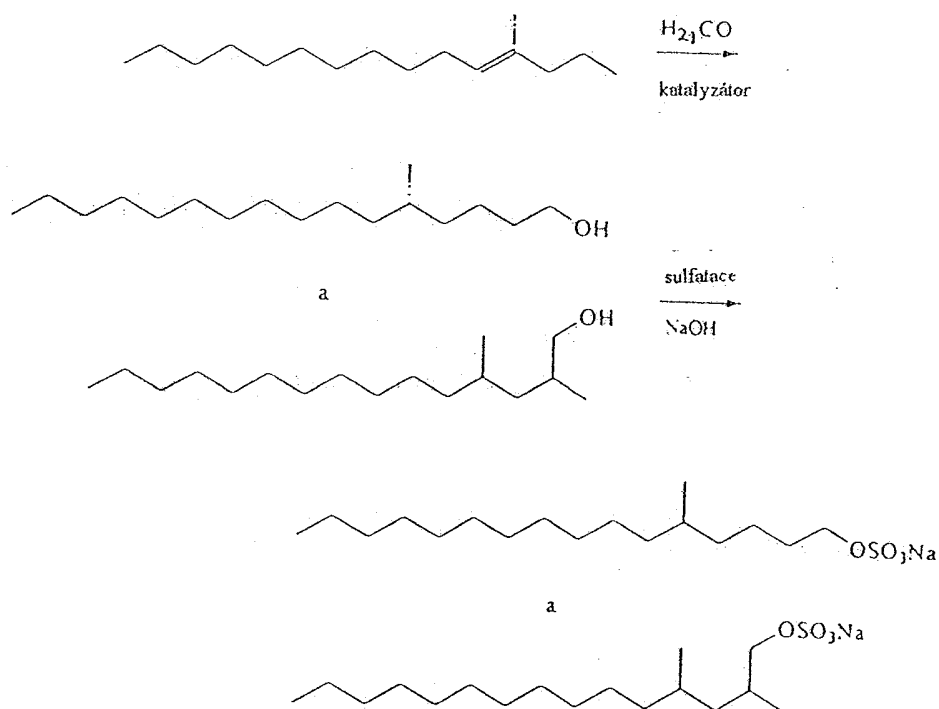
Wittigův přístup neumožňuje odborníkovi rozšířit uhlovodíkový řetězec jako Grignardova sekvence, při Wittigově způsobu se dosáhne vyšších výsledků. Viz Agricultural and Biological Chemistry, M. Horiike a kol., díl 42 (1978), str. 1963-1965, uváděné zde jako odkaz.

Pro přípravu rozvětvených primárních alkylsulfátů se může použít jakýkoliv alternativní syntetický postup který je v souladu s vynálezem. Primární alkylsulfáty s rozvětvením uprostřed řetězce se mohou dále připravit nebo formulovat v přítomnosti konvenčních homologů, například kteréhokoliv z těch, které mohou vznikat v průmyslovém postupu při výrobě 2-alkylového rozvětvení jako výsledek hydroformylace. Směsi povrchově aktivních látek s rozvětvením uprostřed řetězce podle vynálezu se potom mohou přidávat ke známým komerčním alkylsulfátům obsažených ve finálních formulacích pro praní.

V určitých výhodných provedeních směsi povrchově aktivních látek podle předkládaného vynálezu, zejména u těch, které jsou odvozeny od fosilních palivových zdrojů zahrnující komerční postupy, obsahují alespoň jeden primární alkylsulfát s rozvětvením uprostřed řetězce, výhodně alespoň 2, výhodněji alespoň 5, nejvýhodněji alespoň 8.

Zejména vhodné jsou pro přípravu některých směsí povrchově aktivních látek podle předkládaného vynálezu "Oxo" reakce, při kterých je olefin s rozvětveným řetězcem podroben katalytické isomerizaci a hydroformylaci předcházející sulfataci. Výhodné postupy vedoucí k takovým směsím využívají fosilní paliva jako výchozí surovinu. Výhodné postupy využívají Oxo reakce na lineárních olefinech (alfa nebo vnitřní) s omezeným rozvětvením. Vhodné olefiny se mohou připravit dimerizací lineárních nebo alfa olefinů nebo vnitřních olefinů, řízenou oligomerací nízkomolekulárních lineárních olefinů, skeletálním přesmykem olefinů s detergentním rozsahem, dehydrogenací nebo skeletálním přesmykem parafinů s detergentním rozsahem nebo Fischer-Tropschovou reakcí. Tyto reakce budou obvykle řízeny k:

- 1) získání velké proporce olefinů v žádaném detergentním rozsahu (umožnění adice atomu uhlíku v následné oxo reakci),
- 2) přípravě omezeného množství rozvětvení, zejména uprostřed řetězce,
- 3) přípravě rozvětvení C_1-C_3 , výhodněji ethyl, nejvýhodněji methyl,
- 4) omezení nebo eliminaci geminálního dialkylového rozvětvení, t.j. k zabránění tvorby kvarterních atomů uhlíku. Vzniklé olefiny se mohou podrobit Oxo reakci za vzniku primárních alkoholů buď přímo nebo nepřímo přes odpovídající aldehydy. Když se použijí vnitřní olefiny, obvykle se použije oxo katalyzátor, který je schopen předběžné izomerizace vnitřních olefinů primárně na alfa olefiny. Je též možnost separátní izolovaná izomerace z interních na alfa olefiny. Na druhé straně, jestliže samotný stupeň při kterém vzniká přímo alfa olefin (například při vysokotlaké Fischer Tropschově syntéze olefinů), použití neizomeračního katalyzátoru je nejen možné, ale výhodné. Schema znázorňuje tento postup.



Postupem podle vynálezu vzniká výhodnější 5-methylhexadecylsulfát ve vyšším výtěžku než méně výhodný 2,4-dimethylpentadecylsulfát. Tato směs je žádoucí v mezích podle předkládaného vynálezu, protože každý produkt obsahuje celkem 17 atomů uhlíku s lineárními alkylovými řetězci obsahujícími alespoň 13 atomů uhlíku.

Následující příklady jsou uvedeny pouze pro ilustraci vynálezu a v žádném případě neomezují rozsah vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Příprava 7-methylhexadecylsulfátu sodného

Příprava (6-hydroxyhexyl)trifenylfosfoniumbromidu

Do 5 l tříhrdlé baňky s kulatým dnem opatřené přívodem dusíku, chladičem, teploměrem, mechanickým míchadlem a odvodem dusíku se vloží pod atmosférou dusíku 6-brom-1-hexanol (500 g, 2,76 mol), trifenylfosfin (768 g, 2,9 mol) a acetonitril (1800 ml). Reakční směs se zahřívá pod zpětným chladičem 72 hodin. Reakční směs se ochladí na teplotu místnosti a přenesse se do 5 l kádinky. Produkt se rekrystalizuje z bezvodého ethyletheru (1,5 l) při teplotě 10 °C. Vakuovou filtrací, promytím ethyletherem a sušením ve vakuové sušárně při teplotě 50 °C po dvě hodiny se získá 1140 g žádaného produktu jako bílé krystaly.

Příprava 7-methylhexadecen-1-olu

Do 5 l tříhrdlé baňky s kulatým dnem opatřené mechanickým míchadlem, přívodem dusíku, dělicí nálevkou, teploměrem a odvodem dusíku se vloží 70,2 g 60% hydridu sodného (1,76 mol) v minerálním oleji. Minerální olej se odstraní promytím hexany. Potom se přidá do nádoby bezvodý dimethylsulfoxid (500 ml) a směs se zahřívá na teplotu 70 °C dokud neskončí uvolňování vodíku. Reakční směs se ochladí na

teplotu místnosti a pomalu se k ní přidá 1 l bezvodého tetrahydrofuranu. (6-Hydroxybenzyl)trifenylfosfoniumbromid (443,4 g, 1 mol) se rozmíchá v teplém bezvodém dimethylsulfoxidu (50 °C, 500 ml) na řídkou kaši a pomalu se přidá k reakční směsi z dělicí nálevky, přičemž se reakční teplota udržuje na 25 až 30 °C. Směs se míchá 30 minut při teplotě místnosti a pomalu se přidá z dělicí nálevky 2-undekanon (187 g, 1,1 mol). Reakce je slabě exotermní a k udržování teploty v intervalu 25 až 30 °C je nutné provádět chlazení. Směs se míchá po dobu 18 hodin a potom se vlije za míchání do 5 l kádinky obsahující 1 l čisté vody. Olejová fáze (vrchní) se oddělí v separátní dělicí nálevce a vodná fáze se odstraní. Vodná fáze se promyje hexany (500 ml) a organická fáze se spojí s olejovou fází z promývací vody. Organická směs se potom extrahuje 3 krát vodou (pokaždé 500 ml) a potom následuje destilace při teplotě 140 °C a 1 mm Hg a získá se čirý, olejovitý produkt (132 g).

Hydrogenace 7-methylhexadecen-1-olu

Do 3 l kývavého lineárního autoklávu se vloží 7-methylhexadecen-1-ol (130 g, 0,508 mol), methanol (300 ml) a platina na uhlíku (10 % hmotnostních, 35 g). Směs se hydrogenuje při 180 °C a při tlaku vodíku 84,4 kg/cm² po dobu 13 hodin. Směs se ochladí a vakuově filtruje přes Celit 545, potom následuje promytí Celitu 545 vhodně methylenchloridem. Je-li to nutné, filtrace se může opakovat k eliminaci zbytků Pt katalyzátoru a potom se produkt suší za použití síranu hořečnatého. Roztok produktu se koncentruje na rotační odpařovačce a získá se čirý olej (124 g).

Sulfatace 7-methylhexadekanolu

Do suché, 1 l tříhrdlé baňky s kulatým dnem opatřené vstupem dusíku, dělicí nálevkou, teploměrem, mechanickým míchadlem a výstupem dusíku se přidá chloroform (300 ml) a 7-methylhexadekanol (124 g, 0,484 mol). z předchozího stupně. K míchané směsi se přidá pomalu kyselina

chlorsulfonová (60 g, 0,509 mol), přičemž se teplota udržuje pomocí ledové lázně v rozsahu 25 až 30 °C. Jakmile se zastaví vývoj chlorovodíku (1 hod.), pomalu se přidává methoxid sodný (25% v methanolu), přičemž se teplota udržuje v rozsahu 25 až 30 °C dokud se při 5% koncentraci ve vodě neudrží pH na 10,5. Ke směsi se přidá horký ethanol (55 °C, 2l) a ihned se vakuově filtruje. Filtrát se koncentruje na kaši na rotační odpařovače, ochladí se a vlije se do 2 l ethyletheru. Směs se ochladí na 5 °C, kdy dojde ke krystalizaci, a vakuově se filtruje. Krystaly se suší ve vakuové peci při teplotě 50 °C po dobu 3 hodin a získá se bílá pevná látka (136 g, 92 % aktivity, titrací SO_3).

Příklad II

Příprava 7-methylpentadecylsulfátu sodného

Příprava (6-hydroxyhexyl)trifenylfosfoniumbromidu

Do 5 l tříhrdlé baňky s kulatým dnem opatřené přívodem dusíku, chladičem, teploměrem, mechanickým míchadlem a odvodem dusíku se vloží pod atmosférou dusíku 6-brom-1-hexanol (500 g, 2,76 mol), trifenylfosfin (768 g, 2,9 mol) a acetonitril (1800 ml). Reakční směs se zahřívá pod zpětným chladičem 72 hodin. Reakční směs se ochladí na teplotu místnosti a přenesení se do 5 l kádinky. Produkt se rekrystalizuje z bezvodého ethyletheru (1,5 l) při teplotě 10 °C. Vakuovou filtrací, promytím ethyletherem a sušením ve vakuové sušárně při teplotě 50 °C po dvě hodiny se získá 1140 g žádaného produktu.

Příprava 7-methylpentadecen-1-olu

Do suché 5 l tříhrdlé baňky s kulatým dnem opatřené mechanickým míchadlem, přívodem dusíku, dělicí nálevkou, teploměrem a odvodem dusíku se vloží 80 g 60% hydridu sodného (2,0 mol) v minerálním oleji. Minerální olej se odstraní promytím hexany. Potom se přidá do nádoby bezvodý

08.01.99

dimethylsulfoxid (500 ml) a směs se zahřívá na teplotu 70 °C dokud neskončí uvolňování vodíku. Reakční směs se ochladí na teplotu místnosti a pomalu se k ní přidá 1 l bezvodého tetrahydrofuranu. (6-hydroxyhexyl)trifenylfosfoniumbromid (443,4 g, 1 mol) se rozmíchá v teplém bezvodém dimethylsulfoxidu (50 °C, 500 ml) na řídkou kaši a pomalu se přidá k reakční směsi z dělicí nálevky, přičemž se reakční teplota udržuje na 25 až 30 °C. Směs se míchá 30 minut při teplotě místnosti a pomalu se přidá z dělicí nálevky 2-dekanon (171,9 g, 1,1 mol). Reakce je slabě exotermní a k udržování teploty v intervalu 25 až 30 °C je nutné provádět chlazení. Směs se míchá po dobu 18 hodin a potom se vlije do oddělené dělicí nálevky obsahující 600 ml čisté vody a 300 ml hexanů. Po protřepání se olejová fáze (vrchní) oddělí a vodná fáze se odstraní. Extrakce olejové fáze pokračují za použití vody, dokud nejsou obě fáze čiré. Organická fáze se sebere, vakuově se destiluje a čistí kapalinovou chromatografií (90:10 hexany:ethylacetát, stacionární fáze silikagel) a získá se čirý, olejovitý produkt (119,1 g).

Hydrogenace 7-methylpentadecen-1-olu

Do 3 l kývavého lineárního skleněného autoklávu (Autoclave Engineers) se vloží 7-methylpentadecen-1-ol (122 g, 0,508 mol), methanol (300 ml) a platina na uhlíku (10% hmotnostních, 40 g). Směs se hydrogenuje při 180 °C a při tlaku vodíku 84,4 kg/cm² po dobu 13 hodin. Směs se ochladí a vakuově filtruje přes Celit 545, potom následuje promytí Celitu 545 vhodně methylenchloridem. Vzhledem k tomu, že organická směs je dosud tmavá od platinového katalyzátoru, filtrační postup se opakuje a následuje koncentrace na rotační odpařovačce; potom se provede zředění methylenchloridem (500 ml) a přidá se síran hořečnatý za účelem vysušení produktu. Vakuovou filtrací přes Celit 545 a koncentrací filtrátů na rotační odpařovačce se získá čirý olej (119 g).

Sulfatace 7-methylpentadecanolu

Do suché, 1 l tříhrdlé baňky s kulatým dnem opatřené vstupem dusíku, dělicí nálevkou, teploměrem, mechanickým míchadlem a výstupem dusíku se přidá chloroform (300 ml) a 7-methylpentadecanol (119 g, 0,946 mol). K míchané směsi se přidá pomalu kyselina chlorsulfonová (61,3 g, 0,52 mol), přičemž se teplota udržuje pomocí ledové lázně v rozsahu 25 až 30 °C. Jakmile se zastaví vývoj chlorovodíku (1 hodina), pomalu se přidává methoxid sodný (25% v methanolu), přičemž se teplota udržuje v rozsahu 25 až 30 °C dokud se při 5% koncentraci ve vodě neudrží pH na 10,5. Ke směsi se přidá methanol (1 l) a 300 ml 1-butanolu. Sraženina anorganické soli se vakuově odfiltruje a z filtrátu se odstraní methanol na vakuové odpařovačce. Směs se ochladí na teplotu místnosti, přidá se 1 l ethyletheru a nechá se stát 1 hodinu. Sraženina se sebere vakuovou filtrací. Produkt se suší ve vakuové peci při 50 °C po dobu 3 hodin a získá se bílá pevná látka (82 g, 92 % aktivity, titrací SO_3).

Příklad III

Příprava 7-methylheptadecylsulfátu sodného

Příprava (6-hydroxyhexyl)trifenylfosfoniumbromidu

Do 5 l tříhrdlé baňky s kulatým dnem opatřené přívodem dusíku, chladičem, teploměrem, mechanickým míchadlem a odvodem dusíku se vloží pod atmosférou dusíku 6-brom-1-hexanol (500 g, 2,76 mol), trifenylfosfin (768 g, 2,9 mol) a acetonitril (1800 ml). Reakční směs se zahřívá pod zpětným chladičem 72 hodin. Reakční směs se ochladí na teplotu místnosti a přenesení se do 5 l kádinky. Produkt se rekrystalizuje z bezvodého ethyletheru (1,5 l) při teplotě 10 °C. Vakuovou filtrací, promytím ethyletherem a sušením ve vakuové sušárně při teplotě 50 °C po dvě hodiny se získá 1140 g žádaného produktu.

Příprava 7-methylheptadecen-1-olu

Do suché 5 l tříhrdlé baňky s kulatým dnem opatřené mechanickým míchadlem, přívodem dusíku, dělicí nálevkou, teploměrem a a odvodem dusíku se vloží 80 g 60% hydridu sodného (2,0 mol) v minerálním oleji. Minerální olej se odstraní promytím hexany. Potom se přidá do nádoby bezvodý dimethylsulfoxid (500 ml) a směs se zahřívá na teplotu 70 °C dokud neskončí uvolňování vodíku. Reakční směs se ochladí na teplotu místnosti a pomalu se k ní přidá 1 l bezvodého tetrahydrofuranu. (6-Hydroxyhexyl)trifenylfosfoniumbromid (443,4 g, 1 mol) se rozmíchá v teplém bezvodém dimethylsulfoxidu (50 °C, 500 ml) na řídkou kaši a pomalu se přidá k reakční směsi z dělicí nálevky, přičemž se reakční teplota udržuje na 25 až 30 °C. Směs se míchá 30 minut při teplotě místnosti a pomalu se přidá z dělicí nálevky 2-dodekanon (184,3 g, 1,1 mol). Reakce je slabě exotermní a k udržování teploty v intervalu 25 až 30 °C je nutné provádět chlazení. Směs se míchá po dobu 18 hodin a potom se vlije do oddělené dělicí nálevky obsahující 60 ml čisté vody a 300 ml hexanů. Po protřepání se olejová fáze (vrchní) oddělí a vodná fáze, která je zakalená se odstraní. Extrakce olejové fáze pokračují za použití vody, dokud nejsou obě fáze čiré. Organická fáze se sebere, a čistí kapalinovou chromatografií (mobilní fáze hexany, stacionární fáze silikagel) a získá se čirý, olejovitý produkt (116 g). HNMR finálního produktu (v deuteriumoxidu) indikuje $\text{CH}_2\text{-OSO}_3^-$ triplet při resonanci 3,8 ppm, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OSO}_3^-$ multiplet při resonanci 1,5 ppm, CH_2 alkylového řetězce při resonanci 0,9-1,3 a CH-CH_3 bod rozvětvení překrývající $\text{R-CH}_2\text{CH}_3$ terminálovou methylovou skupinou při resonanci 0,8 ppm.

Hydrogenace 7-methylheptadecen-1-olu

Do 3 l kývavého lineárního skleněného autoklávu (Autoclave Engineers) se vloží 7-methylheptadecen-1-ol (116 g, 0,433 mol), methanol (300 ml) a platina na uhlíku (10%

hmotnostních, 40 g). Směs se hydrogenuje při 180 °C a při tlaku vodíku 84,4 kg/cm² po dobu 13 hodin. Směs se ochladí a vakuově filtruje přes Celit 545, potom následuje promytí Celitu 545 vhodně methylenchloridem. Vakuovou filtrací přes Celit 545 a koncentrací filtrátu na rotační odpařovače se získá čirý olej (108 g).

Sulfatace 7-methylheptadekanolu

Do suché, 1 l tříhrdlé baňky s kulatým dnem opatřené příívodem dusíku, dělicí nálevkou, teploměrem, mechanickým míchadlem a výstupem dusíku se přidá chloroform (300 ml) a 7-methylheptadekanol (102 g, 0,378 mol). K míchané směsi se přidá pomalu kyselina chlorsulfonová (46,7 g, 0,40 mol) přičemž se teplota udržuje pomocí ledové lázně v rozsahu 25 až 30 °C. Jakmile se zastaví vývoj chlorovodíku (1 hod.) pomalu se přidává methoxid sodný (25% v methanolu), přičemž se teplota udržuje v rozsahu 25 až 30 °C dokud se při 5% koncentraci ve vodě neudrží pH na 10,5. Ke směsi se přidá horký methanol (45 °C, 1 l) aby se rozpustil rozvětvený sulfát a ihned následuje vakuová filtrace k odstranění sraženiny anorganické soli a postup se opakuje. Filtrát se potom ochladí na 5 °C, přidá se 1 l ethyletheru a směs se nechá stát 1 hodinu. Sraženina se sebere vakuovou filtrací. Produkt se suší ve vakuové sušárně při teplotě 50 °C po dobu 3 hodin a získá se bílá pevná látka (89 g). HNMR konečného produktu (v deuteriumoxidu) indikuje CH₂-OSO₃⁻ triplet při 3,8 ppm, CH₂-CH₂-OSO₃⁻ multiplet při 1,5 ppm, CH₂ alkylového řetězce při 0,9-1,3 ppm a CH-CH₃ přesahující bod rozvětvení R-CH₂CH₃ koncové methylskupiny při 0,8 ppm. Data hmotové spektroskopie vykazují molekulární iontový pík s hmotou 349,1 odpovídající 7-methylheptadecylsulfátovému iontu. Také je uvedeno methylové rozvětvení v 7 poloze způsobené ztrátou 29 hmotových jednotek v této poloze.

Pro určení rozvětvení povrchově aktivních kompozic podle vynálezu jsou užitečné následující 2 metody

- 1) Oddělení a identifikace složek v mastných

alkoholech (předchází alkylaci nebo po hydrolýze alkoholsulfátu pro analytické účely). Poloha a délka rozvětvení v materiálech prekursoru mastného alkoholu se stanoví technikami GC/MS [viz D.J. Harvey, Biomed. Environ. Mass Spectrom (1989), 18(9), 719-23; D.J. Harvey, J.M. Tiffany, J. Chromatogr. (1984), 301(1), 173-87; K.A. Karlsson, B.E. Samuelsson, G.O. Steen, Chem. Phys. Lipids (1973), 11(1), 17-38].

2) Identifikace oddělených alkoxylových složek na bázi mastného alkoholu pomocí MS/MS. Poloha a délka rozvětvení se také může stanovit technikami iontového rozprašování-MS/MS nebo FAB-MS/MS předem izolovaných alkoholsulfátových složek na bázi mastného alkoholu.

Průměrný celkový počet atomů rozvětvených primárních alkylsulfátů se zde může vypočítat z hydroxylového čísla směsi prekursoru mastného alkoholu nebo z hydroxylového čísla alkoholů získaných extrakcí po hydrolýze alkoholsulfátové směsi podle obecných postupů, jak je uvedeno v "Bailey's Industrial Oil and Fat Products", díl 2, 4. vydání, vydáno Danielem Swern-em, str. 440-441.

Primární alkylsulfátové povrchově aktivní látky typu zde popsaného mohou být použity ve všech druzích čistících prostředků. Detergentní prostředky podle vynálezu mohou obsahovat další detergentní prostředky. Přesná povaha těchto přídatných složek a jejich úroveň začlenění bude závislá na fyzikální formě prostředku a přesné povaze čistící operace, pro kterou se má použít. Deriváty s delším řetězcem jsou rozpustnější než by se očekávalo, a deriváty s kratším řetězcem mají lepší čistící vlastnosti než by se očekávalo. Čistící prostředky zde zahrnují, nikoliv však s omezením: granulované formy, tyčinkovité formy a kapalně prací detergenty; kapalně prostředky pro ruční mytí nádobí; kapalně, gelové a tyčinkovité produkty pro osobní mytí; šampony; prostředky na čištění zubů, apod. Takové prostředky mohou obsahovat různé konvenční deterzivní složky.

Následující složky jsou uvedeny pro potřebu výrobců

a v žádném případě neomezují typ složek, které se mohou použít pro povrchově aktivní látky s rozvětveným řetězcem podle vynálezu. Prostředky podle vynálezu výhodně obsahují jednu nebo více dalších detergentních složek vybraných z povrchově aktivních látek, plniv, činidel dodávajících alkalitu organických polymerních sloučenin, potlačovačů pění, suspenzátorů špíny a antiredepozičních činidel a korozních inhibitorů.

Bělící látky - bělící činidla a bělící aktivátory

Zde uvedené detergentní prostředky mohou případně obsahovat bělící činidla nebo bělící prostředky obsahující bělící činidlo a jeden nebo více bělících aktivátorů. Pokud je přítomno, bývá bělící činidlo typicky v koncentracích 1 % hmotnostní až 30 % hmotnostních, typičtěji 5 % hmotnostních až 20 % hmotnostních detergentního prostředku, zejména pro praní tkanin. Pokud jsou přítomny bělící aktivátory, bývají typicky v koncentraci 0,1 % hmotnostní až 60 % hmotnostních, typičtěji 0,5 % hmotnostní až 40 % hmotnostních bělícího prostředku sestávajícího z bělícího činidla a bělícího aktivátoru.

Zde uvedená bělící činidla mohou být jakákoliv bělící činidla používaná pro detergentní prostředky pro čištění textilií, čištění pevných povrchů nebo jiné čistící účely, které jsou známé nebo se stávají známými. Mezi ně patří kyslíkové bělící prostředky a jiná bělící činidla. Také je zde možné použít peroxoboritanové bělící prostředky, například peroxoboritan sodný (například mono, nebo tetra-hydrát).

Jiná kategorie bělících činidel, jež mohou být používána bez omezení, obsahuje bělící činidla z peroxokarboxylových kyselin a jejich soli. Mezi vhodné příklady z této skupiny činidel patří hexahydrát monoperoxyftalátu hořečnatého, hořečnatá sůl kyseliny metachlorperoxobenzoové, kyselina 4-nonylamino-4-oxo-

peroxybutyrová a kyselina diperoxydodekandioová. Taková bělicí činidla jsou uvedena v U. S. patentu 4 483 781, Hartman, vydáno 20. listopadu 1984, U. S. patentové přihlášce 740 446, Burns a kol., zaregistrované 3. června 1985, Evropské patentové přihlášce 0 133 354, Banks a kol., vydáno 20. února 1985 a U. S. patentu 4 412 934, Chung a kol., vydáno 1. listopadu 1983. Mezi vysoce výhodná bělicí činidla patří také kyselina 6-nonylamino-6-oxoperoxykapronová, jak je uvedeno v U. S. patentu 4 634 551, vydáno 6. ledna 1987, Burns a kol.

Lze také použít perkyslíkatá činidla. Mezi vhodné perkyslíkové sloučeniny patří například peroxyhydrát uhličitanu sodného a ekvivalentní "peroxouhličitanová" bělicí činidla, peroxyhydrát difosforečnanu sodného, peroxyhydrát močoviny a peroxid sodný. Lze také použít persíranové bělicí činidlo (například OXONE, vyráběného komerčně firmou Du Pont).

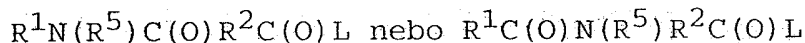
Výhodné peroxouhličitanové bělicí činidlo obsahuje bezvodé částice mající průměrnou velikost částic v rozmezí 500 mikrometrů do 1000 mikrometrů, ne více než 10 % hmotnostních uvedených částic není menších než 200 mikrometrů a ne více než 10 % hmotnostních není větších než 1250 mikrometrů. Popřípadě může být peroxouhličitan na povrchu upraven silikátem, borátem nebo ve vodě rozpustnými aktivními látkami. Peroxouhličitan je dostupný z různých komerčních zdrojů, jako je FMC, Solvay a Tokai Denka.

Lze také použít směsi bělicích činidel.

Perkyslíková bělicí činidla, peroxoboráty, peroxouhličitan, atd. se výhodně kombinují s bělicími aktivátory, což vede k *in situ* produkci ve vodných roztocích (tj. během praní) peroxykyseliny odpovídající danému bělicímu aktivátoru. Různé příklady, jež ovšem neznamenaají žádné omezení, jsou uvedeny v U.S. patentu 4 915 854, 10. dubna 1990, Mao a kol., a U.S. patentu 4 412 934. Typický je nonanoyloxybenzen sulfonát (NOBS) a tetraacetythylenlamin (TAED) jako aktivátor a mohou být použity i jejich směsi. Viz

také U.S. 4 634 551 pro jiná typická bělicí činidla a aktivátory, jež zde mohou být použity.

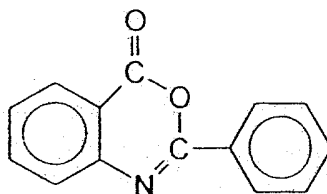
Velice výhodné bělicí aktivátory odvozené od amidů mají obecné vzorce:



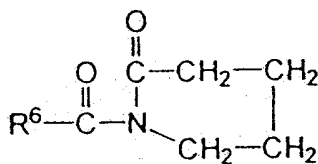
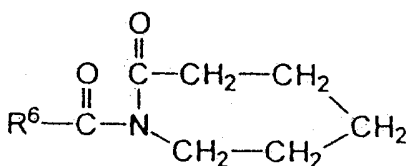
kde R^1 je alkylová skupina obsahující 6 až 12 atomů uhlíku, R^2 je alkylen obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, R^5 je H, alkyl, aryl nebo alkaryl obsahující 1 až 10 atomů uhlíku a L je vhodná odstupující skupina. Odstupující skupina je jakákoliv skupina, která je nahrazena u bělicího aktivátoru jako následek nukleofilního napadení bělicího aktivátoru aniontovou perhydrolyzou. Výhodnou odstupující skupinou je fenylsulfonát.

Výhodnými příklady bělicích aktivátorů podle výše uvedených vzorců jsou (6-oktanamidokaproyl)oxybenzensulfonát, (6-nonanamidokaproyl)oxybenzensulfonát, (6-dekanamidokaproyl)oxybenzensulfonát a jejich směsi, jak je uvedeno v U.S. patentu 4 634 551, uváděném zde jako odkaz.

Jiná skupina bělicích aktivátorů obsahuje aktivátory benzoxazinového typu, uvedené v U.S. patentu 4 966 723, Hodge a kol., vydáno 30. října 1990, uváděném zde jako odkaz. Vysoce výhodný aktivátor benzoxazinového typu je:



Ještě jiná výhodná skupina bělicích aktivátorů obsahuje acyl laktamové aktivátory, zejména acyl kaprolaktamy a acyl valerolaktamy obecných vzorců:



kde R^6 je H nebo alkylová, arylová, alkoxyarylová nebo alkarylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku. Mezi vysoce výhodné laktamové aktivátory patří benzoylkaprolaktam, oktanoylkaprolaktam, 3,5,5-trimethylhexanoylkaprolaktam, nonanoylkaprolaktam, dekanoylkaprolaktam, undecenoylkaprolaktam, benzoylvalerolaktam, oktanoylvalerolaktam, nonanoylvalerolaktam, 3,5,5-trimethylhexanoylvalerolaktam a jejich směsi. Viz též U.S. patent 4 545 784, Sanderson, vydáno 8. října 1985, uváděný zde jako odkaz, kde jsou uvedeny acylkaprolaktamy, včetně benzoylkaprolaktamu, adsorbovaného na peroxoboritan sodný.

V dané oblasti techniky jsou známa také jiná bělicí činidla než kyslíková bělicí činidla a rovněž mohou být zde použita. Jedním typem nekyslíkového bělicího činidla, jež zaslouží zvláštní pozornost jsou fotoaktivovaná bělicí činidla, jako sulfonátované zinkové a/nebo hliníkové ftalocyaniny. Viz také U.S. patent 4 033 718, vydáno 5. července 1977, Holcombe a kol. Pokud se použijí, obsahují typicky detergentní prostředky 0,025 % hmotnostních až 1,25 % hmotnostních takových činidel, zejména sulfonátový ftalocyanin zinku.

Pokud je to žádoucí, mohou být bělicí činidla katalyzována pomocí sloučenin manganu. Takové sloučeniny jsou velmi dobře známé v dané oblasti techniky a zahrnují například na manganu založené katalyzátory uvedené v U.S. patentu 5 246 621, U.S. patentu 5 244 594, U.S. patentu 5 194 416, U.S. patentu 5 114 606 a Evropských patentových přihláškách publikovaných pod číslem 549 271A1, 549 272A1, 544 440A2 a 544 490A1. Mezi výhodné katalyzátory patří $Mn^{IV}_2(u-O)_3(1,4,7\text{-trimethyl-}1,4,7\text{-triazacyklononan})_2(PF_6)_2$, $Mn^{III}_2(u-O)_1(u-OAc)_2(1,4,7\text{-trimethyl-}1,4,7\text{-triazacyklononan})_2(ClO_4)_2$, $Mn^{IV}_4(u-O)_6(1,4,7\text{-triazacyklononan})_4(ClO_4)_4$, $Mn^{III}Mn^{IV}_4(u-O)_1(u-OAc)_2(1,4,7\text{-trimethyl-}1,4,7\text{-triazacyklononan})_2(ClO_4)_3$, $Mn^{IV}(1,4,7\text{-trimethyl-}1,4,7\text{-triazacyklononan})-(OCH_3)_3(PF_6)$ a jejich směsi. Ostatní bělicí

08.01.99

katalyzátory zahrnují katalyzátory popsané v U.S. patentu 4 430 343 a U.S. patentu 5 114 611. Použití manganu s různými komplexními ligandy ke zvýšení účinku bělení je také uvedeno v následujících amerických patentech: 4 728 455, 5 284 944, 5 246 612, 5 256 779, 5 280 117, 5 274 147, 5 153 161 a 5 227 084.

Jako praktické se jeví, ač se tím nemíní jakékoliv omezování, když se prostředky a způsoby zde uvedené upravují tak, aby poskytovaly alespoň jeden díl na deset milionů aktivních bělicích katalyzátorových látek ve vodném pracím roztoku a výhodné je 0,1 ppm až 700 ppm, výhodněji 1 ppm až 500 ppm katalyzátorových látek v pracím prostředku.

Kobaltové bělicí katalyzátory jsou známé a jsou popsány například v M. L. Tobe "Base Hydrolysis of Transition-Metal Complexes", Adv. Inorg. Bioinorg. Mech. (1983), 2, str. 1-94. Nejvýhodnější kobaltové katalyzátory používané zde jsou kobaltové pentaaminové acetáty mající vzorec $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}]\text{T}_y$, kde "OAc" znamená acetátovou část a "T_y" znamená anion, zejména pentaaminacetát chlorid, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{OAc})_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{SO}_4)$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{BF}_4)_2$ a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{NO}_3)_2$ (zde "PAC").

Tyto kobaltové katalyzátory se snadno připraví známými způsoby, jak uvádí například Tobe ve výše uvedeném odkazu, dále U.S. patent 4 810 410, Diakun a kol., vydán 7. března 1989, J. Chem. Ed. (1989), 66 (12), 1043-45, The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds, W. L. Jolly (Prentice-Hall, 1970), str. 461-3, Inorg. Chem. 18, 1497-1502 (1979), Inorg. Chem. 21, 2881-2885 (1982), Inorg. Chem. 18, 2023-2025 (1979), Inorg. Synthesis, 173-176 (1960), a Journal of Physical Chemistry, 56, 22-25 (1952).

Při praktickém použití, nikoliv však s omezením se prostředky a čistící postupy zde uvedené upraví tak, aby v pracím prostředí byla obsažena alespoň jedna část aktivního bělicího katalyzátoru na 100 milionů, výhodně 0,01 ppm až 25 ppm, výhodněji 0,05 ppm až 10 ppm, nejvýhodněji 0,1 ppm až 5

ppm bělicího katalyzátoru v práci kapalině.

Enzymy

Enzymy mohou být ve zde uvedených detergentních prostředcích zahrnuty pro nejrůznější účely, včetně odstraňování skvrn na bázi proteinů, cukrů nebo triglyceridů z povrchů substrátů, pro prevenci před nežádoucím zapouštěním barev, například při praní a obnovování tkanin. Mezi vhodné enzymy patří proteázy, lipázy, celulázy, peroxidázy a jejich směsi z různých zdrojů, jako jsou rostliny, zvířata, bakterie, houby a kvasinky. Výhodný výběr závisí na faktorech jako je pH aktivita a/nebo optimum stability, termostabilita a stabilita vůči aktivním detergentům, plnivům a podobně. Z tohoto hlediska jsou výhodné bakteriální nebo plísňové enzymy, jako bakteriální amylázy a plísňové celulázy.

Pod pojmem "deterzivní enzymy", ve smyslu jak je zde používán se rozumí enzymy mající čistící, skvrny odstraňující nebo jiné užitečné žádané účinky v prádelnách, při čištění tvrdých povrchů nebo pro osobní péči. Výhodné deterzivní enzymy jsou hydrolázy, jako proteázy, amylázy a lipázy. Mezi výhodné enzymy pro účely potřeby v prádelnách patří, aniž by se tím jejich výběr omezoval, proteázy, celulázy, lipázy a peroxidázy. Vysoce výkonné pro automatické umývání nádobí jsou amylázy a/nebo proteázy, včetně jak běžně dostupných typů a zlepšených typů, které navíc jsou více kompatibilní pokud se týká bělení a mají další postupná dílčí zlepšení z hlediska sklonu k deaktivaci bělení.

Enzymy jsou obvykle včleňovány do detergentů nebo detergentních aditivních prostředků v množstvích dostatečných k poskytnutí "čistícího-účinného množství". Pojem "čistící-účinné množství" se týká jakéhokoli množství schopného poskytnout čistící, skvrny odstraňující, bělicí, odbarvovací, deodorační nebo svěžest zvyšující účinek na podkladech jako je tkanina, nádobí apod. Při praktických případech použití komerčních preparátů jsou typická množství

do 5 mg hmotnosti, typičtěji 0,01 mg až 3 mg aktivního enzymu na gram detergentního prostředku. Jinak zde uvedené prostředky typicky obsahují 0,001 % hmotnostních až 5 % hmotnostních, s výhodou 0,01 % hmotnostních až 1 % hmotnostních komerčního enzymatického preparátu. Proteázové enzymy jsou obvykle přítomny v těchto komerčních preparátech v množstvích poskytujících 0,005 až 0,1 Ansonových jednotek (AU) aktivity na gram prostředku. Pro určité detergenty, jako při automatickém mytí nádobí, je možné zvýšit obsah aktivního enzymu komerčního preparátu tak, aby bylo minimalizováno celkové množství nekatalyticky aktivních materiálů a aby se zlepšily finální výsledky vzhledem ke tvoření skvrn/filmu. Vyšší aktivní množství mohou být také žádána u vysoce koncentrovaných detergentních formulací.

Vhodnými příklady proteáz jsou subtilisiny, které se získávají ze zvláštních kmenů *B. subtilis* a *B. licheniformis*. Jedna vhodná proteáza, získávaná z kmene *Bacillus*, má maximum aktivity v rozmezí pH 8 až 12, je vyvíjena a prodávána jako ESPERASE^R firmou Novo Industries A/S v Dánsku, dále "Novo". Příprava tohoto enzymu a analogické enzymy jsou popsány v GB 1 243 784; Novo. Mezi jiné vhodné proteázy patří ALCALASE^R a SAVINASE^R od Novo a MAXATASE^R od International Bio-Synthetics, Inc., Nizozemsko i Protease A, jak je uvedeno v EP 130 756 A, 9. ledna 1985 a Protease B, jak je uvedeno v EP 303 761 A, 28. dubna 1987 a EP 130 756 A, 9. ledna 1985. Viz také vysoké pH proteázy od bacillus sp. NCIMB 40338, uvedeno ve WO 9318140 A, Novo. Enzymatické detergenty obsahující proteázu, jeden nebo více jiných enzymů, a reverzibilní proteázový inhibitor jsou uvedeny ve WO 9203529 A, Novo. Mezi jiné výhodné proteázy patří ty, jež jsou uvedeny ve WO 9510591 A, Procter and Gamble. Pokud se to žádá, proteáza mající sníženou adsorpci a zvýšenou hydrolýzu, je dostupná jak je uvedeno ve WO 9507791, Procter and Gamble. Rekombinantní tripsinu podobná proteáza pro zde uvedené detergenty je uvedena ve WO 9425583, Novo.

Podrobněji lze uvést zvlášť výhodnou proteázu,

označovanou jako "Protease D", což je variantní karboxylhydroláza mající aminokyselinovou sekvenci nenalezenou v přírodě, jež byla odvozena od prekursoru karboxylhydrolázy substitucí odlišné aminokyseliny na množství aminokyselinových zbytků do polohy, jež je v uvedené karboxylhydroláze ekvivalentní poloze +76, s výhodou také v kombinaci s jedním nebo více aminokyselinových zbytků v polohách ekvivalentních těm, jež jsou vybrány ze skupiny kterou tvoří +99, +101, +103, +104, +107, +123, +27, +105, +109, +126, +128, +135, +156, +166, +195, +197, +204, +206, +210, +216, +217, +218, +222, +260 +265 a/nebo +274 podle číslování *Bacillus amyloliquefaciens* subtilisin, jak je popsáno ve WO 95/10615, publikované 20. dubna 1995, Grenencor International.

Užitečné proteázy jsou také popsány v PCT publikacích: WO 95/30010, publikované 9. listopadu 1995, The Procter and Gamble Company; WO 95/30011, publikované 9. listopadu 1995, The Procter and Gamble Company; WO 95/29979, publikované 9. listopadu 1995, The Procter and Gamble Company.

Zde lze uvést jako vhodné amylázy, aniž by se tím jejich výběr jakkoliv omezoval jen na automatické mytí nádobí, například alfa-amylázy popsané v GB 1 296 839, Novo, RAPIDASE^R, International Bio-Synthetics, Inc. a TERAMYL^R, Novo. FUNGAMYL^R, Novo je zvláště užitečná. Inženýrství enzymů, pokud se týká zvýšené stability, například oxidační stability, je známo. Viz například J. Biological Chem., díl 260, 11. června 1985, str. 6518-6521. Při určitém výhodném provedení zde uvedených prostředků může použití amyláz zvýšit stabilitu u detergentů jako jsou typy pro automatické mytí nádobí, zejména zvýšit oxidační stabilitu, jak bylo měřeno podle porovnání s referenčním bodem u TERAMYL^R při komerčním využití v roce 1993. Tyto uvedené výhodné amylázy se podílejí na vlastnostech označovaných jako "stabilitu-zlepšujících" amyláz, jež jsou charakterizovány při minimálním, avšak měřitelným zlepšením jedné nebo více z následujících: oxidační stabilita, například vůči peroxidu

vodíku tetraacetylethylendiaminu v pufovaném roztoku při pH 9 až 10, tepelná stálost, například při obvyklých teplotách praní kolem 60 °C nebo stálost vůči alkalickým látkám, například při pH 8 až 11, měřeno proti výše uvedenému referenčnímu bodu amylázy. Stabilita může být měřena za použití jakýchkoliv technických testů, jež se v dané oblasti techniky používají. Viz například reference uvedené ve WO 9402597. "Stabilitu-zlepšující" amylázy lze získat od Novo nebo Genencor International. Jedna skupina z velice výhodných amyláz zde uváděných je obecně odvozována za použití mutagenese přímo směřované na určité vazebné místo jedné nebo více amyláz *Bacillus* alfa-amyláz, bez ohledu k tomu, zda jeden, dva nebo několik amylázových řetězců jsou přímými prekurzory. Při použití u zde uvedených detergentních prostředků jsou výhodné oxidační "stabilitu-zlepšující" amylázy v porovnání s výše uvedenými referenčními amylázami, zejména z hlediska bělení, výhodněji to je bělení kyslíkové na rozdíl od chlorového bělení. Mezi takovéto amylázy patří (a) amyláza podle zde uvedené WO 9402597, Novo, 3. února 1944, jak je dále ilustrováno mutantem, v němž došlo k substituci za použití alaninu nebo threoninu, s výhodou threoninu, methioninového zbytku, umístěného v poloze 197 *B. licheniformis* alfa-amylázy známé jako TERMAMYL^R, nebo homologická poziční variace podobné výchozí amylázy, jako je *B. amyloliquefaciens*, *B. subtilis* nebo *B. staerothermophilus*, (b) stabilitu-zvyšující amylázy jak popisuje Genencor International v práci s názvem "Oxidatively Resistant alpha-Amylases" uveřejněné na 207. American Chemical Society National Meeting, 13 až 17 března 1994, Mitchinson. Zde lze poznamenat, že bělicí prostředky v detergentech pro automatické mytí nádobí inaktivují alfa-amylázy, ale zlepšují oxidační stabilitu amyláz, jež byly připraveny v Genencoru z *B. licheniformis* NCIB8061. Methionin (Met) byl identifikován jako nejvíce podobný zbytek, jež byl modifikován. Met byl vždy jednou substituován a to v polohách 8, 15, 197, 256, 304, 366 a 438, což vedlo k utvoření specifických mutantů,

přičemž jako zvlášť důležité lze uvést M197L a M197T s M197T variantou, jež je nejstabilnější z těch, jež byly podrobeny expresi. Stabilita byla měřena u CASCADE^R a SUNLIGHT^R, (c) mezi zvlášť výhodné amylázy jsou zde zahrnuty amylázové varianty mající doplňkovou modifikaci v přímé výchozí mateřské látce, jak je popsáno ve WO 9510603 A a jsou dostupné od Novo, jako DURAMYL^R. Mezi jiné amylázy se zlepšenou oxidační stabilitou patří ty, jež jsou uvedeny ve WO 9418314 Genencor International a WO 9402597, Novo. Jinými amylázami se zlepšenou oxidační stabilitou, jež mohou zde být použity jsou například ty, jež jsou odvozeny za použití mutagenese přímo směřované na určité vazebné místo chimerické, hybridní nebo prosté výchozí mateřské dostupné amylázy. Jsou dosažitelné i jiné výhodné enzymové modifikace. Viz WO 9509909 A, Novo.

Další amylázové enzymy jsou popsány ve WO 95/26397 a v přihlášce, která je v řízení, Novo Nordisk, PCT/DK96/00056. Specifické amylázové enzymy pro použití v detergentních prostředcích podle vynálezu zahrnují alfa-amylázy, které mají specifickou aktivitu alespoň o 25 % vyšší než je specifická aktivita Termamyl^R při teplotách v rozsahu 25 °C až 55 °C a při hodnotách pH v rozsahu 8 až 10, měřeno zkouškou Phadebas^R na aktivitu alfa-amylázy (tato zkouška je popsána na str. 9 až 10, WO 95/26397). Jsou zde rovněž zahrnuty alfa-amylázy, které jsou alespoň 80% homology s aminokyselinovými sekvencemi uvedenými v SEQ ID v referencích. Tyto enzymy jsou výhodně včleněny do pracích detergentních prostředků v množstvích 0,00018 % až 0,060 % hmotnosti čistého enzymu na celkovou hmotnost prostředku, výhodněji v množství 0,00024 % až 0,048 % čistého enzymu na celkovou hmotnost prostředku.

Celulázy, jež lze zde použít zahrnují jak bakteriální, tak plísňové typy, mající optimum pH mezi 5 a 9,5. U.S. 4 435 307, Barbesgoard a kol., 6. března 1984, popisuje vhodné plísňové celulázy z *Humicola insolens* nebo *Humicola* kmen DSM1800 nebo celulázu 212-produkující plíseň náležející do genu *Aeromonas* a celulázu extrahovanou z hepatopankreas

mořského měkkýše, *Dolabella Auricula Solander*. Vhodné celulázy jsou také uvedeny v GB-A-2 075 028, GB-A-2 095 275 a DE-OS-2 247 832. Zvláště výhodný je CARENZYME^R a CELLUZYME^R (Novo). Viz také WO 9117243, Novo.

Mezi vhodné lipázové enzymy pro použití do detergentů patří ty, jež jsou produkovány mikroorganismy *Pseudomonas* jako je *Pseudomonas stutzeri* ATCC 19.154, jak je popsáno v GB 1 372 034. Viz také lipázy v japonské patentové přihlášce 53 20487, vydané 24. února 1978. Tato lipáza je dostupná od Amano Pharmaceutical Co, Ltd., Nagoya, Japonsko, pod obchodním jménem Lipase P "Amano" nebo "Amano-P". Mezi jiné komerčně dostupné lipázy patří Amano-CES, lipáza z *Chromobacter viscosum*, například *Chromobacter viscosum*, var. *lypolyticum* NRRLB 3673 od Toyo Jozo Co., Tagata, Japonsko, *Chromobacter viscosum* lipázy od U.S. Biochemical Corp., USA a Disoynt Co., Nizozemsko a lipáza z *Pseudomonas gladioli*. LIPOLASE^R enzym odvozený od *Humicola lanuginosa* a komerčně dostupný od Novo, viz také EP 341 947 je výhodná lipáza pro zde uvedené použití. Varianty lipázy a amylázy stabilizované proti peroxidázovým enzymům jsou popsány ve WO 9414951, Novo. Viz také WO 9205249 a RD 94359044.

Navzdory velkému počtu publikací o lipázových enzymech, pouze lipáza odvozená od *Humicola lanuginosa* a produkována v *Aspergillus oryzae* jako host se používá jako aditivum pro prací produkty tkanin. Je dostupná od Novo Nordisk pod obchodním jménem LipolaseTM a zmíněna shora. Za účelem optimalizace při odstraňování skvrn s použitím Lipolase, Novo Nordisk vypracoval řadu variant. Jak je popsáno ve WO 92/05249, varianta D96L přírodní lipázy *Humicola lanuginosa* zlepšuje odstraňování skvrn od sádla faktorem 4,4 oproti náhodnému typu lipázy (enzymy srovnatelné v množství 0,075 až 2,5 mg proteinu na litr). Research Disclosure č. 35 944 publikováno 10. března 1994, Novo Nordisk uvádí, že lipázová varianta (D96L) může být přidána v množství odpovídajícím 0,001 až 100 mg (5 až 500 000 LU/litr) lipázové varianty na litr pracího roztoku. Podle

předkládaného vynálezu se dosáhne uspokojivého zlepšení bělosti tkanin při použití D96L varianty v detergentních prostředcích obsahujících primární alkyl alkoxylovaných sulfátových povrchově aktivních látek s rozvětvením uprostřed řetězce způsobem zde popsaným, zejména když se D96L použije v rozsahu 50 LU až 8500 LU na litr pracího roztoku.

Cutinázové enzymy vhodné pro zde uvedené použití jsou popsány ve WO 8809367 A Genencor.

Peroxidázové enzymy mohou být použity v kombinaci se zdroji kyslíku, například peroxokarbonáty, peroxoboráty, peroxidem vodíku atd. pro "mokré bělení" nebo prevenci proti přenosu barvy nebo pigmentů z podkladové látky do praní a tím přenášení barvy na jiné podkladové látky přítomné v pracím roztoku (zabarvování). Mezi známé peroxidázy patří křenová peroxidáza, lignináza a haloperoxidáza, jako je chlorperoxidáza nebo bromperoxidáza. Peroxidázu obsahující detergentní prostředky jsou uvedeny ve WO 89099813 A, 19 října 1989, Novo.

Oblast enzymových látek a způsoby jejich začleňování do syntetických detergentních prostředků je také popsáno ve WO 9307263 A a WO 9307260 A, Genencor International, WO 8908694 A, Novo a U.S. 3 553 139, 5. ledna 1971, Mc Carty a kol. Enzymy jsou dále popsány v U.S. 4 101 457, Place a kol., 18. července 1978, a U.S. 4 507 219, Hughes, 26. března 1985. Enzymové látky použitelné pro kapalně detergentní formulace a jejich začlenění do těchto formulací je popsáno v U.S. 4 261 868, Hora a kol., 14. duben 1981. Enzymy pro použití v detergentech mohou být stabilizovány rozmanitými způsoby. Enzymační stabilizační způsoby jsou uvedeny a to i na příkladech v U.S. 3 600 319, 17. srpna 1971, Gedge a kol., EP 199 405 a EP 200 586, 29. října 1986, Venegas. Stabilizační enzymové systémy jsou také uvedeny například v U.S. 3 519 570. Použitelný *Bacillus*, sp. AC13 dávající proteázy, xylanázy a celulózy, jsou popsány ve WO 9401532 A, Novo.

Enzymový stabilizační systém

Prostředek obsahující enzym může případně obsahovat 0,001 % hmotnostní až 10 % hmotnostních, výhodně od 0,005 % hmotnostních až do 8 % hmotnostních, nejvýhodněji 0,01 % hmotnostní až 6 % hmotnostních enzymového stabilizačního systému. Enzymový stabilizační systém může být jakýkoliv stabilizační systém, který je kompatibilní s daným deterzivním systémem. Takový systém může být inherentně poskytován jinými aktivními látkami ve formulaci nebo může být přidáván odděleně, například formulátorem nebo výrobcem enzymů připravovaných pro detergenty. Takové stabilizační systémy mohou například obsahovat vápenaté ionty, kyselinu orthoboritou, propylenglykol, karboxylové kyseliny s krátkým uhlovodíkovým řetězcem, boronové kyseliny a jejich směsi a jsou navrhovány pro různé stabilizační problémy v závislosti na typu a fyzikální formě daného detergentního prostředku.

Jeden stabilizační postup tkví v použití ve vodě rozpustných zdrojů vápenatých a/nebo hořečnatých iontů v konečných prostředcích, kde jsou takové ionty poskytovány enzymům. Vápenaté ionty jsou obecně účinnější než hořečnaté ionty a je výhodnější, použije-li se pouze jeden typ kationtu. Typické detergentní prostředky, zejména kapalné, obsahují 1 až 30, s výhodou 2 až 20, nejvýhodněji 8 až 12 milimolů vápníkových iontů na 1 litr hotového detergentního prostředku, přičemž jsou možné obměny v závislosti na faktorech, jako je multiciplita, typ a koncentrace začleněných enzymů. S výhodou se používají ve vodě rozpustné vápenaté nebo hořečnaté soli, včetně chloridu vápenatého, formátu vápenatého, maleátu vápenatého, hydroxidu vápenatého a acetátu vápenatého, obecněji lze použít síran vápenatý hořečnaté soli odpovídající uvedeným příkladům vápenatých solí. Je možné ovšem použít zvýšené koncentrace vápníku a/nebo hořčíku, například pro podporu účinku na mazání-řezání u některých typů povrchově aktivních látek.

Při jiném postupu lze použít boráty. Viz Severson,

U.S. 4 537 706. Pokud se použijí borátové stabilizátory, mohou být v koncentraci do 10 % hmotnostních nebo více, vztaženo na prostředek, nicméně typičtější jsou úrovně koncentrací do 3 % hmotnostních kyseliny orthoborité nebo jiných borátových sloučenin, jako je borax nebo orthoboritan, jež jsou vhodné pro použití u kapalných detergentů. Substituované typy kyseliny orthoborité jako je kyselina fenylboritá, butanboritá, p-bromfenylboritá apod., mohou být použity místo kyseliny orthoborité a snižovat celkovou koncentraci boru v detergentních prostředcích, což právě umožňuje použití takovýchto substituovaných borových derivátů.

Stabilizační systémy určitých čistících prostředků, například prostředků pro automatické mytí nádobí, mohou dále obsahovat do 10 % hmotnostních, s výhodou 0,01 % hmotnostní až 6 % hmotnostních lapačů bělicího chloru, jež se přidávají, aby zabránily chlorovým bělicím látkám v napadání a inaktivování enzymů, zvláště v zásaditých podmínkách. Zatímco koncentrace chloru ve vodě může být malá, typicky v rozmezí 0,5 ppm do 1,75 ppm, dostupný chlor v celkovém objemu vody, která se dostává do styku s enzymy, například během mytí nádobí nebo praní tkanin, může být relativně velký, enzymová stabilita vůči chloru je někdy problematická. Peroxoboritany nebo peroxouhličitany, které mají schopnost reagovat s bělicím chlorem, bývají přítomny v určitých okamžicích v prostředcích v množstvích, jež jsou počítány odděleně od stabilizačních systémů, což může v konkrétních případech vést k problémům - potom použití přídatných přídatných stabilizátorů vzhledem k chloru nemusí být z nejobecnějšího hlediska podstatné, nicméně jejich použití může vést ke zlepšeným výsledkům. Vhodné lapače chloridových iontů jsou velmi dobře známy a jsou snadno dostupné a k použití to mohou být soli obsahující amonné kationty se siřičitanem, hydrogensířičitanem, thiosiřičitanem, thiosíranem, jodidem atd. Také je možné použít antioxidanty, jako je karbamát, askorbát atd., organické aminy, jako kyselina

ethylendiamintetraoctová (EDTA) nebo její soli s alkalickými kovy, monoethanolamin (MEA) a jejich směsi. Podobně mohou být začleněny speciální enzymové inhibiční systémy tak, aby rozdílné enzymy měly maximální kompatibilitu. Pokud je to žádoucí, mohou být také použity jiné obvyklé lapače, jako hydrogensíran, dusičnan, chlorid, zdroje peroxidu vodíku, jako tetrahydrát peroxoboritanu sodného, monohydrát peroxoboritanu sodného a peroxokarbonát sodný i fosfáty, kondenzované fosfáty, acetáty, benzoáty, citráty, formáty, laktáty, maláty, vinany, salicyláty atd., a jejich směsi. Obecně mohou vykonávat funkci lapačů chloru složky uvedené pod lépe patrnými funkcemi (například zdroje peroxidu vodíku), kde není absolutní požadavek na přidávání oddělených lapačů chloru, kromě toho působící látka může mít funkci, která je odlišná než u provedení obsahujícího enzym podle tohoto vynálezu, dokonce může být lapač přidáván pouze pro získání optimálních výsledků. Navíc lze předpokládat, že formulátor mající dobrou zručnost a zkušenost v daném chemickém oboru při používání enzymových lapačů nebo stabilizátorů, u kterých je třeba především sledovat hledisko nekompatibility, dokáže používat i jiné reaktivní látky. Pokud se týká použití amonných solí, mohou být takové soli jednoduše smíchány s detergentním prostředkem, ale jsou náchylné k absorbování vody a/nebo uvolňování amoniaku během skladování. Tudíž je vhodné, aby takové materiály, pokud jsou přítomné byly chráněny v částicích tak, jak je popsáno v US 4 652 392, Baginski a kol.

Plniva

Prostředek podle vynálezu obsahuje také výhodně detergentní plniva vybrané z aluminosilikátů a silikátů, které ovlivňují minerální, zejména Ca a/nebo Mg tvrdost v prací vodě a které pomáhají odstraňovat nečistoty z povrchů.

Vhodná silikátová plniva zahrnují ve vodě rozpustné pevné látky a mají řetězovou, vrstevnou nebo trojrozměrnou

strukturu a rovněž amorfni pevné nebo nestrukturální kapalné typy. Výhodné jsou silikáty alkalických kovů, zejména ty, jež mají poměr $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ v rozmezí 1,6:1 do 3,3:1, včetně, zejména pro účely automatického mytí nádobí pevné, ve vodě rozpustné silikáty prodávané PQ Corp. pod obchodním jménem BRITESIL^R, například BRITESIL H20; a vrstvené silikáty, jak je popsáno v U.S. 4 664 839, 12. května 1987, H. P. Rieck. NaSKS-6, někdy označovaný "SKS-6" je krystalický vrstvený bezhliníkový silikát $\delta\text{-Na}_2\text{SiO}_5$ prodávaný firmou Hoechst a je výhodně v granulovaných pracích prostředcích. Viz preparativní metody v patentu DE-A-3 417 649 a DE-A-3 742 043. Mohou zde být použity další vrstvené silikáty obecného vzorce $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, kde M znamená sodík nebo vodík, x je číslo od 1,9 do 4, výhodně 2 a y je číslo od 0 do 20, výhodně 0. Také se mohou použít vrstvené silikáty od Hoechst zahrnující NaSKS-5, NaSKS-7 a NaSKS-11, jako alfa, beta a gama formy. Mohou být použity také jiné silikáty, například silikát hořečnatý, sloužící jako odlehčující činidlo v granulovaných formulacích, jako stabilizační činidlo pro bělicí činidla a jako složka pro regulační systémy tvorby mydlin.

Rovněž jsou vhodné syntetické krystalické iontoměničové materiály nebo hydráty, mající řetězovou strukturu a složení představované v následující anhydridové formě: $x\text{M}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{M}'\text{O}$, kde M znamená Na a/nebo K, M' znamená Ca a/nebo Mg, y/x je 0,5 až 2,0, z/x je 0,005 až 1,0, jak je uvedeno v U.S. 5 427 711, Sakaguchi a kol., 27. června 1995.

Aluminosilikátová plniva jsou zejména užitečná v granulovaných detergentech, ale mohou být také včleněna do kapalin, past nebo gelů. Vhodná pro účely podle vynálezu jsou ta, která mají empirický vzorec: $[\text{M}_z(\text{AlO}_2)_z(\text{SiO}_2)_v] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, kde z a v jsou celá čísla alespoň 6, molární poměr z ku v je v rozmezí 1,00 do 0,5 a x je číslo od 15 do 264. Tyto aluminosilikáty mohou mít krystalickou nebo amorfni strukturu a mohou být v přírodě se vyskytující nebo mohou být získány synteticky. Způsob přípravy aluminosilikátů je popsán v U.S. patentu 3 985 669, Krummel a kol., 12. října 1976. Výhodné

syntetické krystalické aluminosilikátové iontoměničové materiály zde použitelné jsou dostupné pod označením Zeolite A, Zeolite P (B), Zeolite X a Zeolite MAP. Rovněž mohou být použity přírodní typy, zahrnující clinoptilolit. Zeolit A má vzorec: $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, kde x je 20 až 30, zejména pak 27. Dehydratované zeolity ($x = 0 - 10$) mohou zde být rovněž použity. Výhodné je, mají-li částice aluminosilikátu velikost průměru 0,1 až 10^{-6} m.

Detergentní plniva zde popsána na místě nebo po přidání k silikátům a aluminosilikátům zde popsaným jsou zahrnuty případně do prostředku podle vynálezu aby například regulovaly minerální, zejména Ca a/nebo Mg tvrdost vody nebo aby napomáhaly odstranění částic špíny z povrchů. Plniva mohou působit různými mechanizmy, například tvořením rozpustných nebo nerozpustných komplexů s ionty tvrdosti, iontovou výměnou, poskytnutím povrchu, který je příznivější k srážení tvrdých iontů než jsou povrchy, které mají být čištěny. Úroveň plniva může být závislá na koncovém použití a na fyzikální formě prostředku. Plnivové detergenty typicky obsahují alespoň 1 % plniva. Kapalně formulace typicky obsahují 5 % až 50 % typičtěji 5 % až 35 % plniva. Granulové formulace typicky obsahují 10 % až 80 %, typičtěji 15 % až 50 % plniva na hmotnost detergentního prostředku. Nižší nebo vyšší obsahy plniv nejsou vyloučeny. Například některá detergentní aditiva nebo formulace s vysokou povrchovou aktivností mohou být bez plniva.

Vhodná plniva jsou vybrána ze skupiny obsahující fosfáty a polyfosfáty, zejména sodné soli; uhličitany, hydrogenuhličitany, seskviuhličitany a uhličitanové minerály jiné než uhličitan sodný nebo seskviuhličitan sodný; organické mono-, di-, tri- a tetrakarboxyláty, zejména ve vodě rozpustné karboxyláty v kyselině, sodné, draselné nebo alkanolamoniové soli, rovněž oligomerní nebo ve vodě rozpustné nízkomolekulární polymerní karboxyláty, zahrnující alifatické a aromatické typy; a kyselinu fytoovou. Mohou být doplněny boráty, například pro účely pufrování pH nebo sulfáty,

zejména síranem sodným a ostatními plnivy nebo nosiči, které mohou být důležité v oblasti stabilních povrchově aktivních látek a/nebo plniva obsahujících detergentních prostředků.

Mohou být také použity plnivové směsi, někdy označované "plnivové systémy", obsahující dvě nebo více konvenčních plniv případně doplněné chelatačními činidly, pH-pufry nebo plnidly, ačkoliv posledně uvedené materiály jsou počítány odděleně, když se uvádí množství materiálů zde uvedených.

Pokud se jedná o relativní množství povrchově aktivních látek a plniv, výhodné plnivové systémy se typicky formulují tak, že hmotnostní poměr povrchově aktivní látky k poměru plniva je od 60:1 až 1:80. Některé výhodné prací detergenty mají uvedený poměr v rozsahu 0,90:1 až 4,0:1, výhodněji od 0,95:1 až 3,0:1.

Detergentní plniva obsahující fosfor jsou často výhodné tam, kde to legislativa dovoluje a zahrnují, nikoliv však s omezením alkalické, amonné a alkanolamoniové soli polyfosfátů, například tripolyfosfátů, pyrofosfátů, sklovité polymerní metafosfonáty a fosfonáty.

Vhodná uhličitanová plniva zahrnují uhličitaný alkalických kovů a kovů alkalických zemin, jak je uvedeno v patentové přihlášce DE č. 2 321 001, publikované 15. listopadu 1973, ačkoliv mohou být vhodné hydrogenuhličitan sodný, uhličitan sodný, seskviuhličitan sodný a ostatní uhličitanové materiály, jako je torna nebo jakékoliv násobné soli konvenčního uhličitanu sodného a uhličitanu draselného, jako jsou ty, co mají složení $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, pokud je bezvodý a také uhličitaný vaperaté, zahrnující kalcit, aragonit a vaterit, zejména formy mající velký povrch vzhledm k pevnému kalcitu, jako například semena nebo pro pužití v syntetických detergentních tyčinkách.

Vhodná organická detergentní plniva, zahrnují polykarboxylátové sloučeniny, včetně dikarboxylátů a trikarboxylátů, které nevykazují povrchově aktivní účinky. Typicky polykarboxylátová plniva mají několik karboxylátových

skupin, výhodně alespoň 3 karboxylátové skupiny.

Polykarboxylátová plniva se obvykle přidávají do přípravku podle vynálezu v kyselé formě, mohou se však také přidávat ve formě částečně neutrální, neutrální nebo alkalické. Při použití ve formě solí, jsou výhodně alkalické kovy, jako je sodík, draslík nebo lithium nebo alkanolamoniové soli.

Polykarboxylátová plniva zahrnují etherpolykarboxyláty, jako oxydisukcináty, viz Berg, US patent 3 128 287, 7. dubna 1964 a Lamberti a kol. a US patent 3 635 830, 18. ledna 1972.

Plniva "TMS/TDS" jsou popsány v US patentu 4 663 071, Bush a kol., 5. května 1987; ostatní etherpolykarboxyláty zahrnující cyklické sloučeniny a alicyklické sloučeniny, jak jsou popsány v US patentech 3 923 679, 3 385 163, 4 158 635, 4 120 874 a 4 102 903.

Jakožto další užitečná detergentní plniva se uvádějí ether hydroxypolykarboxyláty, kopolymery maleinanhydridu s ethylenem nebo vinylmethyletherem;

1,3,5-trihydroxybenzen-2,4,6-trisulfonová kyselina;

karboxymethyloxyjantarová kyselina, různé soli

s alkalickými kovy, amoniové soli a substituované amoniové soli polyoctových kyselin, například ethylendiamintetraoctová kyselina a nitrilotrioctová kyselina a mellitová kyselina, kyselina jantarová, polymaleinová kyselina,

benzen-1,3,5-trikarboxylová kyselina,

karboxymethyloxyjantarová kyselina a jejich rozpustné soli.

Citrátová plniva, například kyselina citronová a její rozpustné soli (zejména sodné soli) jsou polykarboxylátová plniva zvláštní důležitosti pro vysoce účinné kapalně detergentní formulace v důsledku své schopnosti obnovovat zdroje a biodegradabilitu. Citráty se také mohou používat v granulovaných prostředcích, zejména ve směsi se zeolitovými a/nebo vrstvenými silikátovými plnivy. Oxydisukcináty jsou rovněž vhodné v takových prostředcích a směsích.

Kde to je povoleno, zejména ve formulacích tvaru tyčinek, používaných pro ruční praní, mohou se použít fosfáty alkalických kovů, jako je tripolyfosfát sodný, pyrofosfát

sodný a ortofosfát sodný. Také se mohou použít fosfonátová plniva jako je ethan-1-hydroxy-1,1-difosfonát a ostatní známé fosfonáty, například ty, jež jsou popsány v U.S. 3 159 581; 3 213 030; 3 422 021; 3 400 148 a 3 422 137 a mohou mít žádanou účinnost proti tvoření kamene.

Některé deterzivní povrchově aktivní látky nebo jejich homology s krátkým řetězcem mají také funkci plniva. Pro jednoznačnost, tyto materiály se uvažují, pokud mají povrchově aktivní schopnost, jako deterzivní povrchově aktivní látky. Výhodné typy pro plnivovou funkci jsou: 3,3-dikarboxy-4-oxa-1,6-hexandioáty a příbuzné sloučeniny uvedené v U.S. patentu 4 566 984, Bush, vydáno 28. ledna 1986. Mezi užitečná plniva kyseliny jantarové patří C_5 - C_{20} alkyl a alkenyl jantarové kyseliny a jejich soli. Sukcinátová plniva také zahrnují: laurylsukcinát, myristylsukcinát, palmitylsukcinát, 2-dodecenylsukcinát (výhodný), 2-pentadecylsukcinát apod. Laurylsukcináty jsou popsány v Evropské patentové přihlášce 86200690.5/0 200 263, publikované 5. listopadu 1986. Mastné kyseliny, například C_{12} - C_{18} monokarboxylové kyseliny mohou být také včleněny do prostředků jako povrchově aktivní/plnivové materiály buď samotné nebo v kombinaci se shora uvedenými plnivy, zejména citrátovými a/nebo sukcinátovými plnivy k dodání plnicí účinnosti. Ostatní vhodné polykarboxyláty jsou uvedeny v U.S. patentu 4 144 226, Crutchfield a kol., 13. března 1979 a v U.S. patentu 3 308 067, Diehl, 7. března 1967. Viz také Diehl, U.S. patent 3 723 322.

Ostatní typy anorganických plniv, které mohou být zde použity mají vzorec $(M_x)_iCa_y(CO_3)_z$, kde x a i jsou celá čísla od 1 do 15, y je celé číslo od 1 do 10, z je celé číslo od 2 do 25. M_i jsou kationty, přičemž alespoň jeden z nich je ve vodě rozpustný a rovnice $\sum_i =_{1-15} (x_i \text{ násobeno valencí } M_i) + 2y = 2z$ je splněna tak, že rovnice má neutrální nebo vyrovnaný náboj. Tato plniva jsou uváděna jako "minerální plniva". Plniva mohou obsahovat krystalovou vodu nebo jiné anionty než uhličitanové s tím, že celkový náboj je vyrovnaný

nebo neutrální. Náboj nebo valenční účinky takových aniontů by měly být přidány na pravou stranu shora uvedené rovnice. Výhodně je zde přítomný ve vodě rozpustný kation, který je vybráný ze skupiny, která obsahuje vodík, ve vodě rozpustné kovy, bor, amonium, křemík a jejich směsi, výhodněji sodík, draslík, vodík, lithium, amonium a jejich směsi, nejvýhodněji sodík a draslík. Neomezující příklady neuhličitánových aniontů zahrnují ty, které jsou vybrány ze skupiny obsahující chlorid, sulfát, fluorid, kyslík, hydroxid, oxid křemičitý, chroman, dusičnan, boritan a jejich směsi. Výhodná plniva tohoto typu v nejjednodušší formě jsou vybrány ze skupiny, která obsahuje $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{NaKCa}(\text{CO}_3)_3$, $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ a jejich kombinace. Zvláště výhodný materiál pro plniva zde popsany je $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ v jakékoliv krystalické modifikaci. Vhodná plniva shora uvedeného typu jsou ilustrovány dále a zahrnují přírodní nebo syntetické formy jednoho nebo kombinace několika následujících minerálů. Afghanit, Andersonit, Ashcroftin Y, Beyerit, Borcarit, Burbankit, Butschliit, Cancrinit, Carbocernait, Carletonit, Davyn, Donnayit Y, Fairchildit, Ferrisurit, Franzinit, Gaudefroyit, Gaylussit, Girvasit, Gregoryit, Jouravskit, Kamfaugit Y, Kettenerit, Khanneshit, LepersonnitGd, Liottit, Mckelveyit Y, Microsommit, Mroseit, Natrofairchildit, Nyerereit, RemonditCe, Sacrofanit, Schrockingerit, Shortit, Surit, Tunisit, Tuscanit, Tyrolit, Vishnevit a Zemkorit. Výhodné minerální formy zahrnují Nyerereit, Fairchildit a Shortit.

Deterzivní povrchově aktivní látky

Detergentní prostředky podle předkládaného vynálezu výhodně obsahují další povrchově aktivní látky, zde také uváděné jako ko-surfaktanty. Je třeba vzít v úvahu, že povrchově aktivní látky s rozvětveným řetězcem připravené způsobem podle vynálezu mohou být použity v čistících prostředcích samotné nebo v kombinaci s jinými deterzivními

povrchově aktivními látkami. Typicky, plně formulované čisticí prostředky budou obsahovat směs povrchově aktivních látek za účelem získání široké čisticí škály na různé špíny a skvrny a při různých podmínkách použití. Jedna výhoda povrchově aktivních látek s rozvětveným řetězcem spočívá v jejich schopnosti být snadno formulovány v kombinaci s jinými typy povrchově aktivních látek. Neomezující příklady dalších povrchově aktivních látek, které mohou být zde použity, typicky v množství od 1 % do 55 % hmotnostních, zahrnují nenasycené sulfáty, jako oleylsulfát, C_{10} - C_{18} alkylalkoxysulfáty ("AE_xS"; zejména 1-7 ethoxysulfáty), C_{10} - C_{18} glycerol ethersulfáty, C_{10} - C_{18} alkyl polyglykosidy a jejich odpovídající sulfátované polyglykosidy, a C_{12} - C_{18} alfa-sulfonátované estery mastných kyselin. Mohou být také použité neiontové povrchově aktivní látky, jako jsou ethoxylované C_{10} - C_{18} alkoholy a alkylfenoly (například C_{10} - C_{18} EO (1-10)). Jestliže to je žádoucí, mohou být také do prostředku zahrnuty konvenční povrchově aktivní látky, jako jsou C_{12} - C_{18} betainy a sulfobetainy ("sultainy"). C_{10} - C_{18} aminoxidy a pod. mohou být také zahrnuty do celkového prostředku. Mohou být rovněž použity amidy C_{10} - C_{18} N-alkyl polyhydroxy mastných kyselin. Typické příklady zahrnují C_{12} - C_{18} N-methylglukamidy. Viz WO 9206154. Ostatní povrchově aktivní látky odvozené od cukrů zahrnují amidy N-alkoxy polyhydroxy mastných kyselin, jako C_{10} - C_{18} N-(3-methoxypropyl)glukamid. Pro snížení pěnění mohou být použity N-propyl až N-hexyl C_{12} - C_{18} glukamidy. Rovněž mohou být použita konvenční mýdla C_{10} - C_{20} . Jestliže se požaduje vyšší pěnivost, mohou se použít mýdla s rozvětveným řetězcem C_{10} - C_{16} . C_{10} - C_{14} alkylbenzensulfonáty (LAS), které se často používají v pracích detergentních prostředcích mohou být také použity s rozvětvenými povrchově aktivními látkami podle vynálezu.

V detergentních prostředcích podle vynálezu se používají tyto další povrchově aktivní látky v širokém rozsahu. Typický seznam aniontových, neiontových,

amfolytických a obojetných tříd a druhů těchto dalších povrchově aktivních látek je uveden v U.S. patentu 3 644 961, Norris, 23. května 1972. Amfoterní povrchově aktivní látky jsou rovněž popsány podrobně v "Amphoteric Surfactants, 2. vydání", E.G. Lomax, publikováno 1996, Marcel Dekker Inc.

Prací detergentní prostředky podle předkládaného vynálezu typicky obsahují od 0,1 % do 35 %, výhodně od 0,5 % do 15 % dalších povrchově aktivních látek. Vybrané další povrchově aktivní látky jsou dále identifikovány následovně.

(1) Aniontové další povrchově aktivní látky

Neomezující příklady dalších užitečných aniontových povrchově aktivních látek zde uvedené, typicky v množství od 0,1 % do 50 % hmotnostních zahrnují konvenční $C_{11}-C_{18}$ alkylbenzensulfonáty ("LAS") a primární, rozvětvené a nahodilé $C_{10}-C_{20}$ alkylsulfáty ("AS"), $C_{10}-C_{18}$ sekundární (2,3) alkylsulfáty obecného vzorce $CH_3(CH_2)_x(CHOSO_3^-M^+)CH_3$ a $CH_3(CH_2)_y(CHOSO_3^-M^+)CH_2CH_3$, kde x a $(y + 1)$ jsou celá čísla alespoň 7, výhodně alespoň 9 a M je kation usnadňující rozpustnost ve vodě, zejména sodík, nenasycené sulfáty, jako oleylsulfát, $C_{10}-C_{18}$ alfa-sulfonované estery mastných kyselin, $C_{10}-C_{18}$ sulfátové alkyl polyglykosidy, $C_{10}-C_{18}$ alkylalkoxysulfáty ("AE_xS", zejména EO 1-7 ethoxysulfáty) a $C_{10}-C_{18}$ alkylalkoxykarboxyláty (zejména EO 1-5 ethoxykarboxyláty). Do celkového prostředku mohou být rovněž zahrnuty $C_{12}-C_{18}$ betainy a sulfobetainy ("sultainy") a $C_{10}-C_{18}$ aminoxidy apod. Rovněž mohou být použity $C_{10}-C_{20}$ konvenční mýdla. Je-li požadovaná vysoká pěnovost, použijí se mýdla s rozvětveným řetězcem $C_{10}-C_{16}$. Ostatní konvenční užitečné aniontové další povrchově aktivní látky jsou uvedeny ve standartní literatuře.

Alkylalkoxysulfátové povrchově aktivní látky používané zde jsou výhodně ve vodě rozpustné soli nebo kyseliny obecného vzorce $RO(A)_mSO_3M$, kde R je nesubstituovaná $C_{10}-C_{24}$ alkylová nebo hydroxyalkylová skupina obsahující $C_{10}-C_{24}$

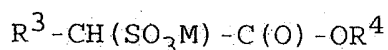
alkylovou složku, výhodně C_{12} - C_{18} alkyl nebo hydroxyalkyl, výhodněji C_{12} - C_{15} alkyl nebo hydroxyalkyl, A je ethoxylová nebo propoxylová jednotka, m je větší než nula, typicky mezi 0,5 a 6, výhodněji mezi 0,5 a 3, a M je vodík nebo kation, který může být například kation kovu (například sodík, draslík, lithium, vápník, hořčík, atd.), amoniový nebo substituovaný amoniový kation. Alkylethoxylované a rovněž alkylpropoxylované sulfáty jsou také zde zahrnuty. Specifické příklady substituovaných amoniových kationtů zahrnují ethanol-, triethanol-, methyl-, dimethyl-, trimethylamoniové kationty a kvarterní amoniové kationty, jako tetramethylamonium a dimethylpiperidinium a takové, které jsou odvozeny od alkylaminů, jako je ethylenamin, diethylamin, triethylamin, jejich směsi apod. Příklady povrchově aktivních látek zahrnují C_{12} - C_{15} alkylpolyethoxylát (1,0) sulfát (C_{12} - $C_{15}E(1,0)M$), C_{12} - C_{15} alkylpolyethoxylát (2,25) sulfát (C_{12} - $C_{15}E(2,25)M$), C_{12} - C_{15} alkylpolyethoxylát (3,0) sulfát (C_{12} - $C_{15}E(3,0)M$) a C_{12} - C_{15} alkylpolyethoxylát (4,0) sulfát (C_{12} - $C_{15}E(4,0)M$), kde M je konvenčně vybrán ze sodíku a draslíku.

Alkylsulfátové povrchově aktivní látky užitečné zde jsou výhodně ve vodě rozpustné soli nebo kyseliny obecného vzorce $ROSO_3M$, kde M je výhodně C_{10} - C_{24} hydrokarbyl, výhodně alkyl nebo hydroxyalkyl obsahující C_{10} - C_{18} alkylovou složku, výhodněji C_{12} - C_{15} alkyl nebo hydroxyalkyl a M je vodík nebo kation, který může být například kation kovu (například sodík, draslík, lithium), amoniový nebo substituovaný amoniový kation (například methyl-, dimethyl- a trimethylamoniové kationty a kvarterní amoniové kationty, jako tetramethylamonium a dimethylpiperidinium a kvarterní amoniové kationty odvozené od alkylaminů, jako je ethylenamin, diethylamin, triethylamin, jejich směsi apod).

Ostatní vhodné aniontové povrchově aktivní látky, které mohou zde být použity jsou alkylesterové sulfonátové povrchově aktivní látky, zahrnující lineární estery C_8 - C_{20} karboxylových kyselin (t.j. mastných kyselin), které jsou

sulfonované plynným SO_3 podle "The Journal of the American Oil Chemists Society", 52 (1975), str. 323-329. Vhodné výchozí materiály by měly zahrnovat přírodní mastné látky odvozené od loje, palmového oleje atd.

Výhodné alkylesterové sulfonované povrchově aktivní látky, zejména pro účely praní zahrnují alkylesterové sulfonované povrchově aktivní látky obecného vzorce



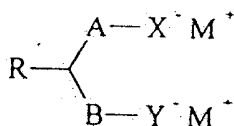
kde R^3 je $\text{C}_8\text{-C}_{20}$ hydrokarbyl, výhodně alkyl nebo jeho kombinace, R^4 je $\text{C}_1\text{-C}_6$ hydrokarbyl, výhodně alkyl nebo jeho kombinace, a M znamená kation, který tvoří ve vodě rozpustnou sůl s alkylester sulfonátem. Vhodné kationty tvořící sůl zahrnují kovy, jako je sodík, draslík a lithium a substituované nebo nesubstituované amoniové kationty, jako je monoethanolamin, diethanolamin a triethanolamin. Výhodně R^3 je alkyl a R^4 je methyl, ethyl nebo isopropyl. Zvláště výhodné jsou methylester sulfonáty, kde R^3 je $\text{C}_{10}\text{-C}_{16}$ alkyl.

V pracích detergentních prostředcích podle předkládaného vynálezu mohou být obsaženy i další aniontové povrchově aktivní látky pro deterzivní účely. Tyto látky mohou zahrnovat soli (například sodné, draselné, amoniové a substituované amoniové soli, jako jsou mono-, di- a triethanolaminové soli) mýdla, $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ primární nebo sekundární alkansulfonáty, $\text{C}_8\text{-C}_{24}$ olefinsulfonáty, sulfonované polykarboxylové kyseliny připravené sulfonací pyrolyzovaných produktů citrátů kovů alkalických zemin, například jak je popsáno v patentovém spisu GB č. 1 082 179, $\text{C}_8\text{-C}_{24}$ alkylpolyglykoethersulfonáty (obsahující do 10 molů ethylenoxidu); alkylglycerolsulfonáty, acylglycerolsulfonáty mastných kyselin, oylelglycerolsulfáty mastných kyselin, alkylfenoletylenoxidethersulfáty, parafinové sulfonáty, alkylfosfáty, isethionáty, jako jsou acylisethionáty, N-acyltauráty, alkylsukcinamáty a sulfosukcináty, monoestery sulfosukcinátů (zejména nasycené nebo nenasycené $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$

monoestery) a diestery sulfosukcinátů (zejména nasycené a nenasyčené C_6 - C_{12} diestery), sulfáty alkylpolysacharidů, jako jsou sulfáty alkylpolyglukosidu (neiontové nesulfátové sloučeniny popsané dále a alkylpolyethoxykarboxyláty obecného vzorce $RO(CH_2CH_2O)_k-CH_2COO-M^+$, kde R je C_8 - C_{22} alkyl, k je číslo od 0 do 10 a M rozpustný, sůl tvořící kation.

Pryskyřičné kyseliny a hydrogenované pryskyřičné kyseliny jsou rovněž vhodné, jako je kalafuna, hydrogenovaná kalafuna a pryskyřičné kyseliny a hydrogenované pryskyřičné kyseliny přítomné, nebo odvozené od talového oleje. Další příklady jsou popsány v "Surface Active Agents and Detergents" (díl I a II, Schwartz, Perry a Berch). Řada takových povrchově aktivních látek je uvedena v U.S. patentu 3 929 678, 30. prosince 1975, Laughlin a kol., sloupec 23, řádek 58 až sloupec 29, řádek 23 (zde uváděné jako odkaz).

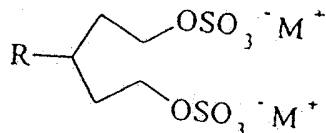
Výhodné disulfátové povrchově aktivní látky mají obecný vzorec



kde R je alkylová, substituovaná alkylová, alkenylová, arylová, alkarylová, etherová, esterová, aminová nebo amidová skupina s délkou řetězce C_1 až C_{28} , výhodně C_3 až C_{24} , nejvýhodněji C_8 až C_{20} , nebo vodík. A a B jsou nezávisle vybrány ze souboru, který zahrnuje alkylové, substituované alkylové a alkenylové skupiny s délkou řetězce C_1 až C_{28} , výhodně C_1 až C_5 , nejvýhodněji C_1 nebo C_2 nebo kovalentní vazbu, a A a B celkem obsahují alespoň dva atomy; A, B a R celkem obsahují 4 až 31 atomů uhlíku; X a Y jsou aniontové skupiny vybrané ze skupiny, která zahrnuje sulfát nebo sulfonát, s tím, že alespoň jedno X nebo Y je sulfátová skupina; a M je kationtová část, výhodně substituovaný nebo nesubstituovaný amoniový ion nebo ion alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin.

(c) 1,5 disulfátové sloučeniny, výhodně 1,5 C9-C23 alkyl nebo alkenyldisulfáty s přímým nebo rozvětveným

řetězcem, výhodněji sloučeniny mající vzorec:



kde R je alkylová nebo alkenylová skupina s přímým nebo rozvětveným řetězcem délky C_4 až C_{18} .

Známé způsoby přípravy některých disulfátovaných povrchově aktivních látek používají jako výchozí materiál anhydrid alkyl nebo alkenyljantarové kyseliny. Ten se podrobí redukčnímu stupni, ze kterého se získá diol. Tento diol se následně podrobí sulfatačnímu stupni a získá se disulfátový produkt. Jako příklad, US-A-3 634 269 popisuje 2-alkyl nebo alkenyl-1,4-butandioldisulfáty připravené redukcí anhydridů alkenyljantarové kyseliny s lithiualuminiumhydridem za vzniku buď alkenyl nebo alkyldiolů, které se potom sulfatují. Dále, US-A-3 959 334 a US-A-4 000 081 popisují 2-hydrokarbyl-1,4-butandioldisulfáty také připravené za použití metody zahrnující redukcí anhydridů kyseliny alkenyljantarové lithiualuminiumhydridem za vzniku buď alkenyl nebo alkyldiolů, které se potom sulfatují.

Viz také US-A-3 832 408 a US-A-3 860 625, které popisují 2-alkyl nebo alkenyl-1,4-butandiolethoxylátdisulfáty připravené redukcí anhydridů kyseliny jantarové lithiuanhydridem za vzniku alkenyl nebo alkyldiolů, které se před sulfatací ethoxylují.

Tyto sloučeniny se také mohou připravit metodou zahrnující syntézu disulfátové povrchově aktivní látky ze substituovaného cyklického anhydridu majícího jeden nebo více uhlíkových řetězových substituentů majících celkem alespoň 5 atomů uhlíku, zahrnující následující stupně:

(i) redukcí uvedeného substituovaného cyklického anhydridu za vzniku diolu; a

(ii) sulfatací uvedeného diolu za vzniku disulfátu kde uvedený redukční stupeň zahrnuje hydrogenaci pod tlakem v

přítomnosti hydrogenačního katalyzátoru obsahujícího přechodový kov.

V případě, že se aniontová povrchově aktivní látka zde použije, pak prací detergentní prostředky podle předkládaného vynálezu typicky obsahují 0,1 % až 50 %, výhodně 1 % až 40 % hmotnostních této látky.

(2) Neiontové další povrchově aktivní látky

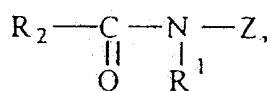
Neomezující příklady neiontových dalších povrchově aktivních látek použitých zde typicky obsahují 0,1 % až 50 % alkoxylovaných alkoholů (AE'S) a alkylfenolů, amidů polyhydroxylových mastných kyselin (PFAA's), alkylpolyglykosidů (APG's), C_{10} - C_{18} glyceroletherů apod.

Výhodněji jsou jako neiontové povrchově aktivní látky podle vynálezu použity kondenzační produkty primárních a sekundárních alkoholů s 1 až 25 moly ethylenoxidu (AE). Alkylový řetězec alifatického alkoholu může být přímý nebo rozvětvený, primární nebo sekundární a obvykle obsahuje 8 až 22 atomů uhlíku. Výhodně jsou kondenzační produkty alkoholů mající alkylovou skupinu obsahující od 8 do 20 atomů uhlíku, výhodněji od 10 do 18 atomů uhlíku, s 1 až 10 moly, výhodně 2 až 7 moly, nejvýhodněji 2 až 5 moly ethylenoxidu na mol alkoholu. Zvláště výhodné neiontové povrchově aktivní látky tohoto typu jsou C_9 - C_{15} primární alkoholethoxyláty obsahující 3 až 12 molů ethylenoxidu na mol alkoholu, zejména C_{12} - C_{15} primární alkoholy obsahující 5 až 10 molů ethylenoxidu na mol alkoholu.

Příklady komerčně dostupných neiontových povrchově aktivních látek tohoto typu zahrnují: TergitolTM 15-S-9 (kondenzační produkt C_{11} - C_{15} lineárního alkoholu s 9 moly ethylenoxidu) a TergitolTM 24-L-6 NMW (kondenzační produkt C_{12} - C_{14} primárního alkoholu s 6 moly ethylenoxidu s nízkomolekulární hmotnostní distribucí), oba dodávané Union Carbide Corporation; NeodolTM 45-9 (kondenzační produkt C_{14} - C_{15} lineárního alkoholu s 9 moly ethylenoxidu), NeodolTM

23-3 (kondenzační produkt C_{12} - C_{13} lineárního alkoholu se 3 moly ethylenoxidu), NeodolTM 45-7 (kondenzační produkt C_{14} - C_{15} lineárního alkoholu se 7 moly ethylenoxidu) a NeodolTM 45-5 (kondenzační produkt C_{14} - C_{15} lineárního alkoholu s 5 moly ethylenoxidu) dodávaný Shell Chemical Company; KyroTM EOB (kondenzační produkt C_{13} - C_{15} alkoholu s 9 moly ethylenoxidu), dodávaný The Procter and Gamble Company; a Genapol LA 030 nebo 050 (kondenzační produkt C_{12} - C_{14} alkoholu se 3 nebo 5 moly ethylenoxidu) dodávaný Hoechst. Výhodný rozsah HLB v těchto AE neiontových povrchově aktivních látkách je 8 až 17, nejvýhodněji 8 až 14. Rovněž mohou být použity kondenzáty s propylenoxidem a butylenoxidy.

Další třídou povrchově neiontových aktivních látek pro použití zde jsou povrchově aktivní látky na bázi amidů polyhydroxylových mastných kyselin obecného vzorce

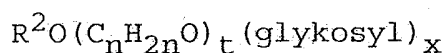


kde R^1 je H, nebo C_{1-4} hydrokarbyl, 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl nebo jejich směs, R^2 je C_5 - C_{31} hydrokarbyl a Z je polyhydroxykarbyl mající lineární hydrokarbylový řetězec s alespoň 3 hydroxyly přímo vázanými k řetězci nebo jejich alkoxylované deriváty. Výhodně je R^1 methyl, R^2 je přímý C_{11-15} alkyl nebo C_{15-17} alkylový nebo alkenylový řetězec jako je kokosový alkyl nebo jejich směs a Z je odvozen od redukujícího cukru, jako je glukóza, fruktóza, maltóza, laktóza, v reduktivní aminační reakci. Typické příklady zahrnují C_{12} - C_{18} a C_{12} - C_{24} N-methylglukamidy. Viz U.S. 5 194 639 a 5 298 636. Rovněž mohou být použity amidy N-alkoxy-polyhydroxy mastných kyselin; viz U.S. 5 489 393.

Jako neiontové další povrchově aktivní látky mohou být také výhodně použity alkylpolysacharidy, jako jsou ty, jež jsou popsány v U.S. patentu 4 565 647, Llenado, 21. ledna 1986, mající hydrofobní skupiny obsahující 6 až 30 atomů uhlíku, výhodně 10 až 16 atomů uhlíku a polysacharid,

například polyglykosid jakožto hydrofilní skupinu obsahující 1,3 až 10, výhodněji 1,3 až 3, nejvýhodněji 1,3 až 2,7 sacharidových jednotek. Může se použít jakéhokoli redukujícího sacharidu, obsahujícího 5 nebo 6 atomů uhlíku, například glukózy, galaktózy a galaktosylové podíly se mohou nahradit glukosylovými podíly (případná hydrofobní skupina je vázaná v polohách 2, 3, 4 atd., a tudíž poskytuje glukózu nebo galaktózu oproti glukosidu nebo galaktosidu). Intersacharidové vazby mohou být například mezi polohou přídavných sacharidových jednotek a polohami 2, 3, 4, a/nebo 6 předchozích sacharidových jednotek.

Výhodné alkylpolyglykosidy mají obecný vzorec



kde R^2 je vybrán ze souboru, který zahrnuje alkylovou, alkylfenylovou, hydroxyalkylovou, hydroxyalkylfenylovou skupinu a jejich směsi, kde alkylová skupina obsahuje 10 až 18, výhodně 10 až 14 atomů uhlíku; n je 2 nebo 3; t je od 0 do 10, výhodně 0; a x je od 1,3 do 10, výhodněji od 1,3 do 3, nejvýhodněji od 1,3 do 2,7. Glykosyl je s výhodou odvozen od glukózy. Pro přípravu těchto sloučenin se nejprve připraví alkohol nebo alkylpolyethoxyalkohol pak se nechá reagovat s glukózou nebo se zdrojem glukózy za vzniku glukosidu (vázaného v poloze 1). Přídavné glykosylové jednotky se pak mohou vázat mezi jejich polohou 1 a předchozími glykosylovými jednotkami v poloze 2, 3, 4 a/nebo 5, s výhodou převážně v poloze 2. Sloučeniny tohoto typu a jejich použití v detergentech je popsáno v EP-B 0 070 077, 0 075 996 a 0 094 118.

Polyethylen, polypropylen a polybutylenoxidové kondenzáty alkylfenolů jsou rovněž vhodné jako neiontové povrchově aktivní sloučeniny povrchově aktivních systémů, přičemž výhodné jsou polyethylenoxidové kondenzáty. Tyto sloučeniny zahrnují kondenzační produkty alkylfenolů majících alkylovou skupinu obsahující od 6 do 14 atomů uhlíku, výhodně

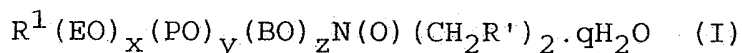
od 8 do 14 atomů uhlíku, s přímou nebo rozvětvenou konfigurací, s alkylenoxidem. Ve výhodném provedení ethylenoxid je přítomen v množství rovném od 2 do 25 molů, výhodněji od 3 do 15 molů ethylenoxidu na mol alkylfenolu. Komerčně dostupné neiontové povrchově aktivní látky tohoto typu zahrnují IpegalTM CO-630, dodávaný GAF Corporation; a TritonTM X-45, X-14, X-100 a X-102, všechny dodávané Rohm & Haas Company. Tyto povrchově aktivní látky jsou obvykle vztaženy k alkylfenolaalkoxylátům (například alkylfenolethoxylátům).

Kondenzační produkty ethylenoxidu s hydrofobní bází vytvořené kondenzací propylenoxidu s propylenglykolem jsou rovněž vhodné jako další neiontové povrchově aktivní látky podle vynálezu. Hydrofobní podíl těchto sloučenin má s výhodou molekulovou hmotnost 1500 až 1800 a vykazuje nerozpustnost ve vodě. Přidání polyethylenového podílu do této hydrofobní části vede k nárůstu rozpustnosti ve vodě molekuly jako celku a ke kapalnému charakteru až do bodu, kdy polyoxyethylenový obsah je hmotnostně přibližně 50 % se zřetelem na celkovou hmotnost kondenzačního produktu, což odpovídá kondenzaci přibližně 40 mol ethylenoxidu. Jakožto příklady sloučenin tohoto typu se uvádějí určité obchodně dostupné povrchově aktivní látky PluronicTM společnosti BASF.

Kondenzační produkty ethylenoxidu a produktu, vytvořeného reakcí propylenoxidu a ethyldiaminu jsou rovněž vhodné jako neiontové povrchově aktivní látky podle vynálezu. Hydrofobní podíl tohoto produktu sestává z reakčního produktu ethyldiaminu a nadbytku propylenoxidu a má obecně molekulovou hmotnost 2500 až 3000. Tento hydrofobní podíl se kondenzuje s ethylenoxidem do takové míry, aby kondenzační produkt obsahoval hmotnostně 40 až 80 % polyoxyethylenu a měl molekulovou hmotnost 5000 až 11000. Jakožto příklady tohoto typu se uvádějí obchodně dostupné sloučeniny TetronicTM společnosti BASF.

Výhodné neiontové povrchově aktivní látky jsou rovněž aminoxidové povrchově aktivní látky. Prostředky podle

vynálezu mohou obsahovat aminosydy obecného vzorce I:



Ze stuktury I vyplývá, že obsahuje jednu část s dlouhým řetězcem $R^1(EO)_x(PO)_y(BO)_z$ a dvě části s krátkým řetězcem, CH_2R' . R' je výhodně vybrán ze souboru, který zahrnuje vodík, methyl a $-CH_2OH$. Obecně je R^1 primární nebo rozvětvená hydrokarbylová část, která může být nasycená nebo nenasyčená, výhodně je R^1 primární alkylová část. Když je $x+y+z = 0$, R^1 je hydrokarbylová část mající délku řetězce 8 až 18. Když je $x+y+z$ různé od 0, R^1 může být poněkud delší, s délkou řetězce v rozsahu $C_{12}-C_{24}$. Obecný vzorec také zahrnuje aminosydy, kde $x+y+z = 0$, $R_1 = C_8-C_{18}$, $R' = H$ a $q = 0$ až 2, výhodně 2. Tyto aminosydy jsou ilustrovány $C_{12}-14$ alkyldimethylaminosydem, hexadecyldimethylaminosydem, okta-decyldimethylaminosydem a jejich hydráty, zejména dihydráty, jak je uvedeno v U.S. patentech 5 071 501 a 5 071 594, uváděné zde jako odkaz.

Vynález také zahrnuje aminosydy, kde $x+y+z$ je různé od nuly, zejména kde $x+y+z$ je od 1 do 10, R^1 je primární alkylová skupina obsahující 8 až 24 atomů uhlíku, výhodně 12 až 16 atomů uhlíku; v tomto provedení je $y+z$ výhodně 0 a x je výhodně od 1 do 6, výhodněji od 2 do 4; EO znamená ethylenoxy; PO znamená propylenoxy; a BO znamená butylenoxy. Takové aminosydy se mohou připravit konvenčními syntetickými metodami, například reakcí alkylethoxysulfátů s dimethylaminem a následnou oxidací ethoxylovaného aminu peroxidem vodíku.

Vysoce výhodné aminosydy pro zdejší použití jsou při okolní teplotě roztoky. Aminosydy pro zdejší použití jsou vyráběny řadou dodavatelů, například Akzo Chemie, Ethyl Corp., a Procter & Gamble. Viz McCutcheonovu kompilaci a Kirk-Othemerův přehled zboží pro výrobu alternativního aminosydu.

I když v určitém výhodném provedení R' znamená H, je

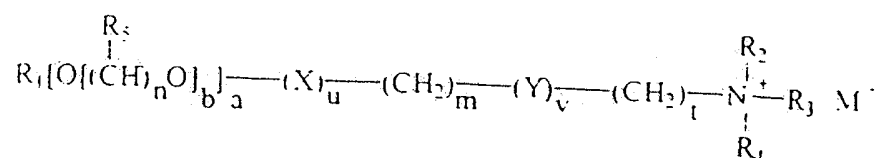
zde určitý rozsah s ohledem na R', mající o málo delší rozsah než H. Specificky, vynález dále zahrnuje provedení, kde R' je CH₂OH, jako je hexadecylbis(2-hydroxyethyl)aminoxid, tallowbis(2-hydroxyethyl)aminoxid, stearylbis(2-hydroxyethyl)aminoxid a oleylbis(2-hydroxyethyl)aminoxid, dodecyldimethylaminoxid dihydrát.

(3) Kationtové další povrchově aktivní látky

Neomezující příklady kationtových dalších povrchově aktivních látek užitečné pro zdejší použití jsou typicky obsaženy v množství 0,1 % až 50 % hmotnostních a zahrnují kvarterní cholinové polyestery a alkoxylované kvarterní amoniové (AQA) povrchově aktivní sloučeniny apod.

Kationtová další povrchově aktivní látka užitečná jako složka povrchově aktivního systému je kationtová povrchově aktivní látka na bázi cholinového esteru kvarterního typu, což jsou výhodně ve vodě rozpustné dispergovatelné sloučeniny mající povrchově aktivní vlastnosti a obsahují alespoň jednu esterovou (tj. -COO-) vazbu a alespoň jednu skupinu s kationtovým nábojem. Vhodné kationtové esterové povrchově aktivní látky, zahrnující cholinové esterové povrchově aktivní látky jsou například uvedeny v U.S. patentech č. 4 228 042, 4 239 660 a 4 260 529.

Výhodné kationtové esterové povrchově aktivní látky jsou ty, které mají obecný vzorec:



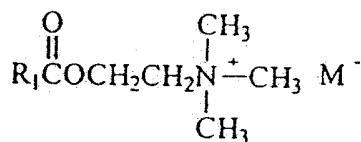
kde R₁ znamená C₅-C₃₁ lineární nebo rozvětvený alkylový, alkenylový, nebo alkarylový řetězec nebo M⁻.N⁺(R₆R₇R₈)(CH₂)_s;

X a Y jsou nezávisle vybrány ze souboru, který zahrnuje COO, OCO, O, CO, OCOO, CONH, NHCO, OCONH a NHCOO skupiny; R₂, R₃, R₄, R₆, R₇ a R₈ jsou nezávisle vybrány ze souboru, který zahrnuje alkylové, alkenylové, hydroxyalkylové, hydroxyalkenylové a alkarylové skupiny obsahující 1 až 4 atomy uhlíku; a R₅ je nezávisle vodík nebo C₁-C₃ alkylová skupina; kde hodnoty m, n, s a t jsou nezávisle v rozmezí od 0 do 8, hodnota b je nezávisle od 0 do 20 a hodnota a, u a v je buď 0 nebo 1 s tím, že alespoň jedno u nebo v musí být 1; a kde M je anion.

Výhodně jsou R₂, R₃ a R₄ nezávisle vybrány z CH₃ a -CH₂CH₂OH.

Výhodně je M vybráno ze souboru, který obsahuje halogenid, methylsulfát, sulfát a nitrát, výhodněji sulfát, chlorid, bromid nebo jodid.

Výhodně jsou ve vodě dispergovatelné kationtové esterové povrchově aktivní látky estery cholinu mající vzorec:



kde R₁ je C₁₁-C₁₉ lineární nebo rozvětvený alkylový řetězec.

Zvláště výhodné estery cholinu tohoto typu zahrnují kvarterní methyلامoniové halogenidy stearoylcholinesteru (R¹ = C₁₇ alkyl),

kvarterní methyلامoniové halogenidy palmitoylcholinesteru (R¹ = C₁₅ alkyl),

kvarterní methyلامoniové halogenidy myristoylcholinesteru (R¹ = C₁₃ alkyl),

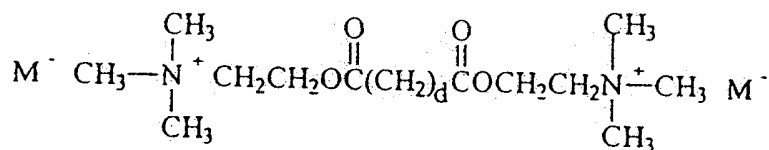
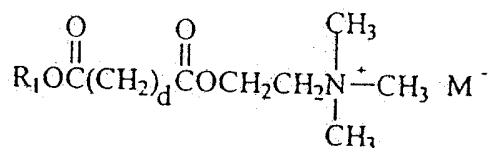
kvarterní methyلامoniové halogenidy lauroylcholinesteru (R¹ = C₁₁ alkyl),

kvarterní methyلامoniové halogenidy kokoylcholinesteru (R¹ = C₁₁-C₁₃ alkyl),

kvarterní methyلامونiové halogenidy tallowylcholinesteru ($R^1 = C_{15}-C_{17}$ alkyl) a jejich jakékoliv směsi.

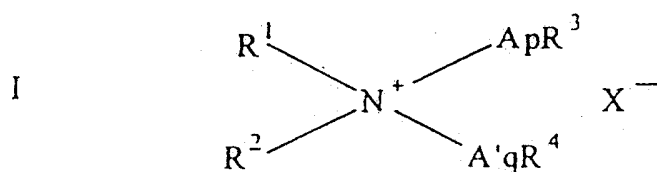
Zvláště výhodné estery cholinu uvedené shora se mohou připravit přímou esterifikací mastné kyseliny žádané délky s dimethylaminoethanolem v přítomnosti kyselého katalyzátoru. Reakční produkt se potom kvarternizuje methylhalogenidem, výhodně v přítomnosti rozpouštědla, jako je ethanol, propylenglykol nebo ethoxylát mastného alkoholu jako ethoxylát $C_{10}-C_{18}$ mastného alkoholu mající stupeň ethoxylace od 3 do 5 ethoxylových skupin na molekulu, tvořící žádaný kationtový materiál. Rovněž se mohou připravit přímou esterifikací mastných kyselin s dlouhým řetězcem žádané délky společně s 2-haloethanolem, v přítomnosti kyselého katalyzátoru. Reakční produkt se potom kvarternizuje trimethylaminem za vzniku žádaného kationtového materiálu.

Ostatní vhodné kationtové esterové povrchově aktivní látky mají vzorce uvedené dále, kde d může být od 0 do 20.



Ve vhodném aspektu tyto kationtové esterové povrchově aktivní látky jsou hydrolysovatelné při pracích podmínkách.

Kationtové další povrchově aktivní látky užitečné pro zdejší použití také zahrnují alkoxylované kvarterní amoniové (AQA) povrchově aktivní látky (zde uváděné jako AQA sloučeniny) mající následující vzorec:



kde R^1 je lineární nebo rozvětvená alkylová nebo alkenylová část obsahující 8 až 18 atomů uhlíku, výhodněji 10 až 16 atomů uhlíku, nejvýhodněji 10 až 14 atomů uhlíku; R^2 je alkylová část obsahující od jednoho do tří atomů uhlíku, výhodně methyl; R^3 a R^4 se mohou nezávisle měnit a jsou vybrány ze souboru který obsahuje vodík (výhodně) methyl a ethyl; X^- je anion, jako je chlorid, bromid, methylsulfát, sulfát nebo podobně, dostatečný aby bylo dosaženo elektrické neutrality. A a A' se mohou nezávisle měnit a jsou vybrány ze souboru, který zahrnuje C_1 - C_4 alkoxy, zejména ethoxy (tj. $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), propoxy, butoxy a směsné ethoxy/propoxy; p je od 0 do 30, výhodněji 1 až 4 a q je od 0 do 30, výhodněji 1 do 4, nejvýhodněji 4; výhodně jsou jak p a q 1. Viz také: EP 2 084, publikován 30. května 1979, The Procter & Gamble Company, který popisuje další kationtové povrchově aktivní látky tohoto typu, které jsou rovněž užitečné pro zdejší použití.

AQA sloučeniny, kde hydrokarbylový substituent R^1 je C_8 - C_{11} , zejména C_{10} zvyšují rychlost rozpouštění pracích granulí, zejména ve studené vodě, ve srovnání s materiály s delším řetězcem. Proto mohou být C_8 - C_{11} AQA povrchově aktivní látky preferovány některými výrobci. Obsah AQA povrchově aktivních látek používaných k přípravě konečných pracích detergentních prostředků se pohybuje v rozmezí od 0,1 % do 5 %, typicky od 0,45 % do 2,5 % hmotnostních.

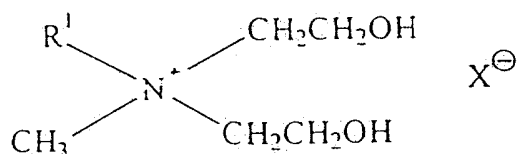
Podle toho, co bylo uvedeno shora, jsou uvedeny následující, neomezující AQA povrchově aktivní látky pro zdejší použití. Je třeba vzít v úvahu, že stupeň alkoxylace uváděný zde pro AQA povrchově aktivní látky je průměr, na základě obvyklé praxe pro konvenční ethoxylované neiontové povrchově aktivní látky. Tak není neobvyklé uvádět celkové hodnoty EO jiné než celá čísla, například "EO2,5", "EO3,5", apod.

Označení	R^1	R^2	ApR^3	$A'qR^4$
AQA-1	$C_{12}-C_{14}$	CH_3	EO	EO
(rovněž uváděný jako kokomethyl EO2)				
AQA-2	$C_{12}-C_{16}$	CH_3	$(EO)_2$	EO
AQA-3	$C_{12}-C_{14}$	CH_3	$(EO)_2$	$(EO)_2$
(kokomethyl EO4)				
AQA-4	C_{12}	CH_3	EO	EO
AQA-5	$C_{12}-C_{14}$	CH_3	$(EO)_2$	$(EO)_3$
AQA-6	$C_{12}-C_{14}$	CH_3	$(EO)_2$	$(EO)_3$
AQA-7	C_8-C_{18}	CH_3	$(EO)_3$	$(EO)_2$
AQA-8	$C_{12}-C_{14}$	CH_3	$(EO)_4$	$(EO)_4$
AQA-9	$C_{12}-C_{14}$	C_2H_5	$(EO)_3$	$(EO)_3$
AQA-10	$C_{12}-C_{18}$	C_3H_7	$(EO)_3$	$(EO)_4$
AQA-11	$C_{12}-C_{18}$	CH_3	(propoxy)	$(EO)_3$
AQA-12	$C_{10}-C_{18}$	C_2H_5	(iso-propoxy)	$(EO)_3$
AQA-13	$C_{10}-C_{18}$	CH_3	$(EO/PO)_2$	$(EO)_3$
AQA-14	C_8-C_{18}	CH_3	$(EO)_{15}^*$	$(EO)_{15}^*$
AQA-15	C_{10}	CH_3	EO	EO
AQA-16	C_8-C_{12}	CH_3	EO	EO
AQA-17	C_9-C_{11}	CH_3	-EO 3,5 prům.-	
AQA-18	C_{12}	CH_3	-EO 3,5 prům.-	
AQA-19	C_8-C_{14}	CH_3	$(EO)_{10}$	$(EO)_{10}$
AQA-20	C_{10}	C_2H_5	$(EO)_2$	$(EO)_3$
AQA-21	$C_{12}-C_{14}$	C_2H_5	$(EO)_5$	$(EO)_3$
AQA-22	$C_{12}-C_{18}$	C_3H_7	Bu	$(EO)_2$

* Ethoxy, případně na konci uzavřen methylem nebo ethylem.

Výhodné bis-ethoxylované kationtové povrchově aktivní látky pro zdejší použití jsou dostupné pod obchodním jménem ETHOQUAD od společnosti Akzo Nobel Chemicals Company.

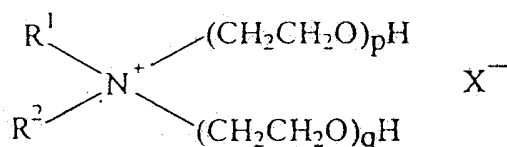
Velmi výhodné bis-AQA sloučeniny pro zde uvedené použití jsou sloučeniny obecného vzorce



kde R^1 je C_{10} - C_{18} hydrokarbyl a jejich směsí, výhodně C_{10} , C_{12} , C_{14} alkyl a jejich směsí a X je konvenční anion k vyrovnaní náboje, výhodně chlorid.

S odkazem na obecnou strukturu AQA uvedenou shora a jelikož ve výhodné sloučenině R^1 je odvozeno od kokosové (C_{12} - C_{14} alkyl) frakce mastných kyselin, R^2 je methyl a ApR^3 a A'qR^4 jsou každá monoethoxy, potom výhodný typ sloučeniny je ve shora uvedeném seznamu uváděn jako "KokoMe02" nebo "AQA-1".

Další výhodné AQA sloučeniny uváděné zde zahrnují sloučeniny obecného vzorce



kde R^1 je C_{10} - C_{18} hydrokarbyl, výhodně C_{10} - C_{14} alkyl, nezávisle p je 1 až 3 a q je 1 až 3, R^2 je C_1 - C_3 alkyl, výhodně methyl, a X je anion, zejména chlorid.

Ostatní sloučeniny shora uvedeného typu zahrnují ty, kde ethoxylové ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) jednotky (EO) jsou nahrazeny butoxylovými (Bu), isopropoxylovými [$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}$] a [$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3\text{O})$] jednotkami (i-Pr) nebo n-propoxylovými jednotkami (Pr) nebo směsí EO a/nebo Pr a/nebo i-Pr jednotek.

Dále jsou uvedené různé doplňující složky, které mohou být použity v prostředcích podle předkládaného vynálezu, přičemž nemají omezující charakter. Ačkoliv kombinace primárních alkylsulfátových povrchově aktivních látek s rozvětvením uprostřed řetězce s doplňkovými složkami může být formována v konečném tvaru ve formě kapalin, gelů, tyčinek nebo pod. za použití konvenčních technik, výroba

granulovaných pracích detergentů pro zdejší použití vyžaduje některé zvláštní procesní techniky k dosažení optimálního výsledku. Proto je výroba pracích granulí popsána separátně v sekci "Příprava granulí" (viz dále).

Další kationtové jiné povrchově aktivní látky jsou popsány například v "Surfactant Science Series, Volume 4, Cationic Surfactants" nebo v "Industrial Surfactants Handbook". Třídy užitečných kationtových povrchově aktivních látek popsaných v těchto referencích zahrnují kvarterní amid (tj. Lexuquat AMG & Schercoquat CAS), kvarterní glycidyl ether (tj. cyostat 609), kvarterní hydroxyalkyl (tj. Dehydquart E), kvarterní alkoxypropyl (tj. Tomah Q-17-2), kvarterní polypropoxy (Emcol CC-9), cyckické alkylamoniové sloučeniny (tj. pyridinium nebo kvarterní imidazolinium) a/nebo kvarterní benzalkonium.

Polymerní činidla umožňující uvolňování nečistot

Ve zde uvedených detergentních prostředcích mohou být použita známá polymerní činidla umožňující uvolňování nečistot, dále uváděná jako SRA (SRA - soil release agent). Pokud se použije, obsahuje prostředek obvykle 0,01 % hmotnostní až 10,0 % hmotnostních, typicky 0,1 % hmotnostní až 5 % hmotnostních s výhodou 0,2 % hmotnostní až 3,0 % hmotnostních SRA.

Výhodná SRA mají typicky hydrofilní segmenty k hydrofilizaci povrchu hydrofobních vláken, jako je tomu u polyesteru a nylonu, a hydrofobní segmenty k nanášení na hydrofobní vlákna a odstraňování adherovaných látek tak, aby se doplňovaly prací a máchací cykly. Tím se umožňuje odstraňovat skvrny, neboť působením SRA se často při způsobu, jež se zde uvádí, snadněji odstraňuje v dalších pracích postupech.

Mezi SRA patří různé látky s elektrickým nábojem, například aniontové nebo kationtové látky (viz U.S. 4 956 447) i nenabitě monomerní jednotky a jejich struktury mohou být lineární, rozvětvené nebo dokonce ve tvaru hvězdiček. Mohou obsahovat uzávěrové části, které jsou zvláště účinné při regulaci molekulové hmotnosti nebo změn fyzikálních nebo povrchově aktivních vlastností. Struktury a distribuce náboje mohou být přizpůsobeny aplikací na různé typy vláken nebo tkanin a na různé detergenty nebo detergentní aditivní produkty.

Mezi výhodné SRA patří oligomerní tereftálové estery, typicky připravené způsobem, který zahrnuje alespoň jednu transesterifikaci/oligomeraci, často s kovovým katalyzátorem, jako je alkoxid titaničitý. Takové estery mohou být vyrobeny za použití adičních monomerů schopných být začleněny do esterové skupiny přes jednu, dvě, tři, čtyři nebo více poloh, aniž by ovšem tvořily hustě zesíťovanou celkovou strukturu.

Mezi výhodné SRA patří sulfonátový produkt v podstatě lineárního esterového oligomeru obsahujícího oligomerní

esterový hlavní řetězec tereftaloylových a oxyalkylenových opakujících se jednotek a od allylu odvozených sulfonátových kovalentně připojených k hlavnímu řetězci, například jak je popsáno v U.S. 4 968 451, 6. listopadu 1990, J. J. Scheibel a E. P. Gosselink. Takové esterové oligomery mohou být připraveny: (a) ethoxylací allylalkoholu, (b) reagováním produktu (a) s dimethyltereftalátem ("DMT") a 1,2-propylenglykolem ("PG") dvoustupňovým způsobem transesterifikace/oligomerace a (c) reagováním produktu (b) s disiřičitanem sodným ve vodě. Mezi jiné SRA patří koncové-krycí 1,2-propylen/polyoxyethylen tereftalové polyesteru podle U.S. 4 711 730, Gosselink a kol., 8. prosince 1987, například takové, jež jsou produkovány transesterifikací/oligomerací poly(ethylen glykol)methyletheru, DMT, PG a poly(ethylen glykolu) ("PEG"). Mezi jiné příklady SRA patří: částečně a plně aniontově-koncově-krycí oligomerní estery podle U.S. 4 721 580, Gosselink, 26. ledna 1988, jako oligomery z ethylen glykolu ("EG"), PG, DMT a Na-3,6-dioxa-8-hydroxyoxysulfátu, neiontově -uzávěrové blokové polyesterové oligomerní sloučeniny podle U.S. 4 702 857, Gosselink, 27. října 1987, například produkované z DMT, methyl(Me)-krycí PEG a EG a/nebo kombinace DMT, EG a/nebo PG, Me-krycí PEG a Na-dimethyl-5-sulfoisofthalát, a aniontové, zejména sulfoarylové, koncové tereftalové estery podle U.S. 4 877 896, Maldonado, Gosselink a kol., 31. října 1989, nedávno je použita SRA jak pro praní, tak pro úpravy tkanin, příkladem je esterový prostředek vyrobený ze sodné soli kyseliny m- sulfobenzoové, PG a DMT, případně ale s výhodou další obsahují přidaný PEG, například PEG 3400.

Mezi SRA také patří jednoduché kopolymerní bloky ethylentereftalátu nebo propylentereftalátu s polyethylenoxidem nebo polypropylenoxidem tereftalátem, viz U.S. 3 959 230, Hays, 25. května 1976 a U.S. 3 893 929, Basadur, 8. července 1975, celulosové deriváty jako hydroxyether celulosové polymery dostupné jako METHOCEL od

Dow, C_1 - C_4 alkylcelulózy a C_4 hydroxyalkylcelulózy, viz U.S. 4 000 093, Nicol a kol., 28. prosince 1976. Mezi vhodné SRA charakterizované poly(vinylester) hydrofobními segmenty patří roubované kopolymery poly(vinylesterové), například C_1 - C_6 vinylestery, s výhodou poly(vinylacetát), roubovaný na polyalkylenoxidový hlavní řetězec. Viz Evropská patentová přihláška 0 219 048, publikovaná 22. dubna 1987, Kud a kol. Mezi komerčně dostupné patří například SOKALAN HP-22, dostupný od firmy BASF, Německo. Jinými SRA jsou polyester s opakujícími se jednotkami obsahujícími 10 % hmotnostních až 15 % hmotnostních ethylentereftalátu spolu s 80 % hmotnostních až 90 % hmotnostních polyoxylentereftalátu odvozeného od polyethylenglykolu s průměrnou molekulovou hmotností 300 až 5000. Mezi komerčně dostupné patří například ZELCON 5126 od firmy DuPont a MILEASE od firmy ICI.

Jinou výhodnou SRA je oligomer mající empirický vzorec $(CAP)_2(EG/PG)_5(T)_5(SIP)_1$, který obsahuje tereftaloyl (T), sulfoisofthaloyl (SIP), oxyethylenoxy a oxy-1,2-propylen (EG/PG) jednotky a který je terminován koncovými uzávěry (CAP), s výhodou modifikovanými isethionáty, jako v oligomeru obsahujícím jednu sulfoisofthalovou jednotku, 5 tereftalových jednotek, oxyethylenoxy a oxy-1,2-propylenoxy jednotek v definovaném poměru, s výhodou 0,5:1 do 10:1 a dvěma koncovými uzávěry odvozenými od natrium-2-(2-hydroxyethoxy)ethansulfonátu. Uvedená SRA dále obsahuje 0,5 % hmotnostních až 20 % hmotnostních oligomeru, stabilizátor redukující krystalinitu, například aniontovou povrchově aktivní látku, jako je lineární dodecylbenzensulfonát sodný, jež je vybrán ze skupiny, kterou tvoří xylen-, kumen-, a toluen- sulfonáty nebo jejich směsi. Tyto stabilizátory nebo modifikátory jsou zaváděny do syntetizující nádoby, jak je uvedeno v U.S. 5 415 807, Gosselink, Pan, Kellet a Hall, vydáno 16. května 1995. Mezi vhodné monomery pro výše uvedené SRA patří Na-2-(2-hydroxyethoxy)ethansulfonát, DMT, Na-dimethyl-5-sulfoisofthalát, EG a PG.

V další skupině výhodných SRA jsou oligomerní estery

zahrnující: (1) hlavní řetězec obsahující (a) alespoň jednu jednotku sestávající z dihydroxysulfonátů, polyhydroxysulfonátů, kde jednotka je alespoň trifunkční, přičemž esterové řetězce tvoří jako výsledek rozvětvený oligomerní hlavní řetězec a jejich kombinací, (b) alespoň jednu jednotku, která je tereftálová část, a (c) alespoň jednu nesulfonovanou jednotku, která má 1,2-oxyalkylenovou část, a (2) jednu nebo více uzávěrových jednotek vybraných z neiontových uzávěrových jednotek, aniontových uzávěrových jednotek jako jsou alkoxylové, s výhodou ethoxylové, isethionáty, alkoxylové propansulfonáty, alkoxylové propandisulfonáty, alkoxylové fenolsulfonáty, sulfoaryl deriváty a jejich směsi. Výhodné jsou estery obecného vzorce

$$\{ (CAP)_x (EG/PG)_{y'} (DEG)_{y''} (PEG)_{y'''} (T)_z (SIP)_{z'} (SEG)_q (B)_m \}$$

kde CAP, EG/PG, PEG, T a SIP mají význam uvedený shora, (DEG) znamená di(oxyethylenoxy jednotky, (SEG) znamená jednotky odvozené od sulfoethyletheru glycerinu a části příbuzných jednotek, (B) znamená rozvětvené jednotky, které jsou alespoň trifunkční, čímž tvoří esterové vazby v rozvětveném hlavním řetězci, x je od 1 do 12, y' je od 0,5 do 25, y'' je od 0 do 12, y''' je od 0 do 10, y'+y''+y''' je celkem od 0,5 do 25, z je od 1,5 do 25, z' je od 0 do 12, z+z' je celkem od 1,5 do 25, q je od 0,05 do 12, m je od 0,01 do 10, a x, y', y'', y''', z, z', q a m znamená průměrný počet molekul odpovídajících jednotek na mol uvedeného esteru a uvedený ester má molekulovou hmotnost v rozmezí od 500 do 5000.

Mezi výhodné SEG a CAP monomery pro výše uvedené estery patří Na-2-(2-,3-dihydroxypropoxy)ethansulfonát ("SEG"), Na-2-{2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy}ethansulfonát ("SE3") a jeho homology a jejich směsi a produkty ethoxylace a sulfonace allylalkoholu. Mezi výhodné SRA estery v této skupině patří produkt transesterifikace a oligomerace natrium 2-{2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy}ethansulfonátu a/nebo natrium 2-[2-{2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy}ethoxy]ethansulfonátu, DMT,

natrium 2-(2,3-dihydroxypropoxy)ethansulfonát, EG a PG za použití vhodného Ti(IV) katalyzátoru a může být označen jako (CAP)2(T)5(EG/PG)1,4(SEG)2,5(B)0,13, kde CAP je $(\text{Na}^+\text{O}_3\text{S}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_{3,5})^-$ a B je jednotka z glycerinu a molární poměr EG/PG je 1,7:1 jak bylo změřeno konvenční plynovou chromatografií po kompletní hydrolýze.

Dalšími skupinami SRA jsou: (I) neiontové tereftaláty používající diisokyanátové spojovací prostředky ke spojování polymerních esterových skupin, viz U.S. 4 201 824, Violland a kol., a U.S. 4 240 918, Lagasse a kol., a (II) SRA s karboxylátovými koncovými skupinami připravované adicí trimellitového anhydridu ke známým SRA přeměňováním koncových skupin na trimellitátové estery. Při správném výběru katalyzátoru tvoří trimellitový anhydrid vazby ke koncům polymeru skrze ester izolované karboxylové kyseliny spíše než otevřením anhydridové vazby. Buď neiontové nebo aniontové SRA mohou být použity jako výchozí látky, pokud mají koncové skupiny, které mohou být esterifikovány. Viz. U.S. 4 525 524, Tung a kol., (III) aniontové SRA založené na tereftalátu různého urethanového spojení, viz U.S. 4 201 824, Violland a kol., (IV) ply(vinylkaprolaktam) a příbuzné kopolymery s monomery jako je vinylpyrrolidon a/nebo dimethylaminoethylmethakrylát, včetně jak neiontových, tak kationtových polymerů, viz. U.S. 4 579 681, Ruppert a kol., (V) roubované kopolymery vedle typů SOKALAN od BASF, jež se vyrábí roubováním akrylových monomerů na sulfonátové polyestery. Tyto SRA jsou aktivní při uvolňování nečistot a novém usazování podobně jako známé celulosové estery, viz EP 279 134 A, 1988, Rhone-Poulenc Chemie. Další skupinu tvoří (VI) roubované vinyl monomery, jako kyseliny akrylové a vinylacetátu na proteiny jako kaseiny, viz EP 457 205 A, BASF (1991) a (VII) polyester-polyamid SRA připravené kondenzací kyseliny adipové, kaprolaktamu a polyethylenglykolu, zejména pro úpravu polyamidových tkanin, viz Bevan a kol., DE 2 335 044, Unilever N. V., 1974. Jiné užitečné SRA jsou uvedeny v U.S. patentech 4 240 918, 4 787 989, 4 525 524 a 4

877 896.

Činidla pro odstraňování zašpinění hlínou/antiredepozitní

Prostředky podle předkládaného vynálezu mohou případně také obsahovat ve vodě rozpustné ethoxylátované aminy mající vlastnosti napomáhající odstraňování nečistot jako zašpinění hlínou a vlastnosti antiredepozitní. Granulované detergentní prostředky, které obsahují tyto sloučeniny, typicky obsahují 0,01 % hmotnostních až 10 % hmotnostních ve vodě rozpustných ethoxylátovaných aminů, kapalně detergentní prostředky typicky obsahují 0,01 % hmotnostních a 5 % hmotnostních.

Nejvýhodnějším činidlem napomáhajícím odstraňování nečistot, jako je zašpinění hlínou a s antiredepozitními vlastnostmi je ethoxylátovaný tetraethylenpentamin. Příklady ethoxylátovaných aminů jsou dále uvedeny v U.S. patentu 4 597 898, VanderMeer, vydán 1. července 1986. Jinou skupinou výhodných činidel majících vlastnosti napomáhající odstraňování nečistot jako zašpinění hlínou a antiredepozitní jsou kationtové sloučeniny uvedené v Evropské patentové přihlášce 111 965, Oh a Gosselink, vydán 27. června 1984. Jiná činidla napomáhající odstraňování nečistot jako je zašpinění hlínou a s antiredepozitními vlastnostmi, jež mohou být použita, jsou ethoxylátované aminopolymery uvedené v Evropské patentové přihlášce 111 984, Gosselink, vydané 27. června 1984, zwitteriontové polymery uvedené v Evropské patentové přihlášce 112 592, Gosselink, vydané 4. července 1984, a aminosy uveřejněné v U.S. patentu 4 548 744, Connor, vydané 22. října 1985. Ve zde uvedených prostředcích lze použít i jiná činidla napomáhající odstraňování nečistot, jako je zašpinění hlínou a s antiredepozitními vlastnostmi, která jsou též používána v dané oblasti techniky. Viz U.S. patent 4 891 160, van der Meer, vydaný 2. 1. 1990 a WO 95/32272 vydaná 30. 11. 1995. Jiným typem výhodných antiredepozitních činidel jsou karboxymethylcelulosové (CMC) materiály. Tyto materiály jsou velmi dobře známy v dané

oblasti techniky.

Polymerní disperzní činidla

Polymerní disperzní činidla mohou být ve zde uvedených prostředcích s výhodou použita v množství 0,1 % hmotnostní až 7 % hmotnostních, zejména za přítomnosti zeolitu a/nebo vrstvených silikátových plniv. Mezi vhodná polymerní disperzní činidla patří například polykarboxyláty a polyethylenglykoly, ačkoliv mohou být použita i jiná činidla známá v dané oblasti techniky. Je pravděpodobné, aniž by byla snaha o teoretické omezování, že polymerní disperzní činidla zlepšují celkové vlastnosti plniv detergentů při použití s jinými plnivy (včetně nižší molekulové hmotnosti polykarboxylátů) inhibicí růstu krystalů, zvláště peptizace uvolňované hlíny a antiredepozice.

Polymerní polykarboxylátové materiály lze připravit polymerací nebo kopolymerací vhodných nenasycených monomerů, s výhodou v jejich kyselé formě. Mezi nenasycené monomerní kyseliny, které mohou být polymerizovány do forem vhodných polymerních polykarboxylátů, patří kyselina akrylová, kyselina maleinová (nebo maleinanhydrid), kyselina fumarová, kyselina itakonová, kyselina akonitová, kyselina mesakonová, kyselina citrakonová a kyselina methylenmalonová. Přítomnost ve zde uvedených polymerních polykarboxylátech nebo monomerních segmentech, neobsahujících žádné karboxylátové radikály jako je vinylether, styren, ethylen atd., je vhodná s podmínkou, že takové segmenty tvoří více než 40 % hmotnostních.

Zvláště vhodné polymerní polykarboxyláty mohou být odvozeny od kyseliny akrylové. Takovéto polymery založené na kyselině akrylové, které jsou pro zde uvedené účely užitečné, jsou ve vodě rozpustné soli polymerizované kyseliny akrylové. Průměrná molekulová hmotnost takových polymerů v kyselé formě je s výhodou v rozmezí 2000 až 10000, výhodněji 4000 až 7000, nejvýhodněji 4000 až 5000. Mezi ve vodě rozpustné soli

takových polymerů kyseliny akrylové patří například soli alkalických kovů, soli amonné a substituované soli amonné. Rozpustné polymery tohoto typu jsou známé materiály. Použití polyakrylátů tohoto typu v detergentních prostředcích je uvedeno například v U.S. patentu 3 308 067, Diehl, vydán 7. března 1967.

Také lze použít kopolymery akrylové/maleinové jako výhodnou složku disperzního/redepozitního činidla. Mezi takové materiály patří ve vodě rozpustné soli kopolymerů kyseliny akrylové a maleinové. Průměrná molekulová hmotnost takových kopolymerů v kyselé formě je s výhodou v rozmezí 2000 až 100000, výhodněji 5000 až 75000, nejvýhodněji 7000 až 65000. Poměr akrylátových k maleátovým segmentům v takových kopolymerech je obecně v rozmezí 30:1 do 1:1, výhodněji 10:1 do 2:1. Mezi ve vodě rozpustné soli takových kopolymerů kyselina akrylová/kyselina maleinová patří například soli alkalických kovů, amonné soli a substituované amonné soli. Rozpustné kopolymery akrylátové/maleátové tohoto typu jsou známé materiály, které jsou uvedeny v Evropské patentové přihlášce č. 66915, vydané 15. prosince 1982, a EP 193 360, vydané 3. září 1986, kde jsou také popsány takové polymery obsahující hydroxypropylakrylát. Mezi ještě jiná užitečná disperzní činidla patří maleinové/akrylové/vinylalkoholové terpolymery. Takové materiály jsou také popsány v EP 193 360, včetně například 45/45/10 akrylový/maleinový/vinylalkohol.

Jiným kopolymerním materiálem, který může zde být zahrnut, je polyethylenglykol (PEG). PEG může vykazovat vlastnosti disperzního činidla i vlastnosti napomáhající odstraňování nečistot, jako je zašpinění hlínou a vlastnosti antiredepozitních činidel. Typické rozmezí molekulové hmotnosti pro tyto účely je 500 až 100000, s výhodou 1000 až 50000, výhodněji 1500 až 10000.

Lze také použít polyaspartátová a polyglutamátová disperzní činidla, zejména ve spojení se zeolitovými plnivy. Disperzní činidla jako polyaspartát mají s výhodou molekulovou hmotnost (průměr) 10000.

Opticky zjasňující prostředky

V dané oblasti techniky jsou známé opticky zjasňující prostředky nebo bělicí činidla a mohou do zde uvedených bělicích prostředků být začleněna v koncentracích typicky 0,01 % hmotnostní až 1,2 % hmotnostní. Komerční opticky zjasňující prostředky, jež mohou být použity podle tohoto vynálezu, mohou být klasifikovány do podskupin, které obsahují, přičemž nutně neomezují výběr, deriváty stilbenů, pyrazolinu, kumarinu, kyseliny karboxylové, methinkyaninu, dibenzothiofen-5,5-dioxiu, azolu, 5- a 6-členných heterocyklů a jiná různá činidla. Příklady takových opticky zjasňujících prostředků jsou uvedeny v "The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents", M. Zahradník, vydáno John Wiley and Sons, New York (1982).

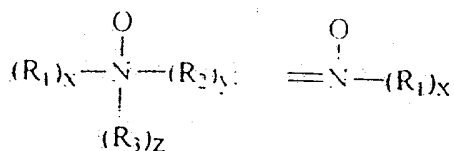
Specifickými příklady opticky zjasňujících prostředků použitelných podle tohoto vynálezu jsou takové, jež jsou uvedeny v U.S. patentu 4 790 856, Wixon, vydán 13. prosince 1988. Mezi tyto opticky zjasňující prostředky patří například PHORWHITE řada opticky zjasňujících prostředků z Verona. Jinými opticky zjasňujícími prostředky uvedenými v tomto odkazu jsou: Tinopal UNPA, Tinopal CBS a Tinopal 5BM, dostupné od firmy Ciba-Geigy, Artic White CC a Artic White CVD, 2-(4-styrylphenyl)-2H-nafto[1,2-d]triazoly, 4,4'-bis-(1,2,3-triazol-2-yl)stilbeny, 4,4'-bis(styryl)bisfenyly, a aminokumariny. Mezi specifické příklady těchto opticky zjasňujících prostředků patří 4-methyl-7-diethylaminokumarin, 1,2-bis(benzimidazol-2-yl)ethylen, 1,3-difenylpyrazoliny, 2,5-bis(benzoxazol-2-yl)thiofen, 2-styryl-nafto[1,2-d]oxazol a 2-(stilben-4-yl)-2H-nafto[1,2-d]triazol. Viz také U.S. patent 3 646 015, vydaný 29. února 1972, Hamilton.

Činidla inhibující přenos barviv (zabarvování)

Prostředky podle tohoto vynálezu mohou také obsahovat jednu nebo více látek pro inhibování přenosu barviv z jedné tkaniny na druhou (zabarvování) během způsobu praní. Obecně obsahují taková činidla zpomalující přenos barviv, polyvinylpyrrolidonové polymery, polyamin N-oxidové polymery, kopolymery N-vinylpyrrolidonu a N-vinylimidazolu, ftalocyanin manganu, peroxidázy a jejich směsi. Pokud se použijí, pak tato činidla obsahují 0,01 % hmotnostní až 10 % hmotnostních, vztaheno na celkovou hmotnost daného prostředku, s výhodou 0,01 % hmotnostní až 5 % hmotnostních a výhodněji 0,05 % hmotnostních až 2 % hmotnostních.

Specifičtěji jsou polyamin N-oxidové polymery pro zde uvedené použití výhodnější, obsahují-li jednotky mající strukturní vzorec: $R-A_x-P$, kde P je polymerizovatelná jednotka, kde skupina N-O může být připojena nebo může N-O skupina tvořit část polymerizovatelné jednotky nebo může být N-O skupina připojena k oběma jednotkám. A má jeden z těchto strukturních vzorců: $-NC(O)-$, $-C(O)O-$, $-S-$, $-O-$, $-N=$, x je 0 nebo 1, a R je alifatická, ethoxylatovaná alifatická, aromatická, heterocyklická nebo alicyklická skupina nebo některá z jejich kombinací, kde N-O skupina může být připojena nebo N-O skupina je částí těchto skupin. Výhodné polyaminové N-oxidy jsou ty, kde R je heterocyklická skupina jako je pyridin, pyrrol, imidazol, pyrrolidin, piperidin a jejich deriváty.

Skupina N-O může být reprezentována následujícími obecnými strukturními vzorci:



kde R_1 , R_2 , R_3 jsou alifatické, aromatické, heterocyklické nebo alicyklické skupiny nebo jejich kombinace, x, y, a z jsou 0 nebo 1 a dusík ve skupině N-O může být připojen nebo tvořit část jakékoliv z výše uvedených skupin. Aminová jednotka v polyamin N-oxidech má $pK < 10$, s výhodou $pK < 7$,

výhodněji $pK < 6$.

Je možné použít jakýkoliv řetězec pokud je utvořený amin oxidový polymer rozpustný ve vodě a má vlastnosti, jež zpomalují přenos barviv. Mezi vhodné polymerní řetězce patří například polyvinyl, polyalkyleny, polyestery, polyethery, polyamidy, polyimidy, polyakryláty a jejich směsi. Tyto polymery obsahují nahodilé nebo blokové kopolymery, kde jeden monomer je typu amin N-oxidu a druhý monomer je typu N-oxidu. Aminové N-oxidové polymery mají typický poměr aminu k amin N-oxidu 10:1 do 1:1000000. Nicméně, počet aminových skupin přítomných v polyamin oxidovém polymeru může kolísat podle různých druhů kopolymerace nebo podle různých druhů N-oxidace. Polyaminové oxidy mohou být získány téměř v jakémkoliv stupni polymerace. Typicky je průměrná molekulová hmotnost v rozmezí 500 až 1000000, výhodněji 1000 až 500000, nejvýhodněji 5000 až 100000. Tato skupina výhodných materiálů je označována jako "PVNO".

Nejvýhodnějším polyaminovým N-oxidovým materiálem v detergentních prostředcích pro zde uvedené použití je poly(4-vinylpyridin-N-oxid), který má průměrnou molekulovou hmotnost 50000 a poměr aminu k amin N-oxidu je 1:4.

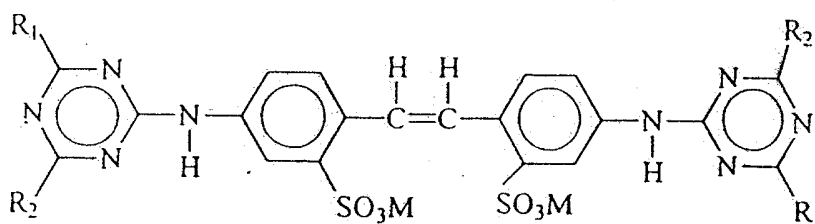
Kopolymery N-vinylpyrrolidonu a N-vinylimidazolových polymerů (označované jako skupina "PVPVI") jsou také výhodné pro zde uvedené použití. S výhodou je rozmezí molekulové hmotnosti 5000 až 1000000, výhodněji 5000 až 200000 a nejvýhodněji 10000 až 20000. (Rozmezí průměrné molekulové hmotnosti je určeno pomocí rozptylu světla, jak je popsáno v Barth a kol., Chemical Analysis, díl 113., "Modern Methods of Polymer Characterization", což je zde uvedeno jako odkaz. Kopolymery PVPVI mají typický molární poměr N-vinylimidazolu k N-vinylpyrrolidonu 1:1 až 1:2, výhodněji 0,8:1 až 0,3:1, nejvýhodněji pak 0,6:1 až 0,4:1. Tyto kopolymery mohou být buď lineární nebo rozvětvené.

Prostředky podle tohoto vynálezu mohou také používat polyvinylpyrrolidon ("PVP") mající průměrnou molekulovou hmotnost 5000 až 400000, s výhodou 5000 až 200000 a výhodněji

5000 až 50000. PVP jsou známy odborníkům v oblasti techniky zabývající se detergenty, viz například EP-A-262 897 a EP-A-256 696, uváděné zde jako odkaz. Prostředky obsahující PVP mohou také obsahovat polyethylenglykol ("PEG) mající průměrnou molekulovou hmotnost 500 až 100000, s výhodou 1000 až 10000. S výhodou je poměr PEG ku PVP na ppm bázi dodávaný do pracího roztoku 2:1 až 50:1 a výhodněji 3:1 až 10:1.

Zde uváděné detergentní prostředky mohou případně obsahovat 0,005 % hmotnostních až 5 % hmotnostních určitých typů optických zjasňovačů, které také působí zpomalování přenosu barviv. Pokud se použijí, pak zde uvedené prostředky obsahují s výhodou 0,01 % hmotnostních až 1 % hmotnostní takových optických zjasňovačů.

Hydrofilní optické zjasňovací prostředky užitečné pro tento vynález jsou ty, jež mají obecný strukturní vzorec:



kde R_1 je vybrán ze skupiny, kterou tvoří anilino, N-2-bis-hydroxyethyl a NH-2-hydroxyethyl, R_2 je vybrán ze skupiny, kterou tvoří N-2-bis-hydroxyethyl, N-2-hydroxyethyl-N-methylamino, morfolino, chloro a amino, a M je sůl tvořící kation, jako je sodík nebo draslík.

Když je ve shora uvedeném vzorci R_1 anilino, R_2 je N-2-bis-hydroxyethyl a M je kation jako sodík, zjasňovací prostředek je 4,4'-bis[(4-anilino-6-(N-2-bis-hydroxyethyl)-s-triazin-2-yl)amino]-2,2'-stilbendisulfonová kyselina a disodná sůl. Tento zvláštní zjasňovací prostředek je komerčně dostupný pod obchodním názvem Tinopal-UNPA-GX od Ciba-Geigy Corporation. Tinopal-UNPA-GX je výhodným hydrofilním opticky zjasňovacím prostředkem, použitelným pro zde uvedené detergentní prostředky.

Když je v uvedeném vzorci R_1 anilino, R_2 je N-2-hydroxyethyl-N-2-methylamino a M je kation, jako sodík,

zjasňovací prostředek je disodná sůl kyseliny 4,4'-bis[(4-anilino-6-(N-2-hydroxyethyl-N-methylamino)-s-triazin-2-yl)amino]-2,2'-stilbendisulfonové. Tento zvláštní opticky zjasňovací prostředek je komerčně dostupný pod obchodním názvem Tinopal 5BM-GX od firmy Ciba-Geigy Corporation.

Když je v uvedeném vzorci R_1 anilino, R_2 je morfolino a M je kation jako je sodík, je optický zjasňovací prostředek sodná sůl kyseliny 4,4'-bis[(4-anilino-6-morfolino-s-triazin-2-yl)amino]-2,2'-stilbendisulfonová kyselina. Tento zvláštní, opticky zjasňovací prostředek je komerčně dostupný pod obchodním názvem Tinopal AMS-GX od firmy Ciba-Geigy Corporation.

Specifické opticky zjasňující prostředky vybrané pro použití v tomto vynálezu poskytují zvláštní účinky, pokud se týká zpomalování přenosu barviv, použijí-li se v kombinaci s vybranými polymerními činidly působícími na zpomalování přenosu barviv, jak je popsáno shora. Kombinace takových vybraných polymerních materiálů (například PVNO a/nebo PVPVI) s takovými vybranými opticky zjasňujícími prostředky (například Tinopal UNPA-GX, Tinopal 5BM-GX a/nebo Tinopal AMS-GX) poskytuje významně lepší inhibici přenosu barviv ve vodných pracích prostředcích než jedna z těchto dvou složek detergentního prostředku, pokud se použije samotná. Aniž bychom se vázali na teorii, lze uvést, že tyto opticky zjasňující prostředky fungují tímto způsobem, protože mají velkou afinitu vůči tkaninám v pracím roztoku a tedy se nanášejí na tyto tkaniny relativně rychle. Míra nanášení těchto opticky zjasňujících prostředků na tkaniny v pracím roztoku může být definována parametrem nazvaným "koeficient vyčerpávání". Tento koeficient vyčerpávání je obecně poměr a) opticky zjasňujícího materiálu naneseného na tkaninu ku b) počáteční koncentraci opticky zjasňujícího materiálu v prací lázni. Optické zjasňovače s relativně vysokým koeficientem vyčerpání jsou nejvhodnější pro inhibici přenosu barviv v kontextu předkládaného vynálezu.

Ovšem je třeba si uvědomit, že mohou být případně

použity i jiné konvenční typy opticky zjasňujících prostředků pro získání zjasňovacích účinků spíše než pravých inhibičních účinků na přenos barviv.

Cheletační činidla

Detergentní prostředky podle vynálezu mohou také obsahovat jedno nebo více chelatačních činidel na bázi železa a/nebo manganu. Tato chelatační činidla jsou vybrána ze skupiny zahrnující aminokarboxyláty, aminofosfonáty, polyfunkčně substituovaná aromatická chelatační činidla a jejich směsi, jak byly definovány shora. Má se za to, že uspokojivé výsledky těchto materiálů jsou způsobeny jejich vyjimečnou schopností odstraňovat železnaté a hořečnaté ionty z pracích roztoků tvořením rozpustných chelátů.

Aminokarboxyláty užitečné jako volitelná chelatační činidla zahrnují ethylendiamintetraacetáty, N-hydroxyethylendiamintriacetáty, nitrilotriacetáty, ethylendiamintetrapropionáty, triethylentetraaminhexacetáty, diethylentriaminpentaacetáty a ethanoldiglyciny, jejich soli s alkalickými kovy, amonné soli a substituované amonné soli a jejich směsi.

Aminofosfonáty jsou rovněž vhodné pro použití jako chelatační činidla v prostředcích podle vynálezu, když je v detergentním prostředku přípustný nízký obsah fosforu a zahrnují ethylendiamintetrakis(methylenfosfonáty) jako DEQUEST. Tyto aminofosfonáty výhodně neobsahují alkylové nebo alkenylové skupiny s více než 6 atomy uhlíku.

Polyfunkčně substituovaná aromatická chelatační činidla jsou rovněž výhodná v prostředcích podle vynálezu. Viz US patent 3 812 044, vydaný 21. května 1974, Connor a kol. Výhodné sloučeniny tohoto typu v kyselé formě jsou dihydroxydisulfobenzeny, jako je 1,2-dihydroxy-3,5-disulfobenzen.

Výhodné biodegradovatelné bezfosforové chelanty pro použití podle vynálezu zahrnují ethylendiamindisukcinát

("EDDS"), zejména [S,S] isomer, jak jsou popsány v US patentu 4 704 233, 3. listopadu 1978, Hartman a Perkins.

Prostředky podle vynálezu mohou také obsahovat ve vodě rozpustné soli methylyglycin diocetové kyseliny (MGDA) (nebo kyselou formu) jako chelatační činidla nebo další plniva, výhodná například s nerozpustnými plnivy jako jsou zeolity, vrstvené materiály apod.

Pokud se použijí, chelatační činidla obvykle obsahují 0,1 % až 15 % hmot. detergentního prostředku pro zdejší použití, výhodněji 0,1 % až 3,0 % hmot. tohoto prostředku.

Činidla potlačující pění

Do prostředků podle vynálezu se mohou také přidávat sloučeniny pro snížení nebo potlačení tvorby pění. Tyto činidla potlačující pění mají zvláštní důležitost při tak zvaných "vysokokoncentračních čistících postupech" jak je popsáno v US patentu 4 489 455 a 4 489 574 a u praček plněných z předu evropského stylu.

Jako činidla potlačující pění může být použita celá řada materiálů známých odborníkům. Viz. například Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3. vydání, svazek 7, str. 430 až 447 (John Wiley & Sons. Inc., 1979). Jedna kategorie činidel potlačující pění zvláště důležitá jsou monokarboxylové mastné kyseliny a jejich rozpustné soli. Viz. US patent 2 954 347, vydaný 27. září 1960, Wayne St. John. Monokarboxylové mastné kyseliny a jejich soli použité jako činidla potlačující pění obvykle mají uhlovodíkový řetězec obsahující 10 až 24 atomů uhlíku, výhodně 12 až 18 atomů uhlíku. Vhodné soli zahrnují soli alkalických kovů, jako jsou sodné, draselné a litné soli a amoniové soli a alkanolamoniové soli.

Detergentní prostředky podle vynálezu mohou také obsahovat činidla potlačující pění nepovrchově aktivního charakteru. Tato činidla zahrnují například:

vysokomolekulární uhlovodíky, jako jsou parafin, estery mastných kyselin (například triglyceridy mastných kyselin), estery jednomocných alkoholů mastných kyselin, alifatické ketony s 18 až 40 atomy uhlíku (například stearon). Další činidla zahrnující potlačování pěnění zahrnují N-alkylované aminotriaziny, například tri- až hexaalkylmelaminy nebo di- až tetraalkyldiaminchlortriaziny vytvořené jakožto produkty reakce kyanurchloridu se dvěma až třemi molekulami primárního nebo sekundárního aminu obsahujícího 1 až 24 atomů uhlíku, propylenoxid, monostearylfosfáty, jako monostearylalkohol-fosfátester a monostearyl-dialkalický kovofosfát (například s draslíkem, sodíkem nebo lithiem jako alkalickým kovem) a fosfátové estery. Uhlovodíky, jako například parafin a halogenovaný parafin se mohou používat v kapalné formě. Kapalně uhlovodíky mohou být kapalnými při teplotě místnosti a za tlaku okolí a mají ličí teplotu v rozsahu -40 °C až 50 °C a minimální teplotu varu ne nižší než 110 °C za tlaku okolí. Je také známo použití voskových uhlovodíků, s výhodou o teplotě tání pod 100 °C. Uhlovodíky představují výhodnou kategorii činidel potlačujících pěnění pro prostředky podle vynálezu. Uhlovodíková činidla potlačující pěnění jsou popsána například v US patentu 4 265 779, vydaný 5. května 1981, Gandolfo a kol. Tyto uhlovodíky zahrnují alifatické, alicyklické, aromatické a heterocyklické nasycené nebo nenasycené uhlovodíky mající 12 až 70 atomů uhlíku. Zde používaným výrazem "parafin" se vždy míní v případě činidel potlačujících pěnění, směsi pravých parafinů a cyklických uhlovodíků.

Další výhodnou kategorií činidel potlačujících pěnění nepovrchově aktivního charakteru jsou silikonová činidla potlačující pěnění. Tato kategorie zahrnuje použití polyorganosiloxanových olejů, jako je například polydimethylsiloxan, disperze nebo emulze polyorganosiloxanových olejů nebo pryskyřic a směsi polyorganosiloxanu s částicemi oxidu křemičitého, přičemž je polyorganosiloxan chemicky sorbován nebo nanesen na oxid

křemičitý. Silikonová činidla potlačující pění jsou v oboru dobře známá a jsou popsána například v US patentu 4 265 779, vydaný 5. května 1981, Gandolfo a kol. a v Evropské patentové přihlášce č. 89307851.9, publikované 7. února 1970, Starch, M.S.

Další silikonová činidla potlačující pění jsou popsána v US patentu 3 455 839, která se vztahují k prostředkům a postupům pro odpění vodných roztoků včleněním malého množství polydimethylsiloxanových tekutin.

Další silikonová činidla potlačující pění jsou popsána například v německé zveřejněné přihlášce vynálezu DOS 2 124 526. Silikonové odpěňovače a silikonová činidla potlačující pění v granulovaných detergentních prostředcích jsou popsána v US patentu 3 933 672, Bartolotta a kol., a v US patentu 4 652 392, Baginski a kol, vydaný 24. března 1987.

Jakožto příkladné činidlo potlačující pění na silikonové bázi pro účely vynálezu se uvádí množství potlačující pění činidla ovládajícího pění sestávajícího v podstatě z následujících složek:

- i) polydimethylsiloxanová kapalina mající viskozitu 20 mm²/s až 1 500 mm²/s při teplotě 25 °C,
- ii) hmotnostně 5 až 50 dílů na 100 dílů (i) siloxanové pryskyřice složené z jednotek (CH₃)₃SiO_{1/2} a jednotek oxidu křemičitého při hmotnostním poměru jednotek (CH₃)₃SiO_{1/2} a jednotek SiO₂ od 0,6:1 až 1,2:1 a
- iii) hmotnostně 1 až 20 dílů na 100 dílů složky podle odstavce (i) pevného silikagelu.

Ve výhodném provedení silikonové činidlo pro potlačení pění pro kontinuální fázi je rozpouštědlo na bázi určitých polyethylenglykolů nebo kopolymerů polyethylenglykolu a polypropylenglykolu nebo jejich směsí nebo polypropylenglykolu. Primárně silikonové činidlo pro potlačení pění je rozvětvené nebo síťované a výhodně není lineární.

Pro ilustraci, typický kapalný detergentní prostředek

pro praní s řízením pění bude výhodně obsahovat 0,001 až 1, výhodněji 0,01 až 0,7 a nejvýhodněji 0,05 až 0,5 hmot. % uvedeného činidla pro potlačení pění, které obsahuje (1) nevodnou emulzi protipěnívého činidla, kterým je směs (a) polyorganosiloxanu, (b) pryskyřičného siloxanu nebo silikonové pryskyřice produkující silikonové sloučeniny, (c) jemného plniva a (d) katalyzátoru urychlujícího reakci komponent směsi (a), (b) a (c) za vzniku silanolátů; (2) alespoň jednu neiontovou silikonovou povrchově aktivní látku a (3) polyethylenglykol nebo kopolymer polyethylen-polypropylenglykolu mající rozpustnost ve vodě při teplotě místnosti více než 2 % hmot a bez polypropylenglykolu.

Podobná množství mohou být použita v granulovaných prostředcích, gelech atd. Viz také US patenty 4 978 471, Starch, vydaný 18. prosince 1990 a 4 983 316, Starch, vydaný 8. ledna 1991, 5 288 431 Huber a kol., vydaný 22. února 1994, a 4 639 489 a 4 749 740, Aizawa a kol., sloupec 1, řádek 46 až sloupec 4 řádek 35.

Silikonová činidla pro potlačení pění výhodně obsahují polyethylenglykol a kopolymer polyethylenglykolu a polypropylenglykolu, mající průměrnou molekulární hmotnost méně než 1 000, výhodně 100 až 800. Polyethylenglykol a kopolymery polyethylenglykolu a polypropylenglykolu podle vynálezu mají rozpustnost ve vodě při teplotě místnosti větší než 2 % hmot., výhodně větší než 5 % hmot.

Výhodné rozpouštědlo podle vynálezu je polyethylenglykol mající průměrnou molekulární hmotnost menší než 1 000, výhodněji 100 až 800, nejvýhodněji 200 až 400 a kopolymer polyethylenglykolu a polypropylenglykolu, výhodně PPG 200 a PEG 300. Výhodný hmotnostní poměr polyethylenglykolu : kopolymeru polyethylen-polypropylenglykolu je 1:1 až 1:10, nejvýhodněji 1:3 až 1:6.

Výhodná silikonová činidla pro potlačení pění neobsahují polypropylenglykol, zejména molekulární hmotnosti 4 000. Rovněž výhodně neobsahují blokové kopolymery ethylenoxidu a propylenoxidu, jako je PLURONIC L101.

Ostatní činidla pro potlačení pěnění podle vynálezu zahrnují sekundární alkoholy (například 2-alkyl alkanoly) a směsi takových alkoholů se silikonovými oleji, jako jsou silikony uváděné v US patentu 4 798 679 a 4 075 118 a EP 150 872. Sekundární alkoholy zahrnují C_6 - C_{16} alkylalkoholy mající C_1 - C_{16} řetězce. Výhodný alkohol je 2-butyloktanol, který je dostupný od fy Condeda pod ochrannou známkou ISOFOL 12. Směsi sekundárních alkoholů jsou dostupné pod ochrannou známkou ISALCHEM 123 od fy Enichem. Směsná činidla pro potlačení pěnění obvykle obsahují směs alkoholu a silikonu v hmotnostním poměru 1:5 až 5:1.

Pro jakýkoliv detergentní prostředek používaný v automatických pračkách platí, že nemá vytvářet tolik pěny, aby přetékala z pračky. Činidla potlačující pěnění případně použitá se používají v "množství potlačující pěnění". "Množstvím potlačující pěnění" se míní, že pracovník v oboru formuluje prostředek za množství činidla potlačující pěnění, které je dostatečné pro omezení pěnění za získání nízkopěnicího pracího prostředku pro použití v automatických pračkách.

Prostředky podle vynálezu obvykle obsahují 0 % až 10 % činidel potlačujících pěnění. Pokud se použijí jako činidla pro potlačení pěnění monokarboxylové mastné kyseliny, a jejich soli, použijí se obvykle v množství 5 % hmot. detergentního prostředku. Výhodně se použije 0,5 % až 3 % monokarboxylátu mastné kyseliny jako činidla pro potlačení pěnění. Silikonová činidla pro potlačení pěnění se obvykle používají v množství do 2,0 % hmot. detergentního prostředku, ačkoliv i větší množství může být použito. Tento vyšší limit je praktický zejména s ohledem na udržení minimálních nákladů a účinnost nižších množství pro účinné řízení pěnění. Výhodně se použije 0,01 % až 1 % silikonových činidel potlačujících pěnění, výhodněji 0,25 % až 0,5 %. Pokud se použijí, tyto hodnoty hmotnostních procent zahrnují jakýkoliv oxid křemičitý, který může být použit ve směsi s polyorganosiloxanem a rovněž se mohou použít náhradní

materiály. Monostearylfosfáty se jako činidla potlačující pění používají v množství 0,1 % až 2 % hmot. prostředku. Uhlovodíková činidla jako činidla potlačující pění se obvykle používají v množství od 0,01 % do 5,0 %, ačkoliv může být použito i větší množství. Alkoholy jako činidla potlačující pění se obvykle používají v množství 0,2 % až 3 % hmot. konečného prostředku.

Alkoxylované polykarboxyláty

Alkoxylované polykarboxyláty, takové které se připraví z polyakrylátů jsou užitečné k poskytnutí dalších účinků k odstranění tuku. Takové materiály jsou popsány ve WO 91/08281 a PCT 90/01815, na str. 4 a dále uváděné zde jako odkaz. Po chemické stránce tyto materiály obsahují polyakryláty mající jeden ethoxy postranní řetězec na každých 7 až 8 akrylátových jednotek. Postranní řetězce mají vzorec $-(CH_2CH_2O)_m(CH_2)_nCH_3$, kde m je 2 až 3 a n je 6 až 12. Postranní řetězce jsou esterově vázány k polyakrylátovému hlavnímu řetězci za vzniku polymerní struktury typu "comb". Molekulární hmotnost se liší, ale typicky je v rozsahu 2000 až 50000. Tyto alkoxylované polykarboxyláty mohou zahrnovat od 0,05 % až 10 % hmotnostních prostředků zde uvedených.

Změkčovadla tkanin

Předkládané prostředky mohou obsahovat různá změkčovadla tkanin, zejména jemné smektitové jíly uvedené v U.S. patentu č 4 062 647, Storm a Nirschl, vydaný 13. prosince 1997, podobně i další jíly známé v této oblasti techniky. Tyto složky jsou typicky přítomny v množství 0,5 % až 10 % hmotnostních vzhledem k hmotnosti prostředku a funkčnímu přínosu při praní. Jílovitá změkčovadla lze použít v kombinaci s aminovými a kationtovými, jak je například uvedeno v U.S. patentu 4 375 416, Crisp a kol., 1. března 1983 a U.S. patentu 4 291 071, Harris a kol., vydaný 22. září 1981.

Parfémy

Parfémy a parfémové složky užitečné v prostředcích a postupech zde uvedených zahrnují širokou pestrost přírodních a syntetických chemických ingrediencí, včetně, nikoliv však s omezením, aldehydy, ketony, estery apod.. Rovněž jsou zahrnuty různé přírodní extrakty a esence, které mohou obsahovat komplexní směsi složek jako je pomerančový olej, citronový olej, extrakt z růží, levandule, pižmo, pačule, balzámová esence, olej ze santálového dřeva, sosnový olej, cedr apod.. Konečné parfémy mohou zahrnovat komplexní směsi takových ingrediencí. Konečné parfémy typicky obsahují 0,01 % až 2 % hmotnostních detergentního prostředku podle vynálezu a jednotlivé parfémové ingredience mohou obsahovat od 0,0001 % do 90 % konečného parfémového prostředku.

Několik parfémových formulací je uvedeno v příkladu XXI dále. Neomezující příklady parfémových ingrediencí užitečné v předkládaném vynálezu zahrnují: 7-acetyl-1,2,3,4,5,6,7,8-oktahydro-1,1,6,7-tetranethylnaftalen; methyljonon, gama methyljonon; methylcedrylon, methyl dihydrojasmonát, methyl 1,6,10-trimethyl-2,5,9-cyklododekatrien-1-yl keton; 7-acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetralin; 4-acetyl-6-terc.butyl-1,1-dimethylindan; para-hydroxyfenylbutanon; benzofenon; methyl beta-naftylketon; 6-acetyl-1,1,2,3,3,5-hexamethylindan; 5-acetyl-3-isopropyl-1,1,2,6-tetramethylindan; 1,-dodekanal, 4-(4-hydroxy-4-methylpentyl)-3-cyklohexen-1-karboxaldehyd; 7-hydroxy-3,7-dimethyloktanal; 10-undecen-1-al; iso-hexylcyklohexylkarboxaldehyd; formyltricyklodekan; kondenzační produkty hydroxycitronelalu a methylantranilátu, kondenzační produkty hydroxycitronelalu a indolu, kondenzační produkty fenylacetaldehydu a indolu; 2-methyl-3-(para-terc.butylfenyl)propionaldehyd; ethylvanilin; heliotropin; aldehyd odvozený od kyseliny hexylskořicové; aldehyd odvozený

od kyseliny amylnskořicové; 2-methyl-2-(para-isopropylfenyl)-propionaldehyd; kumarin; gamadekalakton; cyklopentadekanolid; lakton kyseliny 16-hydroxy-9-hexadecenové; 1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyklopenta-gama-2-benzopyran; methylether beta-naftolu; ambroxan; dodekahydro-3a,6,6,9a-tetramethylnafto[2,1b]furan; cedrol, 5-(2,2,3-trimethylcyklopent-3-enyl)-3-methylheptan-2-ol; 2-ethyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyklopenten-1-yl)-2-buten-1-ol; karyofylenalkohol; tricyklodecenylpropionát; tricyklodecenylacetát; benzylsalicylát; cedrylacetát; a para-(terc.butyl)cyklohexylacetát.

Zvlášť výhodné parfémové materiály jsou ty, které poskytují nejlepší zlepšení vůně v konečném prostředí obsahující celulózy. Tyto parfémy zahrnují, nikoliv však s omezením: aldehyd kyseliny hexylskořicové; 2-methyl-3-(para-terc.butylfenyl)propionaldehyd; 7-acetyl-1,2,3,4,5,6,7,8-oktahydro-1,1,6,7-tetramethylnaftalen; benzylsalicylát; 7-acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetralin; para-terc.butylcyklohexylacetát; methyl-dihydrojasmonát; beta-naftol methylether; methyl beta-naftylketon; 2-methyl-2-(para-isopropylfenyl)propionaldehyd; 1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyklopenta gama-2-benzopyran; dodekahydro-3a,6,6,9a-tetramethylnafto[2,1b]furan; anisaldehyd; kumarin; cedrol; valin; cyklopentadekanolid; tricyklodecenylacetát; a tricyklodecenylpropionát.

Ostatní parfémové materiály zahrnují vonné oleje, syntetické pryskyřice a pryskyřice z různých zdrojů, zahrnující, nikoliv však s omezením: perský balzám, kadidlovou pryskyřici, balzám z ambroní, labdanovou pryskyřici, muškát, skořicový olej, benzoinovou pryskyřici, koriandr a lavandin. Ještě další parfémové chemikálie zahrnují fenylethylalkohol, terpineol, linalool, linalylacetát, geraniol, nerol, 2-(1,1-dimethylethyl)-cyklohexanolacetát, benzylacetát a eugenol. Nosiče, jako dimethylftalát se mohou použít v konečných parfémových prostředcích.

Ostatní ingredienty

Ve zde uvedených prostředcích může být zahrnuta široká řada dalších ingredientů užitečných v detergentních prostředcích, zahrnující jiné aktivní složky, nosiče, hydrotrophy, úpravné pomůcky, barviva nebo pigmenty, rozpouštědla pro kapalně formulace, pevná plniva pro tyčinkovité prostředky atd.. Jestliže je požadováno vysoké pění, včleňují se do prostředků aktivátory pění, jako C_{10} - C_{16} alkanolamidy, typicky v množství 1 % až 10 %. C_{10} - C_{14} monoethanol a diethanolamidy ilustrují typickou třídu takových aktivátorů. Použití takových pěnících aktivátorů s vysoce pěnícími přídatnými povrchově aktivními látkami, jako aminoxidy, betainy, sultainy uvedené shora je rovněž výhodné. Je-li to žádoucí, mohou se přidat ve vodě rozpustné hořečnaté a vápenaté soli, jako je $MgCl_2$, $MgSO_4$, $CaCl_2$, $CaSO_4$ a pod., typicky v množství 0,1 % až 2 % k poskytnutí dalšího pění a ke zvýšení účinnosti odstraňování tuků.

Různé deterzivní složky, použité ve zde uvedených prostředcích mohou být případně dále stabilizovány absorbováním uvedených složek na pórovitý hydrofobní substrát a potom povlečením uvedeného substrátu hydrofobním povlakem. Výhodně je deterzivní složka smíchána s povrchově aktivní látkou před absorbováním na pórovitý substrát. Při použití se deterzivní složka uvolňuje ze substrátu do vodné prací kapaliny a plní zde požadovanou funkci.

Pro podrobnější ilustraci této techniky se pórovitý hydrofobní oxid křemičitý (ochranná známka SIPERNAT D10, DeGussa) smíchá s proteolytickým enzymovým roztokem obsahujícím 3 % až 5 % C_{13-15} ethoxylované alkoholové (EO 7) neiontové povrchově aktivní látky. Typicky je roztok enzym/povrchově aktivní látka 2,5 násobek hmotnosti oxidu křemičitého. Vzniklý prášek se disperguje za míchání v silikonovém oleji (mohou se použít silikonové oleje různé viskozity, v rozsahu 500 až 12500). Vzniklá disperze

silikonového oleje se emulguje nebo jinak dodá do finální detergentní matrice. Tímto způsobem mohou být složky, jako jsou shora uvedené enzymy, bělidla, bělicí aktivátory, bělicí katalyzátory, fotoaktivátory, barviva, fluorescenční látky, kondicionéry tkanin a hydrolyzovatelné povrchově aktivní látky "chráněny" pro použití v detergentech, včetně kapalných pracích detergentních prostředcích.

Kapalné detergentní prostředky mohou obsahovat vodu a jiná rozpouštědla jako nosiče. Primární nebo sekundární alkoholy s nízkou molekulovou hmotností, například methanol, ethanol, propanol a isopropanol jsou vhodné. Monohydroxyalkoholy jsou vhodné pro solubilizaci povrchově aktivních látek, ale polyoly, jako jsou ty, které obsahují 2 až 6 atomů uhlíku a 2 až 6 hydroxylových skupin (například 1,3-propandiol, ethylenglykol, glycerin a 1,2-propandiol) mohou být rovněž použity. Prostředky mohou obsahovat od 5 % do 90 %, typicky 10 % až 50 % takových nosičů.

Detergentní prostředky zde uvedené budou výhodně formulovány tak, že během vodné čisticí operace bude mít voda pH mezi 6,5 a 11, výhodně mezi 7,5 a 10,5. Kapalné produkty na mytí nádobí výhodně mají pH mezi 6,8 a 9,0. Prací produkty mají pH typicky 9 až 11. Techniky pro regulaci pH a doporučené úrovně použití zahrnují pufrы, alkálie, kyseliny atd., a jsou dobře odborníkům známé.

Forma prostředků

Prostředky podle předkládaného vynálezu mohou nabývat řady forem, zahrnující granulované, tabletové, tyčinkovité a kapalné formy. Prostředky jsou zejména t.zv koncentrované granulované detergentní prostředky upravené tak, aby se dávaly do pracího zařízení pomocí dispergačního zařízení umístěné v bubnu s ušpiněnou náplní.

Střední velikost částice komponent granulovaných prostředků podle vynálezu by měla být výhodně taková, že ne více než 5 % částic je větších než 1,7 mm v průměru a ne více

než 5 % částic je menších než 0,15 mm v průměru.

Výraz "střední velikost částic" jak se zde používá se vypočítá proséváním vzorku prostředku do několika frakcí (typicky 5 frakcí) na serii sít Tyler. Hmotnost frakcí takto získaných se zaznamená do křivky proti otvorům v sítích. Za střední velikost částic se považují ty částice, které tvoří 50 % hmotnostních vzorku prošlého jedním otvorem.

Sypná hmotnost granulovaného detergentního prostředku podle předkládaného vynálezu je typicky alespoň 600 g/litr, výhodněji 650 g/litr až 1200 g/litr. Sypná hmotnost se měří jednoduchým zařízením sestávající z kuželové nálevky vyformované na základně a opatřené na své spodní koncové části klapkovým ventilem pro umožnění vyprázdnění obsahu nálevky do axiálně umístěného válcového kelímku uloženého pod nálevkou. nálevka je 130 mm vysoká, má vnitřní průměr 130 mm a ve svých krajních horních a spodních částech má průřez 40 mm. Je upevněna tak, že spodní okraj je 140 mm nad horní plochou základny. Kelímek má celkovou výšku 90 mm, vnitřní výšku 87 mm, vnitřní průměr je 84 mm a jeho jmenovitý objem je 500 ml.

Při měření se nálevka naplní ručně práškem, klapkový ventil se otevře a prášek se nechá přesypat do misky kelímku. Naplněný kelímek se odebere z rámu a přebytečný prášek se z misky odstraní protažením pod nožem s přímoú hranou. naplněný kelímek se zváží a získaná hodnota hmotnosti prášku se zdvojnásobí pro vyjádření sypné hustoty v g/l. V případě potřeby se provedou opakovaná měření.

Aglomerované částice obsahující primární alkylsulfáty s rozvětvením uprostřed řetězce

Primární alkylsulfátový systém s rozvětvením uprostřed řetězce podle předkládaného vynálezu je výhodně přítomen ve formě aglomerovaných částic primárních alkylsulfátů s rozvětvením uprostřed řetězce, které mohou mít formu vloček, kousků, nudliček, pásků ale výhodně mají formu

granulí. Nejvýhodnější způsob přípravy částic spočívá v aglomeraci prášků (například aluminosilikátu, uhličitanu) s vysoce aktivní pastou primárního alkylsulfátu s rozvětvením uprostřed řetězce a regulaci velikosti částic vzniklého aglomerátu. Takový postup zahrnuje smíchání účinného množství prášku s aktivní pastou primárního alkylsulfátu s rozvětvením uprostřed řetězce v jednom nebo více aglomerátorech, jako je panaglomerátor, mixér s lopatkami Z, výhodněji in-line mixér jako jsou mixéry vyráběné společnostmi Schugi (Holandsko) BV, 29 Chroomstraat 8211 AS, Lelystand, Holandsko a Gebruder Lodgie Maschinenbau GmbH, D-4790 Paderborn 1, Elsenerstrasse 7-9, Postfach 2050, Německo. Nejvhodnější je vysoce stříhový mixér, jako je Lodige CB (obchodní jméno).

Typicky se používají vysoce účinné pasty s primárním alkylsulfátem s rozvětvením uprostřed řetězce obsahující 50 % až 95 % hmotnostních, výhodně 70 % až 85 % hmotnostních primárního alkylsulfátu s rozvětvením uprostřed řetězce. Pasta může být čerpána do aglomerátoru při teplotě dostatečně vysoké, aby se udržela viskozita potřebná k čerpání, ale dostatečně nízká, aby nedocházelo k degradaci použité povrchově aktivní látky. Typická teplota zpracování pasty je 50 až 80 °C.

Způsob praní

Prací způsoby v pračkách zde používané typicky zahrnují zpracování zašpiněného prádla vodným pracím roztokem v pracím zařízení, kde je rozpuštěno nebo nadávkováno účinné množství detergentního prostředku podle vynálezu pro praní v pračce. Účinné množství detergentního prostředku znamená 20 g až 300 g produktu rozpuštěného nebo dispergovaného v pracím roztoku o objemu 5 až 65 litrů, jak je obvyklé při konvenčních pracích způsobech.

Jak bylo uvedeno, primární alkylsulfátové povrchově aktivní látky se používají ve zde uvedených detergentních prostředcích, výhodně v kombinaci s jinými

deterzivními povrchově aktivními látkami, v množství, které je účinné pro dosažení alespoň směrového zlepšení v čistícím účinku. V prostředku pro praní tkanin "použité množství" závisí nejen na typu a vážnosti zašpinění a skvrn, ale také na teplotě prací vody, objemu prací vody a na typu pračky.

Například v automatické pračce amerického typu s plněním shora, s vertikální osou, používající 45 až 83 litrů prací lázně, prací cyklus od 10 do 14 minut a teplotu prací vody od 10 °C do 50 °C je výhodné použít od 2 ppm do 625 ppm, výhodně od 2 ppm do 550 ppm, výhodněji od 10 ppm do 235 ppm primárního alkylsulfátu s rozvětvením uprostřed řetězce jako povrchově aktivní látky v prací kapalině. Na základě v praxi používaných poměrů od 50 ml do 150 ml na prací náplň, takto se dosáhne celkové koncentrace (hmotnostní) primární alkylsulfátové povrchově aktivní látky s rozvětvením uprostřed řetězce od 0,1 % do 40 %, výhodně od 0,1 % do 35 %, výhodněji od 0,5 % do 15 % vysoce účinného kapalného detergentu. Na základě v praxi používaných poměrů od 30 g do 950 g na prací náplň, pro hutné ("kompaktní") granulované prací detergenty (hustoty nad 650 g/l) se takto dosáhne celkové koncentrace (hmotnostní) primární alkylsulfátové povrchově aktivní látky s rozvětvením uprostřed řetězce od 0,1 % do 50 %, výhodně od 0,1 % do 35 %, výhodněji od 0,5 % do 15 %. Na základě v praxi používaných poměrů od 80 g do 100 g na prací náplň pro granule sušené roztřikováním (tj. "načechraná" hustota pod 650 g/l) se takto dosáhne celkové koncentrace (hmotnostní) primární alkylsulfátové povrchově aktivní látky s rozvětvením uprostřed řetězce od 0,07 % do 35 %, výhodně od 0,07 % do 25 %, výhodněji od 0,35 % do 11 %.

Například v automatické pračce evropského typu s plněním ze předu a s horizontální osou používající 8 až 15 litrů prací lázně, prací cyklus od 10 do 60 minut a teplotu prací vody od 30 °C do 95 °C je výhodné použít od 3 ppm do 14000 ppm, výhodně od 3 ppm do 10000 ppm, výhodněji od 15 ppm do 4200 ppm primárního alkylsulfátu s rozvětvením uprostřed

řetězce jako povrchově aktivní látky v prací kapalině. Na základě v praxi používaných poměrů od 45 ml do 270 ml na prací náplň, takto se dosáhne celkové koncentrace (hmotnostní) primární alkylsulfátové povrchově aktivní látky s rozvětvením uprostřed řetězce od 0,1 % do 50 %, výhodně od 0,1 % do 35 %, výhodněji od 0,5 % do 15 % vysoce účinného kapalného detergentu. Na základě v praxi používaných poměrů od 40 g do 210 g na prací náplň, pro hutné ("kompaktní") granulované prací detergenty (hustoty nad 650 g/l) se takto dosáhne celkové koncentrace (hmotnostní) primární alkylsulfátové povrchově aktivní látky s rozvětvením uprostřed řetězce od 0,12 % do 53 %, výhodně od 0,12 % do 46 %, výhodněji od 0,6 % do 20 %. Na základě v praxi používaných poměrů od 140 g do 400 g na prací náplň pro granule sušené roztřikováním (tj. "načechraná" hustota pod 650 g/l) se takto dosáhne celkové koncentrace (hmotnostní) primární alkylsulfátové povrchově aktivní látky s rozvětvením uprostřed řetězce od 0,07 % do 35 %, výhodně od 0,03 % do 24 %, výhodněji od 0,15 % do 10 %.

Například v automatické pračce japonského typu s plněním shora a s vertikální osou používající 26 až 52 litrů prací lázně, prací cyklus od 8 do 15 minut a teplotu prací vody od 5 °C do 25 °C je výhodné použít od 0,67 ppm do 270 ppm, výhodně od 0,67 ppm do 236 ppm, výhodněji od 3,4 ppm do 100 ppm primárního alkylsulfátu s rozvětvením uprostřed řetězce jako povrchově aktivní látky v prací kapalině. Na základě v praxi používaných poměrů od 20 ml do 30 ml na prací náplň, takto se dosáhne celkové koncentrace (hmotnostní) primární alkylsulfátové povrchově aktivní látky s rozvětvením uprostřed řetězce od 0,1 % do 40 %, výhodně od 0,1 % do 35 %, výhodněji od 0,5 % do 15 % vysoce účinného kapalného detergentu. Na základě v praxi používaných poměrů od 18 g do 35 g na prací náplň, pro hutné ("kompaktní") granulované prací detergenty (hustoty nad 650 g/l) se takto dosáhne celkové koncentrace (hmotnostní) primární alkylsulfátové povrchově aktivní látky s rozvětvením uprostřed řetězce od

0,1 % do 50 %, výhodně od 0,1 % do 35 %, výhodněji od 0,5 % do 15 %. Na základě v praxi používaných poměrů od 30 g do 40 g na prací náplň pro granule sušené roztřikováním (tj.

"načechraná" hustota pod 650 g/l) se takto dosáhne celkové koncentrace (hmotnostní) primární alkylsulfátové povrchově aktivní látky s rozvětvením uprostřed řetězce od 0,06 % do 44 %, výhodně od 0,06 % do 30 %, výhodněji od 0,3 % do 13 %.

Jak vyplývá se shora uvedeného, množství primární alkylsulfátové povrchově aktivní látky s rozvětvením uprostřed řetězce používané v automatických pračkách závisí na zvycích a praktikách uživatele, typu pračky apod.. Nicméně, až dosud nedoceněná výhoda primárních alkylsulfátových povrchově aktivních látek s rozvětvením uprostřed řetězce spočívá v jejich schopnosti poskytovat alespoň zlepšení v přímém směru v použití při širokém spektru zašpinění a skvrn, dokonce i když se používají při relativně nízkých úrovních s ohledem na jiné povrchově aktivní látky (obecně aniontové nebo aniontové a neiontové směsi) v konečných prostředcích.

Ve výhodném se použije při praní dávkovací zařízení. Toto dávkovací zařízení je naplněno detergentním prostředkem a používá se k zavedení prostředku přímo do válce pracího zařízení před začátkem pracího cyklu. Jeho objemová kapacita by měla být taková, aby mohlo pojmout dostatečné množství detergentního prostředku, jak se normálně používá při praní.

Jakmile prací zařízení bylo naplněno prádlem, dávkovací zařízení obsahující detergentní produkt se umístí dovnitř bubnu. Na začátku pracího cyklu se do pračky přivádí voda a buben se nechá periodicky rotovat. Návrh dávkovacího zařízení by měl být takový, aby umožnilo udržet detergentní prostředek v suchu, ale potom uvolnilo tento produkt během pracího cyklu v závislosti na míchání, jak buben rotuje a také jako výsledek jeho styku s vodou.

K umožnění uvolnění detergentního prostředku v průběhu praní, může být zařízení vybaveno řadou otvorů, přes které může prostředek procházet. Alternativně, zařízení může být

zhotoven z materiálu, který je propustný pro kapaliny ale nepropustný pro pevné látky, které pak může uvolnit rozpuštěný prostředek. Výhodně bude detergentní prostředek rychle uvolňován na začátku pracího cyklu, čímž dojde přechodně k vysoké koncentraci prostředku v bubnu pracího zařízení v této fázi pracího cyklu.

Výhodná dávkovací zařízení jsou navržena tak, aby integrita kontejnerku byla udržována jak v suchém stavu, tak během pracího cyklu. Zvláště výhodná dávkovací zařízení pro použití s prostředky podle předkládaného vynálezu jsou popsána v následujících patentech: GB-B-2 157 717, GB-B-2 157 718, EP-A-0201376, EP-A-0288345 a EP-A-0288346. Článek J. Bland-a publikovaný v Manufacturing Chemist, listopad 1989, str. 41 až 46 také popisuje zvláště výhodné dávkovací zařízení pro použití v granulovaných pracích produktech, které jsou obecně známé jako "granulette". Další výhodné dávkovací zařízení pro použití v prostředcích podle předkládaného vynálezu je popsáno v patentové přihlášce PCT č. W094/11562.

Zvláště výhodná dávkovací zařízení jsou popsána v Evropské patentové přihlášce č. 0343069 a 0343070. Posledně jmenovaná přihláška uvádí zařízení obsahující pružné pouzdro ve formě sáčku probíhajícího od nosného kruhu definujícího otvor, kde otvor je upraven pro dostatečné množství produktu ze sáčku v jednom pracím cyklu pracího procesu. Část pracího média protéká otvorem do sáčku, rozpouští produkt a roztok potom přichází ven přes otvor do pracího média. Nosný kruh je opatřen uzavíracím prvkem pro zamezení zvlhnutí nerozpuštěného produktu. Toto zařízení typicky zahrnuje radiálně probíhající stěny, od centrálního výstupku v uvedené kruhové konfiguraci nebo podobné konstrukce, ve které mají stěny šroubovitou formu.

Alternativně, zařízení může být pružný zásobník, jako je sáček nebo váček. Sáček může být vláknité konstrukce povlečené vodu nepropouštějícím ochranným materiálem, tak aby obsah zůstal jak je popsáno v Evropské patentové publikaci č. 0018678. Alternativně může být formován ze syntetického

polymerního materiálu nerozpustného ve vodě opatřeném zalepeným okrajem nebo uzávěrem který praskne ve vodném prostředí, jak je popsáno v Evropských patentových publikacích č. 0011500, 0011501, 0011502 a 0011968. Konvenční forma uzávěru křehkého ve vodě zahrnuje ve vodě rozpustné lepidlo nanesené podél okraje sáčku tvořeného vodou nepropustným polymerním filmem, jako je polyethylen nebo polypropylen.

Způsob mytí nádobí v myčkách

Předpokládá se jakákoliv vhodná metoda pro mytí nebo čištění zašpiněného stolního nádobí, zejména stříbrného stolního náčiní, využívající myčky nádobí.

Výhodný způsob mytí nádobí v myčkách zahrnuje zpracování zašpiněných druhů vybraných z porcelánového nádobí, skleněného nádobí, dutého nádobí, stříbrného náčiní a jejich směsí vodnou kapalinou, ve které je rozpuštěno nebo nadávkováno účinné množství prostředku pro mytí v myčkách podle vynálezu. Účinným množstvím pro mytí nádobí v myčkách se míní 8 g až 60 g produktu rozpuštěného nebo nadávkováného do pracího roztoku o objemu 3 až 10 litrů, což jsou typické dávky produktu a objemy pracího roztoku obvykle používané při mytí nádobí v myčkách.

Balení prostředků

Komerčně dodávané bělicí prostředky mohou být baleny v jakémkoliv vhodném obalu, zahrnující obaly zhotovené z papíru, lepenky, plastických materiálů a jakýchkoliv vhodných laminátů. Výhodné balení je popsáno v Evropské patentové přihlášce č. 94921505.7.

V následujících příkladech se pro různé ingredienty používané v detergentních prostředcích používají následující zkratky:

LAS	: Lineární C ₁₂ alkylbenzensulfonát sodný
MBAE _x S _z	: Primární alkyl (průměrný počet uhlíků = z) ethoxylát (průměr EO = x) sulfát, sodná sůl
LMFAA	: C ₁₂ -C ₁₄ alkyl N-methylglukamid
APA	: C ₈ -C ₁₀ aminopropyldimethylamin
Mastná kyse-	
lina (C ₁₂ /14)	: C ₁₂ -C ₁₄ mastná kyselina
Mastná kyse-	
lina (TPK)	: Mastná kyselina z jádra palem
Mastná kyse-	
lina (RPS)	: Mastná kyselina z řepkového oleje
Borax	: Dekahydrát tetraborátu sodného
PAA	: Kyselina polyakrylová (mol. hmotn. 4500)
PEG	: Polyethylenglykol (mol. hmotn. 4600)
MES	: Alkylmethylestersulfonát
SAS	: Sekundární alkylsulfát
NaPS	: Parafinsulfonát sodný
C ₄₅ AS	: C ₁₄ -C ₁₅ lineární alkylsulfát sodný
C _x yEzS	: C _{1x} -C _{1y} alkylsulfát sodný kondenzovaný se z moly ethylenoxidu
C _x yEz	: C _{1x-1y} rozvětvený primární alkohol kondenzovaný s průměrně z moly ethylenoxidu
QAS	: R ₂ .N ⁺ (CH ₃) ₂ (C ₂ H ₄ OH) s R ₂ = C ₁₂ -C ₁₄
TFAA	: C ₁₆ -C ₁₈ alkyl N-methylglukamid
STPP	: Bezvodý tripolyfosfát sodný
Zeolit A	: Hydratovaný aluminosilikát sodný vzorce Na ₁₂ (AlO ₂ SiO ₂) ₁₂ .27H ₂ O mající primární částice o velikosti 0,1 až 10 mikrometrů
NaSK-6	: Krystalická vrstva silikátu vzorce δ-Na ₂ Si ₂ O ₅
Karbonát	: Bezvodý karbonát sodný velikosti částic mezi 200 μm a 900 μm
Bikarbonát	: Bezvodý bikarbonát sodný velikosti částic mezi 400 μm a 1200 μm
Silikát	: Amorfní silikát sodný (SiO ₂ :Na ₂ O; poměr 2,0)
Sulfát sodný	: Bezvodý sulfát sodný
MA/AA	: Kopolymer 1:4 kyselina maleinová/kyselina

	akrylová, průměrná mol. hmotnost 70000
CMC	: Karboxymethylcelulóza sodná
Proteáza	: Proteolytický enzym aktivity 4KNPU/g prodáváný Novo Industries A/S pod obchodním názvem Savinase
Celuláza	: Celulytický enzym aktivity 1000 CEVU/g prodáváný Novo Industries A/C pod obchodním jménem Carenzyme
Amyláza	: Amylotický enzym aktivity 60 KNU/g prodáváný Novo Industries A/C pod obchodním jménem Termamyl 60T
Lipáza	: Lypolitický enzym aktivity 100 kLU/g prodáváný Novo Industries A/C pod obchodním jménem Lipolase
PB4	: Tetrahydrát peroxoboritanu sodného nominálního vzorce $\text{NaBO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$
PBI	: Bezvodý peroxoboritan sodný, jako bělicí prostředek, vzorce $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$
Perkarbonát	: Peroxokarbonát sodný nominálního vzorce $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$
NaDCC	: Dichlorisokyanurát sodný
NOBS	: Nonanoyloxybenzensulfonát ve formě sodné soli
TAED	: Tetraacetylethylendiamin
DTPMP	: Diethylentriaminpenta(methylenfosfonát) vyráběný Monsanto pod obchodním jménem Dequest 2060
Fotoaktivován:	Sulfonátovaný ftalocyanin zinku zapouzdřený v bělicím dextrinovém rozpustném polymeru
Zjasňovadlo 1:	Disodium 4,4'-bis(2-sulfostyryl)bifenylyl
Zjasňovadlo 2:	Disodium 4,4'-bis(4-anilino-6-morfolino-1,3,5- triazin-2-yl)amino)stilben-2:2'-disulfonát
HEDP	: 1,1-hydroxyethan difosfonová kyselina
SRP 1	: Sulfobenzoyl zakončené estery s oxyethylenoxy a tereftaloylovým základním řetězcem
Silkonové protipěnidlo	: Regulátor pěny na bázi polydimethylsiloxanu

se siloxanoxyalkylenovým kopolymerem jako dispergačním činidlem s poměrem uvedeného regulátoru k uvedenému dispergačnímu činidlu 10:1 až 100:1

DTPA : Diethylentriaminpentaoctová kyselina

V následujících příkladech jsou všechna množství počítána jako % hmotnostní prostředku. Následující příklady jsou uvedeny pouze pro ilustraci předkládaného vynálezu a v žádném směru neomezují rozsah vynálezu. Všechny části, procenta a poměry zde používaná jsou vyjádřeny jako procenta hmotnostní, pokud není uvedeno jinak

Příklad 1

Podle vynálezu se připraví následující prací detergentní prostředky A až D

	A	B	C	D
MBAS (průměrný celkový počet atomů uhlíku = 16,5)	22	16,5	11	5,5
Jakákoliv kombinace:	0	5,5	11	16,5
C45 AS				
C45E1S				
LAS				
C16 SAS				
C14-17 NaPS				
C14-18 MES				
C23E.6,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Zeolit A	27,8	27,8	27,8	27,8
PAA	2,3	2,3	2,3	2,3
Karbonát	27,3	27,3	27,3	27,3
Silikát	0,6	0,6	0,6	0,6
Perborát	1,0	1,0	1,0	1,0
Proteáza	0,3	0,3	0,3	0,3

08.01.99

Carezym	0,3	0,3	0,3	0,3
SRP	0,4	0,4	0,4	0,4
Zjasňovadlo	0,2	0,2	0,2	0,2
PEG	1,6	1,6	1,6	1,6
Sulfát	5,5	5,5	5,5	5,5
Silikonové protipěnidlo	0,42	0,42	0,42	0,42
Vlhkost & minoritní látky	zbytek			
Hustota (g/l)	663	663	663	663

Příklad 2

Podle vynálezu se připraví následující prací
detergentní prostředky E až F

	E	F	G	H	I
MBAS (průměrný celkový počet atomů uhlíku = 16,5)	14,8	16,4	12,3	8,2	4,1
Jakákoliv kombinace:	0	0	4,1	8,2	12,3
C45 AS					
C45E1S					
LAS					
C16 SAS					
C14-17 NaPS					
C14-18 MES					
TFAA	1,6	0	0	0	0
C24E3	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9
Zeolit A	15	15	15	15	15
NaSKS-6	11	11	11	11	11
Citrát	3	3	3	3	3
MA/AA	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8
HEDP	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Karbonát	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
Peroxokarbonát	20,7	20,7	20,7	20,7	20,7
TAED	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8
Proteáza	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9

Lipáza	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Carezym	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
Amyláza	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36
SRP	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Zjasňovadlo	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Sulfát	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
Silikonové protipěnidlo	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Vlhkost & minoritní látky	zbytek				
Hustota (g/l)	850	850		850	850

Příklad 3

Podle vynálezu se připraví následující prací
detergentní prostředky J až O:

	J	K	L	M	N	O
MBAS (průměrný celkový počet atomů uhlíku = 16,5)	32	32	24	16	18	8
Jakákoliv kombinace:	0	0	8	16	16	24
C45 AS						
C45E1S						
LAS						
C16 SAS						
C14-17 NaPS						
C14-18 MES						
C23E6,5	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6
QAS	-	0,5	-	-	0,5	-
Zeolit A	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
Polykarboxylát	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
Karbonát	18,4	18,4	18,4	18,4	18,4	18,4
Silikát	11,3	11,3	11,3	11,3	11,3	11,3
Perborát	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9
NOBS	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1

Proteáza	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
SRP	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Zjasňovadlo	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
PEG	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Sulfát	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1
Silikonové protipěnidlo	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Vlhkost & minoritní látky						zbytek
Hustota (g/l)	810	810	810	810	810	810

Příklad 4

Podle vynálezu se připraví další detergentní
prostředky O až R

	O	P	Q	R
MBAS (průměrný celkový počet atomů uhlíku = 16,5)	22	16,5	11	5,5
Jakákoliv kombinace:	0	5,5	11	6,5
C45 AS				
C45E1S				
LAS				
C16 SAS				
C14-17 NaPS				
C14-18 MES				
C23E6,5	1,2	1,2	1,2	1,2
STPP	35,0	35,0	35,0	35,0
Karbonát	19,0	19,0	19,0	19,0
Zeolit A	16,0	16,0	16,0	16,0
Silikát	2,0	2,0	2,0	2,0
CMC	0,3	0,3	0,3	0,3
Proteáza	1,4	1,4	1,4	1,4
Lipoláza	0,12	0,12	0,12	0,12

SRP	0,3	0,3	0,3	0,3
Zjasňovadlo	0,2	0,2	0,2	0,2
Vlhkost & minoritní látky	zbytek			

Příklad 5

Sodná sůl rozvětvených sulfátových povrchově aktivních látek se připraví reakcí příslušných rozvětvených alkoholů s kyselinou chlorsulfonovou v ethyletheru. Vzniklá kyseliny se neutralizuje stechiometrickým množstvím methoxidu sodného v methanolu a rozpouštědlo se odpaří ve vakuové sušárně. Rozvětvené alkoholy se připraví z lineárních olefinů (alfa a/nebo vnitřní olefiny), které se přesmyknou vystavením účinků vhodného katalyzátoru. Při tomto přesmyku se nepřidají žádné další atomy uhlíku, ale výchozí olefin se izomeruje tak, že obsahuje jeden nebo více alkylových rozvětvení v hlavním alkylovém řetězci. Jelikož olefinová část zůstává neporušená molekulárním přesmykem, skupina CH_2OH se potom přidá hydroformylací. Následující zkušební alkoholový vzorek Shell se potom sulfatuje.

 ^{13}C -NMR výsledky pro rozvětvené alkoholy

Celkový počet uhlíků	16	17	18
Průměrný počet rozvětvení	2,0	1,7	2,1
Průměrný počet poloh rozvětvení vůči hydroxylovému uhlíku			
% u C4 a výše	56 %	55 %	52 %
% u C3	26 %	21 %	25 %
% u C2	18 %	24 %	23 %
Typ rozvětvení			
% propyl a výše	31 %	35 %	30 %
% ethyl	12 %	10 %	12 %

08.01.99

% methyl

57 %

55 %

58 %

Prací roztoky se připraví následovně

	S	T	U	V	W	X
C45 AS	21,2	10,6	10,6	10,6	10,6	-
C23E6.5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
C15 rozvětvený sulfát, sodná sůl	-	-	-	-	10,6	21,2
C16 rozvětvený sulfát, sodná sůl	-	10,6	-	-	-	-
C17 rozvětvený sulfát, sodná sůl	5	-	10,6	-	-	-
C18 rozvětvený sulfát, sodná sůl	5	-	-	-	-	-
Zeolit A	27	27	27	27	27	27
Karbonát	5	5	5	5	5	5
Sulfát	5	5	5	5	5	5
Perborát	1	1	1	1	1	1
Polyakrylová kyselina (mol. hmot. = 4500)	2	2	2	2	2	2
Polyethylenglykol (mol. hmot. = 4600)	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Silikát	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Vlhkost & ostatní látky				zbytek		

	Y	Z	A'
LAS	14,4	14,4	14,4
C45 AS	2,4	2,4	2,4
C45E1S	0,9	0,9	0,9
C23E6,5	1,5	1,5	1,5
C16 rozvětvený sulfát, sodná sůl	7,3	-	-

08.01.99

C17 rozvětvený sulfát, sodná sůl	-	7,3	3,6
C18 rozvětvený sulfát, sodná sůl	-	-	3,6
Zeolit A	26	26	26
Karbonát	19,3	19,3	19,3
Sulfát	5	5	5
Perborát	1	1	1
Polyakrylová kyselina (mol. hmot. = 4500)	2	2	2
Polyethylenglykol (mol. hmot. = 4600)	0,9	0,9	0,9
Silikát	0,6	0,6	0,6
Voda		zbytek	

Příklad 6

Podle předkládaného vynálezu se připraví následující
detergentní formulace o vysoké hustotě:

	B'	C'	D'	E'
Aglomerát				
C45AS	11,0	4,0	0	14,0
MBAS	3,0	10,0	17,0	3,0
Zeolit A	15,0	15,0	15,0	10,0
Karbonát	4,0	4,0	4,0	8,0
MA/AA	4,0	4,0	4,0	2,0
CMC	0,5	0,5	0,5	0,5
DTPMP	0,4	0,4	0,4	0,4
Spray				
C25E5	5,0	5,0	5,0	5,0
Parfém	0,5	0,5	0,5	0,5
Suché přísady				
C45AS	6,0	6,0	3,0	3,0
HEDP	0,5	0,5	0,5	0,3

08.01.99

SKS-6	13,0	13,0	13,0	6,0
Citrát	3,0	3,0	3,0	1,0
TAED	5,0	5,0	5,0	7,0
Perkarbonát	20,0	20,0	20,0	20,0
SRP 1	0,3	0,3	0,3	0,3
Proteáza	1,4	1,4	1,4	1,4
Lipáza	0,4	0,4	0,4	0,4
Celuláza	0,6	0,6	0,6	0,6
Amyláza	0,6	0,6	0,6	0,6
Silikonové protipěnidlo	5,0	5,0	5,0	5,0
Zjasňovadlo 1	0,2	0,2	0,2	0,2
Zjasňovadlo 2	0,2	0,2	0,2	-
Vyrovnění (vlhkost a ostatní látky	100	100	100	100
Hustota (g/l)	850	850	850	850

Příklad 7

Podle vynálezu se připraví následující prací
detergentní prostředky AA až DD

	AA	BB	CC	DD
MBAS	6,5	11,5	16,5	21,5
(14,5-15,5 průměrný celkový počet uhlíků)				
Jakákoliv kombinace:	15	10	5	0
C25 AExS*Na (x = 1,8 - 2,5)				
C25 As (lineární až vyšší 2-alkyl)				
C14-17 NaPS				
C12-16 SAS				
C18 1,4-disulfát				

C11,3 LAS

C12-16MES

LMFAA	2,5-3,5	2,5-3,5	2,5-3,5	2,5-3,5
C23E9	0,6-2	0,6-2	0,6-2	0,6-2
APA	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5
Kyselina citronová	3,0	3,0	3,0	3,0
Mastná kyselina (TPK nebo C12/C14)	2,0	2,0	2,0	2,0
Ethanol	3,4	3,4	3,4	3,4
Propandiol	6,4	6,4	6,4	6,4
Monoethanolamin	1,0	1,0	1,0	1,0
NaOH	3,0	3,0	3,0	3,0
Toluensulfonát sodný	2,3	2,3	2,3	2,3
Formiát sodný	0,1	0,1	0,1	0,1
Borax	2-2,5	2-2,5	2-2,5	2-2,5
Proteáza	0,9	0,9	0,9	0,9
Lipáza	0,04-0,08	0,04-0,08	0,04-0,08	0,04-0,08
Amyláza	0,15	0,15	0,15	0,15
Celuláza	0,05	0,05	0,05	0,05
Ethoxylovaný TEPA	1,2	1,2	1,2	1,2
SRP 2	0,1-0,2	0,1-0,2	0,1-0,2	0,1-0,2
Zjasňovadlo 3	0,15	0,15	0,15	0,15
Silikonové protipěnidlo	0,12	0,12	0,12	0,12
Oxid křemičitý	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015
Parfém	0,3	0,3	0,3	0,3
Barvivo	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013
Vlhkost/minoritní látky	zbytek			
pH (10% v DI vodě)	7,7	7,7	7,7	7,7

Příklad 8

Podle vynálezu se připraví následující kapalně prací
detergentní prostředky EE až II

	EE	EF	GG	HH	II
MBASxS(x = 1,8-2,5, 14,5-15,5 prům. celkový počet uhlíků v alkylové skupině)	2	6,25	10,5	14,75	19
Jakákoliv kombinace	17	12,75	8,5	4,25	0
C25 AExS Na (x=1,8-2,5)					
C25 AS (lineární až vyšší 2-alkyl)					
C14-17 NaPS					
C12-16 SAS					
C18 1,4 disulfát					
C11,3 LAS					
C12-16 MES					
LMFAA	3,5-5,5	3,5-3,5	3,5-5,5	3,5-5,5	3,5-5,5
C23E9	4-6	4-6	4-6	4-6	4-6
APA	0-1,5	0-1,5	0-1,5	0-1,5	0-1,5
Kyselina citronová	1	1	1	1	1
Mastná kyselina (TPK nebo C12/14)	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
Mastná kyselina (řepková semena)	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1
Ethanol	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Propandiol	9,4	9,4	9,4	9,4	9,4
Monoethanolamin	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
NaOH	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Toluensulfonát sodný	0-2	0-2	0-2	0-2	0-2
Borát (v iontové formě)	2-2,5	2-2,5	2-2,5	2-2,5	2-2,5
CaCl2	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Proteáza	0,48-0,6	0,48-0,6	0,48-0,6	0,48-0,6	0,48-0,6
Lipáza	0,06-0,14	0,06-0,14	0,06-0,14	0,06-0,14	0,06-0,14
Amyláza	0,06-0,14	0,06-0,14	0,06-0,14	0,06-0,14	0,06-0,14
Celuláza	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Ethoxylovaný TEPA	0,2-0,7	0,2-0,7	0,2-0,7	0,2-0,7	0,2-0,7
SRP 3	0,1-0,2	0,1-0,2	0,1-0,2	0,1-0,2	0,1-0,2
Zjasňovadlo 4	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Silikonové protipěnicí činidlo	0,2-0,25	0,2-0,25	0,2-0,25	0,2-0,25	0,2-0,25
Isofol 16	0-2	0-2	0-2	0-2	0-2
Oxid křemičitý	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015
Parfém	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Barvivo	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013
Vlhkost/minoritní látky	zbytek	zbytek	zbytek	zbytek	zbytek
pH produktu (10% v DI vodě)	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6

Příprava vysoce účinných kapalných detergentních prostředků, zejména těch, které jsou určeny pro praní tkanin, které obsahují nevodný nosič se může provést podle způsobu popsaném podrobněji dále. V alternativním způsobu se takové nevodné prostředky mohou připravit jak je popsáno v U.S. patentech 4 753 570; 4 767 558; 4 772 413; 4 889 652; 4 892 673; GB-A-2 158 838; GB-A-2 195 125; GB-A-2 195 649; U.S. 4 988 462; U.S. 5 266 233; EP-A-225 654 (16/6/87); EP-A-510 762 (28/10/92); EP-A-540 089 (5/5/93); EP-A-540 090 (5/5/93); U.S. 4 615 820; EP-A-565 017 (13/10/93); EP-A-030 096 (10/6/81), uváděné zde jako odkaz. Takové prostředky mohou obsahovat různé zvláštní deterzivní složky (včetně bělících činidel jak je uvedeno shora), stabilně v nich suspendované. Takové nevodné prostředky zahrnují KAPALNOU FÁZI a, případně, ale výhodně PEVNOU FÁZI, všechny jsou podrobněji popsány shora a v uvedených odkazech. Alkoxylované dianiontové esterové čistící činidlo je včleněno do prostředků v množstvích a způsobem popsaným shora při přípravě jiných pracích detergentních prostředků.

KAPALNÁ FÁZE

Kapalná fáze bude obvykle obsahovat 35 % až 99 % hmotnostních detergentních prostředků podle vynálezu. Výhodněji kapalná fáze bude obsahovat 50 % až 95 % hmotnostních prostředků. Nejvýhodněji kapalná fáze bude obsahovat 45 % až 75 % hmotnostních prostředků podle vynálezu. Kapalná fáze detergentních prostředků podle vynálezu podstatně obsahuje relativně vysokou koncentraci určitého typu povrchově aktivní látky kombinovanou s určitým typem nevodného, kapalného ředidla.

(A) Základní aniontová povrchově aktivní látka

Aniontová povrchově aktivní látka, podstatně užívaná jako základní složka nevodné kapalné fáze je vybraná z alkalických solí alkylbenzensulfonových kyselin, kde alkylová skupina obsahuje 10 až 16 atomů uhlíku s přímým nebo

rozvětveným řetězcem. (Viz U.S. patent 2 220 099 a 2 477 383, uváděné zde jako odkaz). Zvláště výhodné jsou sodné a draselné alkylbenzensulfonáty s lineárním řetězcem (LAS), kde průměrný počet atomů uhlíku v alkylové skupině je 11 až 14. Zvláště výhodný je C₁₁-C₁₄ LAS sodný.

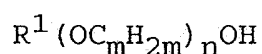
Alkylbenzensulfonátové aniontové povrchově aktivní látky se budou rozpouštět v nevodném kapalném ředidle za vzniku druhé základní složky nevodné fáze. Pro vytvoření strukturované kapalně fáze, nutné pro výhodnou fázovou stabilitu, akceptovatelnou reologii; alkylbenzensulfonátová aniontová povrchově aktivní látka je obvykle přítomná v množství od 30 % do 65 % hmotnostních kapalně fáze. Výhodněji alkylbenzensulfonátová aniontová povrchově aktivní látka bude zahrnovat od 35 % do 50 % hmotnostních nevodné kapalně fáze prostředku podle vynálezu. Použití této aniontové povrchově aktivní látky v těchto koncentracích odpovídá koncentraci aniontové povrchově aktivní látky v celém prostředku od 15 % do 60 % hmotnostních, výhodněji od 20 % do 40 % hmotnostních prostředku.

(B) Nevodné kapalně ředidlo

K vytvoření kapalně fáze detergentních prostředků se shora uvedená alkylbenzensulfonátová aniontová povrchově aktivní látka kombinuje s nevodným kapalným ředidlem, které obsahuje dvě podstatné složky. Tyto dvě složky jsou kapalně alkoholalkoxylát a nevodné, nízkopolární rozpouštědlo.

i) Alkoholalkoxyláty

Jedna základní složka kapalněho ředidla použitá k tvorbě prostředků zde uvedených zahrnuje alkoxylovaný mastný alkohol. Tyto materiály jsou samotné také aniontové povrchově aktivní látky. Tyto materiály odpovídají obecnému vzorci



kde R¹ je C₈-C₁₆ alkylová skupina, m je od 2 do 4 a n je od 2

do 12. Výhodně je R^1 alkylová skupina, která může být primární nebo sekundární a která obsahuje od 9 do 15 atomů uhlíku, výhodněji od 10 do 14 atomů uhlíku. Výhodně budou také alkoxylované mastné alkoholy ethoxylovány a obsahují 2 až 12 ethylenoxidových jednotek na molekulu, výhodněji 3 až 10 ethylenoxidových jednotek na molekulu.

Alkoxylovaná složka mastného alkoholu kapalného ředidla má často hydrofilně-lipofilní rovnováhu (HLB), která je v rozsahu 3 až 17. Výhodně je HLB tohoto materiálu v rozsahu 6 až 15, nejvýhodněji 8 až 15.

Příklady alkoxylátů mastného alkoholu užitečných jako jedna ze základních složek nevodného kapalného ředidla v prostředcích zde uvedených zahrnují ty, které jsou připraveny z alkoholů o 12 až 15 atomech uhlíku a které obsahují přibližně 7 molů ethylenoxidu. Takové materiály jsou komerčně prodávány pod obchodními názvy Neodol 25-7 a Neodol 23-6,5 společností Shell Chemical Company. Ostatní užitečné Neodoly zahrnují Neodol 1-5, ethoxylovaný mastný alkohol průměrně s 11 atomy uhlíku v jeho alkylovém řetězci s přibližně 5 moly ethylenoxidu; Neodol 23-9, ethoxylovaný primární C_{12} - C_{13} alkohol obsahující přibližně 9 molů ethylenoxidu a Neodol 91-10, ethoxylovaný C_9 - C_{11} primární alkohol obsahující přibližně 10 molů ethylenoxidu. Alkoholethoxyláty tohoto typu jsou také dodávány společností Shell Chemical Company pod obchodním jménem Dobanol. Dobanol 91-5 je ethoxylovaný C_9 - C_{11} mastný alkohol průměrně s 5 moly ethylenoxidu a Dobanol 25-7 je ethoxylovaný C_{12} - C_{15} mastný alkohol s průměrně 7 moly ethylenoxidu na mol mastného alkoholu.

Další příklady vhodných ethoxylovaných alkoholů zahrnují Tergitol 15-S-7 a Tergitol 15-S-9, oba jsou lineární sekundární alkoholethoxyláty, které jsou komerčně dodávány Union Carbide Corporation. První z nich je směsný ethoxylační produkt C_{11} - C_{15} lineární sekundární alkanol se 7 moly ethylenoxidu a druhý je podobný produkt, ale s 9 moly ethylenoxidu.

Další typy alkoholethoxylátů užitečných v těchto prostředcích jsou neiontové sloučeniny s vyšší molekulární hmotností, jako je Neodol 45-11, které jsou podobné kondenzační produkty vyšších mastných alkoholů, s vyšším mastným alkoholem majícím 14 až 15 atomů uhlíku a číslo ethylenoxidových skupin na molekulu je přibližně 11. Takové produkty jsou rovněž komerčně prodávány Shell Chemical Company.

Alkoholalkoxylátová složka, která tvoří podstatnou část kapalného ředidla v nevodných prostředcích podle vynálezu je obvykle přítomná v množství od 1 % do 60 % prostředku v kapalně fázi. Výhodněji alkoholalkoxylátová složka tvoří 5 % až 40 % kapalně fáze. Nejvýhodněji podstatně používaná alkoholalkoxylátová složka zahrnuje 5 % až 30 % detergentního prostředku v kapalně fázi. Využití alkoholalkoxylátu v těchto koncentracích v kapalně fázi odpovídá alkoholalkoxylátové koncentraci v celém prostředku od 1 % do 60 % hmotnostních, výhodněji od 2 % do 40 % hmotnostních a nejvýhodněji od 5 % do 25 % hmotnostních kompozice.

ii) Nevodné, nízkopolární organické rozpouštědlo

Druhou podstatnou složkou kapalného ředidla, které tvoří část kapalně fáze zde uvedeného detergentního prostředku zahrnuje nevodné, nízkomolekulární rozpouštědlo nebo rozpouštědla. Výraz "rozpouštědlo" jak se zde používá znamená také nosič který není povrchově aktivní nebo ředidlo kapalně fáze prostředku. Zatímco některé z podstatných a/nebo volitelných složek prostředků podle vynálezu se mohou rozpouštět v "ředidle"-obsahující kapalnou fázi, jiné složky budou přítomné jako kusový materiál dispergovaný v "rozpouštědle"-obsahující kapalnou fázi. Tak výraz "rozpouštědlo" neznámá, že rozpouštědlový materiál je schopný skutečně rozpouštět všechny složky detergentního prostředku, které se k němu přidávají.

Nevodné organické materiály, které se zde používají

jako rozpouštědla jsou kapaliny nízké polariry. Pro účely tohoto vynálezu kapaliny "nízké polariry" jsou kapaliny, které mají malou, pokud vůbec nějakou mají, tendenci rozpouštět jeden z výhodných typů kusového materiálu použitého ve stávajícím prostředí, tj. peroxidová bělicí činidla, peroxoboritan sodný nebo peroxouhličitan sodný. Tak relativně polární rozpouštědlo, jako ethanol nemůže být použito. Vhodné typy nízkopolárních rozpouštědel užitečných v nevodných kapalných detergentních prostředcích zde uvedených zahrnují nevicinální C_4 - C_8 alkylenglykoly, alkylenglykol mono nižší alkylethery, polyethylenglykoly s nižší molekulovou hmotností, methylestery a amidy s nižší molekulární hmotností apod..

Výhodné typy nevodných, nízkopolárních rozpouštědel pro použití v prostředcích zde uvedených zahrnují nevicinální C_4 - C_8 alkylenglykoly s rozvětveným nebo přímým řetězcem. Materiály tohoto typu zahrnují hexylenglykol (4-methyl-2,4-pentandiol), 1,6-hexandiol, 1,3-butylenglykol a 1,4-butylenglykol. Nejvýhodnější je hexylenglykol.

Další typy nevodných, nízkopolárních rozpouštěl pro zdejší použití zahrnují mono-, di-, tri- nebo tetra C_2 - C_3 alkylenglykolmono C_2 - C_6 alkylethery. Specifické příklady takových sloučenin zahrnují diethylenglykol monobutylether, tetraethylenglykol monobutylether, dipropylenglykol monoethylether a dipropylenglykol monobutylether. Diethylenglykol monobutylether a dipropylenglykol monobutylether jsou zvlášť výhodné. Sloučeniny tohoto typu jsou komerčně dodávány pod obchodními názvy Dowanol, Carbitol, a Cellosolve.

Další výhodný typ zde používaných nevodných, nízkopolárních rozpouštědel zahrnuje polyethylenglykoly s nízkou molekulární hmotností (PEGs). Takové materiály jsou ty materiály, které mají molekulární hmotnost alespoň 150. Nejvýhodnější jsou polyethylenglykoly s molekulární hmotností v rozsahu 200 až 600.

Ještě další typ nepolárních nevodných rozpouštědel

1 % do 50 % hmotnostních, výhodněji od 5 % do 40 %
hmotnostních, nejvýhodněji od 10 % do 30 % hmotnostních
prostředku

iii) Poměr alkoholalkoxylátu k rozpouštědлу

Poměr alkoholalkoxylátu k organickému rozpouštědлу v kapalném ředidle může být užit v závislosti na reologických vlastnostech eventuálně připravených detergentních prostředků. Obvykle bude hmotnostní poměr alkoholalkoxylátu k organickému rozpouštědлу v rozsahu od 50:1 do 1:50. Výhodněji tento poměr bude od 3:1 do 1:3.

iv) Koncentrace kapalného ředidla.

Jako v případě alkylbenzensulfonátové aniontové povrchově aktivní směsi, množství celkového kapalného ředidla v nevodné kapalně fázi zde uvedené bude určeno typem a množstvím dalších složek prostředku a žádanými vlastnostmi prostředku. Obvykle bude kapalně ředidlo zahrnovat 35 % až 70 % nevodné kapalně fáze prostředků zde uvedených. Výhodněji kapalně ředidlo bude obsahovat 50 % až 65 % nevodné kapalně fáze. To odpovídá koncentraci nevodného kapalného ředidla v celkovém prostředku v množství od 15 % do 70 % hmotnostních, výhodněji od 20 % do 50 % hmotnostních prostředku.

PEVNÁ FÁZE

Nevodné detergentní prostředky zde uvedené také obsahují 1 % až 65 % hmotnostních, výhodněji 5 % až 50 % hmotnostních pevné fáze kusového materiálu, který je dispergován a suspendován v kapalně fázi. Obvykle takový kusový materiál bude mít velikost od 0,1 do 1500 mikronů. Výhodně velikost tohoto materiálu bude 5 až 200 mikronů.

Kusový materiál zde užívaný zahrnuje jeden nebo více typů složek detergentního prostředku, které jsou v kusové formě a jsou v podstatě nerozpustné v nevodné kapalně fázi prostředku. Typy kusových materiálů, které se mohou zde

fáze. To odpovídá koncentraci nevodného kapalného ředidla v celkovém prostředku v množství od 15 % do 70 % hmotnostních, výhodněji od 20 % do 50 % hmotnostních prostředku.

PEVNÁ FÁZE

Nevodné detergentní prostředky zde uvedené také obsahují 1 % až 65 % hmotnostních, výhodněji 5 % až 50 % hmotnostních pevné fáze kusového materiálu, který je dispergován a suspendován v kapalně fázi. Obvykle takový kusový materiál bude mít velikost od 0,1 do 1500 mikronů. Výhodně velikost tohoto materiálu bude 5 až 20 mikronů.

Kusový materiál zde užívaný zahrnuje jeden nebo více typů složek detergentního prostředku, které jsou v kusové formě a jsou v podstatě nerozpustné v nevodné kapalně fázi prostředku. Typy kusových materiálů, které se mohou zde použít jsou popsány podrobněji následovně:

PŘÍPRAVA A POUŽITÍ PROSTŘEDKU

Nevodné kapalně detergentní prostředky zde uvedené se mohou připravit kombinací základních a volitelných složek v jakémkoliv vhodném pořadí a smísením, například mícháním vzniklé kombinace složek za vzniku stabilní fáze prostředků zde uvedených. V typickém postupu pro přípravu takových prostředků, základní a určité volitelné složky budou kombinovány ve zvláštním pořadí a při zvláštních podmínkách.

V prvním stupni takového typického postupu přípravy se směs alkylbenzensulfonátového aniontového povrchově aktivního činidla a dvou základních složek nevodného ředidla formuje zahříváním a kombinací těchto materiálů při teplotě 30 °C až 100 °C.

V druhém výrobním stupni se zahřátá směs, jak bylo uvedeno shora udržuje při stříhovém míchání při teplotě 40 °C až 100 °C po dobu od 2 minut do 20 hodin. Případně se v tomto bodě může aplikovat na směs vakuum. Tento druhý výrobní

volitelných povrchově aktivních částic, částice v podstatě všech organických plniv, například citrát a/nebo mastná kyselina a/nebo zdroj alkality, například uhličitan sodný, mohou být přidány za kontinuálního udržování této směsi složek prostředku při stříhovém míchání. Ostatní pevné formy volitelných složek mohou být potom přidány do prostředku v tomto bodě. Míchání směsi pokračuje a je-li to nezbytné, může být v tomto bodě zvýšeno za vzniku jednotné disperze kusů nerozpustné pevné fáze v kapalně fázi.

Po přidání několika nebo všech shora uvedených materiálů k míchané směsi, mohou se přidat k prostředku částice bělicího činidla, přičemž je směs udržována při stříhovém míchání. Po přidání poslední části bělicího činidla nebo po přidání všech nebo většiny ostatních složek, zejména po přidání částic, které jsou zdrojem alkality se může realizovat žádaná stabilita bělidla. Jestliže se včleňují enzymové částice, přidají se nakonec k nevodné kapalně matici.

Jako konečný výrobní stupeň, po přidání všech částicových materiálů, pokračuje míchání směsi po dobu dostatečnou ke vzniku prostředků majících charakteristiky požadované viskozity a fázové stability. Pravidelně toto míchání zahrnuje periodu 1 až 30 minut.

Jako variace postupu přípravy prostředku popsaném shora, se může jedna nebo více složek přidat k míchané směsi jako kaše částic předběžně smíchaných s malou částí jedné nebo více kapalných složek. Tak může být předsměs malé frakce alkoholalkoxylátu a/nebo nevodného, nízkopolárního rozpouštědla s částicemi organického plnivového materiálu a/nebo částicemi zdroje anorganické alkality a/nebo částicemi bělicího aktivátoru odděleně formována a přidána ke kaši míchané směsi složek prostředku. Přidání kaše předsměsí může předcházet přidání částic bělicího činidla a/nebo enzymů, které mohou být samotné částí kaše předsměsí formované v analogickém způsobu.

Prostředky podle vynálezu připravené jak je popsáno

dostatečnou ke vzniku prostředků majících charakteristiky požadované viskozity a fázové stability. Pravidelně toto míchání zahrnuje periodu 1 až 30 minut.

Jako variace postupu přípravy prostředku popsaném shora, se může jedna nebo více složek přidat k míchané směsi jako kaše částic předběžně smíchaných s malou částí jedné nebo více kapalných složek. Tak může být předsměs malé frakce alkoholalkoxylátu a/nebo nevodného, nízkopolárního rozpouštědla s částicemi organického plnivového materiálu a/nebo částicemi zdroje anorganické alkality a/nebo částicemi bělicího aktivátoru odděleně formována a přidána ke kaši míchané směsi složek prostředku. Přidání kaše předsměsí může předcházet přidání částic bělicího činidla a/nebo enzymů, které mohou být samotné částí kaše předsměsi formované v analogickém způsobu.

Prostředky podle vynálezu připravené jak je popsáno shora se mohou používat k formování vodných pracích roztoků pro použití k praní a bělení tkanin. Obvykle se účinné množství takového prostředku přidá vody, výhodně v konvenční automatické pračce pro praní tkanin, za vzniku vodného pracího nebo bělicího roztoku. Takto vzniklý vodný prací nebo bělicí roztok se uvede do styku, výhodně za míchání s tkaninami, které mají být prány nebo běleny.

Účinné množství kapalného detergentního prostředku zde uvedeného přidávané do vody za vzniku vodných pracích nebo bělicích roztoků zahrnuje množství, které je dostatečné ke vzniku 500 až 7000 ppm prostředku ve vodném roztoku. Výhodněji 800 až 3000 ppm detergentního prostředku zde uvedeného bude poskytováno ve vodném pracím nebo bělicím roztoku.

Příklad 9

Neomezující příklad nevodného kapalného pracího detergentu, obsahujícího bělidlo se připraví o následujícím složení

08.01.99

<u>Složka</u>	<u>Hmotnostní %</u>	<u>Rozsah (% hmotn.)</u>
<u>Kapalná fáze</u>		
MBAS _{16,5}	25,3	18-35
C ₁₂₋₁₄ , EO5 alkoholethoxylát	13,6	10-20
Hexylenglykol	27,3	20-30
Parfém	0,4	0-1,0
<u>Pevná fáze</u>		
Enzym proteáza	0,4	0-1,0
Na ₃ citrát, bezvodý	4,3	3-6
Peroxoboritan sodný (PB-1)	3,4	2-7
Nonanoyloxybenzensulfonát sodný (NOBS)	8,0	2-12
Karbonát sodný	13,9	5-20
Diethyltriaminpentaoctová kyselina (DTPA)	0,9	0-1,5
Zjasňovadlo	0,4	0-0,6
Činidlo pro potlačování pěnění	0,1	0-0,3
Minoritní složky	zbytek do 100 %	

Příklad 10

Neomezující příklad bělidlo obsahujícího nevodného kapalného pracího prostředku s přípraví podle složení uvedeném v tabulce I.

Tabulka I

<u>Složka</u>	<u>Hmotnostní %</u>	<u>Rozsah (% hmotn.)</u>
<u>Kapalná fáze</u>		
Na C ₁₂ lineární alkylbenzensulfonát (LAS)	25,3	18-35
MBAS _{16,5}	2,0	1-20
C ₁₂₋₁₄ , EO5 alkoholethoxylát	13,6	10-20
Hexylenglykol	27,3	20-30

Parfém	0,4	0-1,0
<u>Pevná fáze</u>		
Enzym proteáza	0,4	0-1,0
Na ₃ citrát, bezvodý	4,3	3-6
Perborát sodný	3,4	2-7
Nonanoyloxybenzensulfonát sodný (NOBS)	8,0	2-12
Karbonát sodný	13,9	5-20
Diethyltriaminpentaoctová kyselina (DTPA)	0,9	0-1,5
Zjasňovadlo	0,4	0-0,6
Činidlo pro potlačování pění	0,1	0-0,3
Minoritní složky	zbytek do 100 %	

Vzniklý prostředek je stabilní, bezvodý vysoce účinný kapalný prací prostředek, který vykazuje vynikající účinnost při odstraňování špíny a skvrn, jestliže se použije v normálních pracích operacích u tkanin.

Následující příklad dále ilustruje vynález zde uvedený s ohledem na kapalinu pro ruční mytí nádobí.

Příklad 11

Složka	% (hmotn.)	Rozsah (% hmotn.)
MBAS _{16,5}	2,0	0,15-15
C ₁₂₋₁₃ alkylsulfát amonný	7,0	2-35
C _{12-C₁₄} ethoxy (1) sulfát	20,5	5-35
Kokosový aminoxid	2,6	2-5
Betain/Tetronic ^{R**}	0,87-0,10	0-2 (směs)
Alkohol Ethoxylát C ₉₋₁₁ E ₉	5,0	2-10
Xylensulfonát amonný	4,0	1-6
Ethanol	4,0	0-7
Citrát amonný	0,06	0-1,0
Chlorid hořečnatý	3,3	0-4,0
Chlorid amonný	2,5	0-4,0

08.01.99

Síran amonný	0,08	0-4,0
Peroxid vodíku	200 ppm	10-300 ppm
Parfém	0,18	0-0,5
Maxatase ^R proteáza	0,50	0-1,0
Voda a minoritní látky	zbytek do 100 %	

**Kokoalkylbetain

Následující příklady dále ilustrují vynález zde uvedený s ohledem na granulární fosfáty-obsahující detergenty pro automatické mytí nádobí.

Příklad 12

% hmotnostní aktivního materiálu

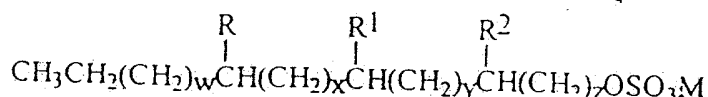
Složky	A	B
STPP (bezvodý) ¹	31	26
MBAS _{16,5}	1	1
Karbonát sodný	22	32
Silikát (% SiO ₂)	9	7
Povrchově aktivní látka (neiontová)	3	1,5
NaDCC bělidlo ²	2	-
Peroxoboritan sodný	-	5
TAED	-	1,5
Savinase (Au/g)	-	0,04
Termamyl (Amu/g)		425
Sulfát	25	25
Parfém/minoritní látky	do 100 %	do 100 %

¹ Tripolyfosfát sodný

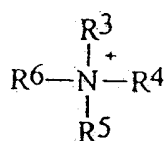
² Dichlorokyanurát sodný

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Povrchově aktivní prostředek v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje od 0,001 % do 100 % směsi dvou nebo více primárních alkylsulfátů obecného vzorce



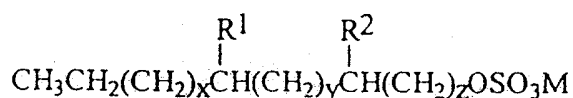
kde celkový počet atomů uhlíku v rozvětvené primární alkylové části tohoto vzorce, včetně rozvětvení R, R¹ a R² je od 14 do 20 a kde dále pro tuto povrchově aktivní směs je průměrný počet atomů uhlíku v rozvětvených primárních alkylových částech majících shora uvedený vzorec v rozsahu větším než 14,5 až 17,5, výhodně od 15 do 17; R, R¹, R² jsou nezávisle vybrány ze souboru který zahrnuje vodík a C₁₋₃ alkyl, výhodně methyl, s tím, že všechny R, R¹ a R² nejsou vodík a když z je 1, alespoň R nebo R¹ není vodík; M je jeden nebo více kationtů; w je celé číslo od 0 do 13; x je celé číslo od 0 do 13; y je celé číslo od 0 do 13; z je celé číslo alespoň 1; a w + x + y + z je od 8 do 14 a výhodně M je vybráno ze skupiny zahrnující sodík, draslík, vápník, hořčík, kvartérní alkylaminy mající vzorec



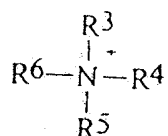
kde R³, R⁴, R⁵ a R⁶ znamenají nezávisle vodík, C₁-C₂₂ alkylen, C₄-C₂₂ rozvětvený alkylen, C₁-C₆ alkanol, C₁-C₂₂ alkenylen, C₄-C₂₂ rozvětvený alkenylen a jejich směsi, výhodněji je M sodík, draslík a jejich směsi.

2. Prostředek podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že tím, že alespoň 0,001 %, výhodně alespoň 5 %, výhodněji alespoň 20 % směsi zahrnuje jeden nebo více primárních

alkylsulfátů s rozvětvením uprostřed řetězce obecného vzorce



kde celkový počet atomů uhlíku v molekule, včetně rozvětvení je od 15 do 18 a kde dále pro tuto povrchově aktivní směs je průměrný počet atomů uhlíku v rozvětvených primárních alkylových částech majících shora uvedený vzorec v rozsahu větším než 14,5 až 17,5; R, R¹, R² jsou nezávisle vybrány ze souboru který zahrnuje vodík a C₁₋₃ alkyl, M je ve vodě rozpustný kation; x je od 0 do 11; y je od 0 do 11; z je alespoň 2; a x + y + z je od 9 do 13, s tím, že R¹ a R² nejsou oba vodík a M je výhodně vybráno ze skupiny zahrnující sodík, draslík, vápník, hořčík, kvartérní alkylaminy mající vzorec

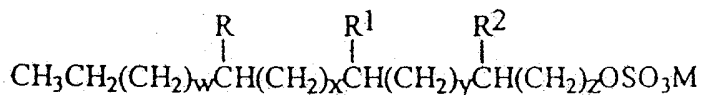


kde R³, R⁴, R⁵ a R⁶ znamenají nezávisle vodík, C₁-C₂₂ alkylen, C₄-C₂₂ rozvětvený alkylen, C₁-C₆ alkanol, C₁-C₂₂ alkenylen, C₄-C₂₂ rozvětvený alkenylen a jejich směsi, výhodněji je M sodík, draslík a jejich směsi.

3. Prostředek podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že alespoň 5 %, výhodně alespoň 20 % směsi zahrnuje jeden nebo více primárních alkylsulfátů s rozvětvením uprostřed řetězce, kde x + y je rovno 9 a z je rovno 2.

4. Prostředek podle nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že alespoň 5 %, výhodně alespoň 20 % směsi zahrnuje jeden nebo více primárních alkylsulfátů s rozvětvením uprostřed řetězce, kde x + y je rovno 10 a z je rovno 2.

5. Povrchově aktivní prostředek, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje směs rozvětvených primárních alkylsulfátů majících obecný vzorec



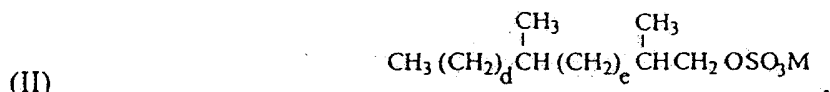
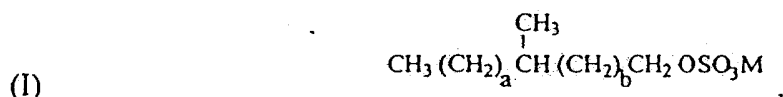
kde celkový počet atomů uhlíku v molekule včetně rozvětvení je 14 až 20, a kde dále v této povrchově aktivní směsi je průměrný celkový počet atomů uhlíku v rozvětvených primárních alkylových částech mající shora uvedený obecný vzorec v rozsahu větším než 14,5 až 17,5; R, R¹, R² jsou nezávisle vybrány ze souboru, který zahrnuje vodík a C₁-C alkyly, s tím že všechny R, R¹ a R² nejsou vodík; M je ve vodě rozpustný kation; W je celé číslo od 0 do 13; x je celé číslo od 0 do 13; y je celé číslo od 0 do 13; z je celé číslo alespoň 1; a w + x + y + z je od 8 do 14; s tím, že když R² je alkyl, poměr povrchově aktivní látky mající z rovné do 1 k povrchově aktivní látce mající z rovno 2 nebo větší je alespoň 1:1, výhodně alespoň 1:5, výhodněji alespoň 1:10 a nejvýhodněji alespoň 1:100.

6. Povrchově aktivní prostředek podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že množství rozvětvených povrchově aktivních látek, kde R² je C₁-C₃ alkyl zahrnuje méně než 20 %, výhodně méně než 10 %, výhodněji méně než 5 %, nejvýhodněji méně než 1 % rozvětvených primárních alkylsulfátů majících shora uvedený obecný vzorec, kde z je rovno 1.

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

(a) od 0,001 % do 99 % směsi primárních alkylsulfátových povrchově aktivních látek s rozvětvením

uprostřed řetězce, kde uvedená směs obsahuje alespoň 5 % hmotnostních dvou nebo více alkylsulfátů s rozvětvením uprostřed řetězce, mající obecný vzorec:



nebo jejich směs; kde M znamená jeden nebo více kationtů, a, b, d a e jsou celá čísla, a + b je od 10 do 16, d + e je od 8 do 14 a kde dále

když a + b = 10, a je celé číslo od 2 do 9 a b je celé číslo od 1 do 8;

když a + b = 11, a je celé číslo od 2 do 10 a b je celé číslo od 1 do 9;

když a + b = 12, a je celé číslo od 2 do 11 a b je celé číslo od 1 do 10;

když a + b = 13, a je celé číslo od 2 do 12 a b je celé číslo od 1 do 11;

když a + b = 14, a je celé číslo od 2 do 13 a b je celé číslo od 1 do 12;

když a + b = 15, a je celé číslo od 2 do 14 a b je celé číslo od 1 do 13;

když a + b = 16, a je celé číslo od 2 do 15 a b je celé číslo od 1 do 14;

když d + e = 8, d je celé číslo od 2 do 7 a e je celé číslo od 1 do 6;

když d + e = 9, d je celé číslo od 2 do 8 a e je celé číslo od 1 do 7;

když d + e = 10, d je celé číslo od 2 do 9 a e je celé číslo od 1 do 8;

když d + e = 11, d je celé číslo od 2 do 10 a e je celé číslo od 1 do 9;

když d + e = 12, d je celé číslo od 2 do 11 a e je celé číslo

od 1 do 10;

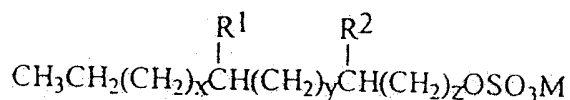
když $d + e = 13$, d je celé číslo od 2 do 12 a e je celé číslo od 1 do 11;

když $d + e = 14$, d je celé číslo od 2 do 13 a e je celé číslo od 1 do 12;

kde pro tuto povrchově aktivní směs je průměrný celkový počet atomů uhlíku v rozvětvené primární alkylové části mající shora uvedené vzorce v rozsahu větším než 14,5 až 17,5 a

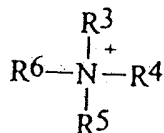
(b) od 1 % do 99,999 % hmotnostních jedné nebo více detergentních doplňkových složek.

8. Primární alkylsulfát s rozvětvením uprostřed řetězce mající obecný vzorec



kde R^1 a R^2 nezávisle znamenají vodík nebo C_1 -C alkyl; M znamená ve vodě rozpustný kation; x je celé číslo 0 až 12; y je celé číslo 0 až 12; z je celé číslo alespoň 2; a $x + y + z$ je od 11 do 14; s tím, že:

- R^1 a R^2 nejsou oba vodík;
 - když jeden z R^1 nebo R^2 je vodík a další R^1 nebo R^2 je methyl, potom $x + y + z$ není 12 nebo 13; a
 - když R^1 je vodík a R^2 je methyl, $x + y$ není 11, když z je 3, a $x + y$ není 9, když z je 5,
- a kde výhodně M je vybráno ze skupiny zahrnující sodík, draslík, vápník, hořčík, kvarterní alkylaminy mající obecný vzorec

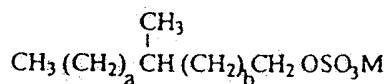


kde R , R^4 , R^5 a R jsou nezávisle vybrány ze souboru,

který zahrnuje vodík, C₁-C₂₂ alkylen, C₄-C₂₂ rozvětvený alkylen, C₁-C₆ alkanol, C₁-C₂₂ alkenylen, C₄-C₂₂ rozvětvený alkenylen a jejich směsi, výhodněji je M sodík, draslík a jejich směsi

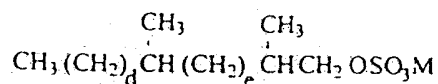
9. Primární alkylsulfát podle nároku 8, kde R znamená methyl, R¹ znamená vodík, x znamená 0 až 10, y je 0 až 10, z je 2, x + y + z je rovno 11.

10. Alkylsulfátové sloučeniny obecného vzorce:



kde a a b jsou celá čísla a a + b je 12 nebo 13, a je celé číslo od 2 do 11, b je celé číslo od 1 do 10 a M je vybráno ze souboru, který zahrnuje sodík, draslík, amonium a substituované amonium.

11. Alkylsulfátové sloučeniny obecného vzorce:



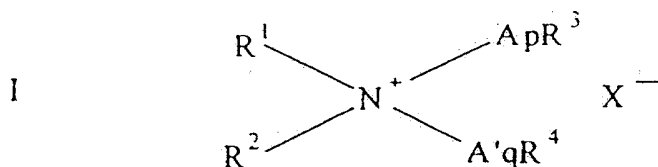
kde d a e jsou celá čísla a d + e je 10 nebo 11; a kde dále když d + e = 10, d je celé číslo od 2 do 9 a e je celé číslo od 1 do 8; když d + e = 11, d je celé číslo od 2 do 10 a e je celé číslo od 1 do 9; a M je vybráno ze souboru, který zahrnuje sodík, draslík, amonium a substituované amonium, výhodněji sodík, draslík a amonium, nejvýhodněji sodík.

13. Methyl rozvětvené primární alkylethoxylované sulfáty, vybrané ze souboru, který zahrnuje:

3-methylpentadekanolsulfát, 4-methylpentadekanolsulfát, 5-methylpentadekanolsulfát, 6-methylpentadekanolsulfát, 7-methylpentadekanolsulfát, 8-methylpentadekanolsulfát,

9-methylpentadekanolsulfát, 10-methylpentadekanolsulfát,
 11-methylpentadekanolsulfát, 12-methylpentadekanolsulfát,
 13-methylpentadekanolsulfát, 3-methylhexadekanolsulfát,
 4-methylhexadekanolsulfát, 5-methylhexadekanolsulfát,
 6-methylhexadekanolsulfát, 7-methylhexadekanolsulfát,
 8-methylhexadekanolsulfát, 9-methylhexadekanolsulfát,
 10-methylhexadekanolsulfát, 11-methylhexadekanolsulfát,
 12-methylhexadekanolsulfát, 13-methylhexadekanolsulfát,
 14-methylhexadekanolsulfát, 2,3-methyltetradekanolsulfát,
 2,4-methyltetradekanolsulfát, 2,5-methyltetradekanolsulfát,
 2,6-methyltetradekanolsulfát, 2,7-methyltetradekanolsulfát,
 2,8-methyltetradekanolsulfát, 2,9-methyltetradekanolsulfát,
 2,10-methyltetradekanolsulfát, 2,11-methyltetradekanolsulfát,
 2,12-methyltetradekanolsulfát, 2,3-methylpentadekanolsulfát,
 2,4-methylpentadekanolsulfát, 2,5-methylpentadekanolsulfát,
 2,6-methylpentadekanolsulfát, 2,7-methylpentadekanolsulfát,
 2,8-methylpentadekanolsulfát, 2,9-methylpentadekanolsulfát,
 2,10-methylpentadekanolsulfát, 2,11-methylpentadekanolsulfát,
 2,12-methylpentadekanolsulfát, 2,13-methylpentadekanol
 a jejich směsi.

13. Prostředek podle kteréhokoliv z nároků 1 až
 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že dále zahrnuje
 kationtové povrchově aktivní činidlo, výhodně alkoxylovanou
 kvarterní amoniovou povrchově aktivní látku obecného vzorce:



kde R^1 je lineární nebo rozvětvená alkylová nebo alkenylová
 část obsahující 8 až 18 atomů uhlíku, výhodně 10 až 16 atomů
 uhlíku, nejvýhodněji 10 až 14 atomů uhlíku; R^2 je alkylová
 skupina obsahující od jednoho do tří atomů uhlíku, výhodně
 methyl; R^3 a R^4 jsou nezávisle vybrány ze souboru, který

zahrnuje vodík, methyl a ethyl; X^- je anion dostatečný k poskytnutí elektrické neutrality, výhodně chlorid, bromid, methylsulfát nebo sulfát; A a A' jsou nezávisle vybrány ze souboru, který zahrnuje C_1 - C_4 alkoxy, výhodně ethoxy, propoxy, butoxy a směsný ethoxy/propoxy; p je od 0 do 30, výhodně 1 až 4; a q je od 0 do 30, výhodně 1 až 4; výhodně p i q jsou 1.