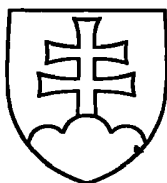


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ
PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

- (22) Dátum podania prihlášky: 9. 7. 1999
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 9815525.2
9911217.9
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: 17. 7. 1998
17. 5. 1999
(33) Krajina alebo regionálna
organizácia priority: GB, GB
(40) • Dátum zverejnenia prihlášky: 11. 6. 2001
Vestník ÚPV SR č.: 06/2001
(62) Číslo pôvodnej prihlášky
v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky
podľa PCT: PCT/US99/14861
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky
podľa PCT: WO00/04123

(21) Číslo dokumentu:

64-2001

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁷:

C11D 17/00

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

(72) Pôvodca: Ricci Patrizio, Wemmel, BE;
Bennie Brenda Frances, Cramlington, Northumberland, GB;
Binder Christopher James, Jesmond, Newcastle upon Tyne, GB;

(74) Zástupca: PATENTSERVIS BRATISLAVA, a. s., Bratislava, SK;

(54) Názov: Detergentná tableta

(57) Anotácia:
Viacfázová detergentná tableta na použitie v práčke obsahuje prvú fázu v tvare stlačeného tvarovaného telesa majúcu v ňom aspoň jednu formu, tvarované teleso je pripravené pri kompresnom tlaku aspoň 350 kg/cm² a druhú fázu v tvare časticovej pevnej látky stlačenú v uvedenej forme, druhá fáza je stlačná pri tlaku menšom ako 350 kg/cm².

SK 64-2001 A3

Detergentná tableta

Oblasť techniky

Tento vynález sa týka viacfázových detergentných tabliet.

Doterajší stav techniky

V doterajšom stave techniky sú známe detergentné kompozície vo forme tabliet. Tým sa rozumie, že detergentné kompozície vo forme tabliet majú niekoľko výhod oproti detergentným kompozíciám v časticovej forme, ako je jednoduchosť dávkovania, prepravovanie a skladovania.

Detergentné tablety sa najbežnejšie pripravujú premiešaním zložiek detergentnej kompozície a vytvorením premiešaných detergentných zložiek v tablete použitím ktoréhokoľvek vhodného zariadenia, prednostne tabletového lisu. Tablety sú typicky vytvorené kompresiou zložiek detergentnej kompozície tak, že tieto vyrobené tablety sú dostatočne pevné, aby vydržali manipulovanie a prepravu bez trvalého poškodenia. Pritom, že sú pevné, sa tablety musia dostatočne rýchlo rozpúšťať, aby detergentné zložky boli uvoľňované premývacej vody čo možno najskôr na začiatku premývacieho cyklu.

Avšak, existuje dichotómia v tom, že ak je zvýšený kompresný tlak, ktorým sú tablety lisované, rýchlosť rozpúšťania tabliet je pomalšia. Predložený vynález hľadá zistenie rovnováhy medzi tuhosťou tablety a rozpustením tablety.

Riešenia tohto problému, ako možno vidieť v doterajšom stave techniky, zahrňujú kompresiu tabliet nízkym kompresným tlakom. Tablety vyrobené týmto spôsobom však, hoci majú relatívne rýchlu rozpúšťaciu rýchlosť, majú sklon sa drviť, a tým sa stávajú poškodenými a neakceptovateľnými pre spotrebiteľa. Iné riešenie zahrňuje prípravu tabliet použitím relatívne vysokého kompresného tlaku na dosiahnutie požadovanej úrovne pevnosti a zahrňujú pomocný prípravok pre rozpúšťanie, napríklad šumivé činidlá.

Viacfázové detergentné tablety popísané v doterajšom stave techniky sú pripravené kompresiou prvej kompozície v tabletovom lise tak, aby sa vytvorila v podstate rovinná prvá vrstva. Ďalšia detergentná kompozícia je potom dodaná do tabletového lisu navrch prvej vrstvy. Táto druhá kompozícia je potom stláčaná pre vytvorenie ďalšej v podstate rovinatej druhej vrstvy. Takto je prvá vrstva vo



všeobecnosti podrobená viac než jednej kompresii, keďže je stláčaná aj pri kompresii druhej vrstvy. Typicky má prvý a druhý kompresný tlak rádovo rovnakú veľkosť. Prihlasovateľ objavil, že v tomto prípade, pretože kompresný tlak musí byť dostatočný na viazanie prvej a druhej kompozície dohromady, musí byť tlak použitý v prvom aj druhom kompresnom stupni v rozmedzí od asi 4 000 do asi 20 000 kg (predpokladajúc prierez tablety asi 10 cm²). V dôsledku toho je pomalšia rýchlosť rozpúšťania tablety. Iné viacfázové tablety vykazujúce rozdielne rozpúšťanie sú pripravené tak, že druhá vrstva je stláčaná nižším tlakom než prvá vrstva. Avšak, hoci je rýchlosť rozpúšťania druhej vrstvy zlepšená, druhá vrstva je mäkkšia v porovnaní s prvou vrstvou a potom je prístupná poškodeniu spôsobenému manipuláciou a prepravou.

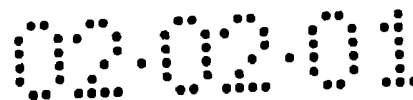
EP-B-0 055 100 popisuje toaletný blok vytvorený kombinovaním pomaly sa rozpúšťajúceho, tvarovaného telesa s tabletou. Toaletný blok je určený na umiestnenie v mise toalety a rozpúšťa sa počas niekoľkých dní, prednostne týždňov. Ako o prostriedkoch pomalej rýchlosti rozpúšťania toaletného bloku dokument hovorí o premiešaní jedného alebo viacerých činidiel s kontrolovanou rozpustnosťou. Príkladmi takých činidiel s kontrolovanou rozpustnosťou sú paradichlórbenzén, vosky, mastné kyseliny s dlhým reťazcom a ich alkoholy a estery, a alkylamidy mastných kyselín. Detergentné tablety pre použitie v pračkách alebo automatických umývačkách riadu sa musia v podstate rozpustiť počas jedného cyklu pračky alebo umývačky riadu, t.j. od 15 do 120 minút.

Podstata vynálezu

Podľa prvého aspektu vynálezu je uskutočnená viacfázová detergentná tableta pre použitie v pračke, táto tableta zahŕňa:

- a) prvú fázu v tvare tvarovaného telesa majúcu v ňom aspoň jednu formu; a
- b) druhú fázu v tvare časticovej pevnej látky stlačenej v uvedenej forme.

V prednostných uskutočneniach je prvá fáza stlačené tvarované teleso pripravené pri aplikovanom kompresnom tlaku aspoň 40 kg/cm², prednostne aspoň 250 kg/cm², prednostnejšie aspoň 350 kg/cm² (3,43 kN/cm²), snáď ešte prednostnejšie od 400 do asi 2 000, a obzvlášť od asi 600 do asi 1 200 kg/cm² (kompresný tlak je tu aplikovaný tlak rozdelený podľa prierezovej plochy tablety v rovine priechnej k aplikovanému tlaku - v podstate, priečna prierezová plocha zápustky otočného lisu. Tiež je prednostné, že časticová pevná látka druhej fázy

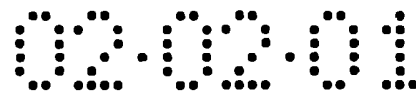


(ktorej terminológia je uvažovaná tak, aby zahrňovala možnosť viacnásobných „druhých“ fáz, niekedy tu uvádzané ako „prípadné ďalšie fázy“) bude stláčaná do uvedenej formy pri aplikovanom menšom kompresnom tlaku než je aplikovaný na prvú fázu a prednostne pri kompresnom tlaku menšom než asi 350 kg/cm^2 , prednostne v rozmedzí od asi 40 kg/cm^2 do asi 300 kg/cm^2 a prednostnejšie od asi 70 do asi 270 kg/cm^2 , také tablety sú tu prednostné z hľadiska zabezpečovania optimálnej celistvosti a pevnosti tablety (meranej napríklad Child Bite Strength [CBS] testom) a rozpúšťacích vlastností produktu. Tablety podľa vynálezu prednostne majú CBS aspoň 6 kg , prednostne väčšie než asi 8 kg , prednostnejšie väčšie než asi 10 kg , najmä väčšie než asi 12 kg a obzvlášť väčšie než 14 kg , CBS je merané podľa Americkej bezpečnostnej komisie pre testováciu špecifikáciu spotrebiteľských produktov. Kompresné tlaky aplikované na prvú a druhú fázu tiež budú vo všeobecnosti v pomere aspoň asi $1,2 : 1$, prednostne aspoň asi $2 : 1$, prednostnejšie aspoň asi $4 : 1$.

Teda podľa ďalšieho aspektu tohto vynálezu je uskutočnená viacfázová detergentná tableta pre použitie v pračke, táto tableta zahrňuje:

- a) prvú fázu v tvare stlačeného tvarovaného telesa majúcu v ňom aspoň jednu formu, tvarované teleso je pripravené pri kompresnom tlaku aspoň asi 350 kg/cm^2 ; a
- b) druhú fázu v tvare časticovej pevnej látky stlačenej v uvedenej forme, druhá fáza je stlačená pri tlaku menšom než asi 350 kg/cm^2 .

V ďalších prednostných uskutočneniach je druhá fáza vo forme stlačeného alebo tvarovaného telesa obsiahnutá adhezívne, napríklad fyzikálnou alebo chemickou adhéziou, v aspoň jednej forme prvého telesa. Tiež je prednostné, že prvá a druhá fáza majú navzájom relatívne vysoký hmotnostný pomer, napríklad aspoň asi $6 : 1$, prednostne aspoň asi $10 : 1$, a tiež to, že tabletová kompozícia obsahuje jednu alebo viac detergentných aktívnych látok (napríklad enzýmov, bieliacich činidiel, bieliacich aktivátorov, bieliacich katalyzátorov, povrchovo aktívnych látok, chelátujúcich činidiel atď.), ktoré sú prevažne koncentrované v druhej fáze, napríklad aspoň asi 50 hmotn. %, prednostne aspoň asi hmotn. 60 %, najmä asi 80 hmotn. % aktívnej zložky (na základe celkovej hmotnosti aktívneho činidla v tablete) je v druhej fáze tablety. Znovu, také kompozície sú optimálne pre pevnosť tabliet, rozpúšťanie, čistenie a charakteristiky regulácie pH zabezpečujúce napríklad tabletové kompozície schopné rozpúšťať sa vo vodnom roztoku tak, aby dodávali aspoň 50 hmotn. %,



prednostne aspoň 60 hmotn. % a prednostnejšie aspoň 80 hmotn. % detergentnej aktívnej zložky do vodného roztoku počas 10, 5, 4 alebo aj 3 minút od začiatku premývacieho postupu.

Teda podľa ďalšieho aspektu tohto vynálezu je uskutočnená viacfázová detergentná tableta pre použitie v pračkách alebo umývačkách, táto tableta zahŕňa:

- a) prvú fázu v tvare tvarovaného telesa majúcu v ňom aspoň jednu formu; a
- b) druhú fázu v tvare časticovej pevnej látky stlačenej v uvedenej forme, a vyznačujúcu sa tým, že tableta zahŕňa aspoň jednu detergentnú aktívnu zložku a je formulovaná tak, že aspoň 50 hmotn. %, prednostne aspoň 60 hmotn. %, prednostnejšie aspoň hmotn. 80 % detergentnej aktívnej zložky je dodané do prania v prvých desiatich minútach, prednostne v prvých piatich minútach a prednostnejšie v prvých troch minútach premývacieho postupu.

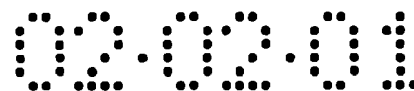
Ďalším prínosom vynálezu je jeho schopnosť dosiahnuť rozdielne rozpúšťanie fáz tak, že jedna fáza tablety sa bude rozpúšťať výraznejšie pred ďalšou fázou a môže sa rozpúšťať aj úplne predtým, ako sa rozpustí ďalšia fáza. Toto je významné najmä pri rôznom dodávaní detergentných aktívnych látok.

Teda podľa ďalšieho aspektu tohto vynálezu je uskutočnená viacfázová detergentná tableta, táto tableta zahŕňa:

- a) prvú fázu v tvare tvarovaného telesa majúcu v ňom aspoň jednu formu; a
- b) druhú fázu v tvare stlačeného telesa obsahujúcu adhezívne v uvedenej forme a vyznačujúcu sa tým, že tabletová kompozícia zahŕňa jednu alebo viac detergentných aktívnych látok, ktoré sú prevládajúco koncentrované v druhej fáze a vyznačujúcu sa tým, že druhá fáza ďalej zahŕňa rozrušujúce činidlo.

Podľa ďalšieho aspektu tohto vynálezu je uskutočnená viacfázová detergentná tableta, táto tableta zahŕňa:

- a) prvú fázu v tvare tvarovaného telesa majúcu v ňom aspoň jednu formu; a
- b) druhú fázu v tvare stlačeného telesa obsahujúcu adhezívne v uvedenej forme, vyznačujúcu sa tým, že tabletová kompozícia zahŕňa jednu alebo viac detergentných aktívnych látok, ktoré sú prevažne koncentrované v druhej fáze a vyznačujúcu sa tým, že druhá fáza ďalej obsahuje spojivo.



Vhodne je jedna alebo viac detergentných aktívnych látok vybraná z enzýmov, bieliacich činidiel, bieliacich aktivátorov, bieliacich katalyzátorov, povrchovo aktívnych látok, chelátujúcich činidiel, inhibítorov rastu kryštálov a ich zmesí, enzýmové aktívne zložky sú prednostné najmä pre podporenie čistiaceho účinku pri veľmi studenej vode v počiatočnom štádiu premývania práce alebo umývacej operácie. Vysoko prednostné pre tu uvedené použitie sú potom enzýmové detergentné aktívne zložky a najmä enzýmy a enzýmové zmesi zahrňujúce jeden alebo viac enzýmov majúcich zvýšenú alebo optimálnu aktivitu v teplotnom rozmedzí od 25°C do 55°C a pri pH v rozmedzí 8 až 10 (napr. Nataláza)

Teda podľa ešte ďalšieho aspektu tohto vynálezu je uskutočnená viacfázová detergentná tableta, táto tableta zahrňuje:

- a) prvú fázu v tvare tvarovaného telesa majúcu v ňom aspoň jednu formu; a
- b) druhú fázu v tvare stlačeného telesa obsiahnutú adhezívne v uvedenej forme a vyznačujúcu sa tým, že druhá fáza ďalej zahrňuje enzým.

Podrobný popis vynálezu

Predmetom predloženého vynálezu je uskutočniť detergentnú tabletu, ktorá nie je len dostatočne pevná, aby vydržala manipuláciu a prepravu, ale tiež ktorej aspoň značná časť sa rýchlo rozpúšťa v premývacej vode zabezpečujúc rýchle dodanie detergentnej aktívnej zložky. Je prednostné, že aspoň jedna fáza tablety sa rozpúšťa v premývacej vode v prvých desiatich minútach, prednostne piatich minútach, prednostnejšie štyroch minútach pracieho alebo umývacieho cyklu automatickej umývačky riadu alebo automatickej pračky. Prednostne je premývacím zariadením buď automatická umývačka riadu alebo automatická pračka. Čas, v ktorom sa viacfázová tableta alebo jej fáza, alebo detergentná aktívna zložka rozpúšťa, je determinovaný podľa DIN 44990 pri použití umývačky riadu dostupnej od Bosh na normálny 65°C premývací program s tvrdosťou vody 18°H pri použití minimálne šiestich opakovaní alebo dostatočného počtu pre zaistenie reprodukovateľnosti.

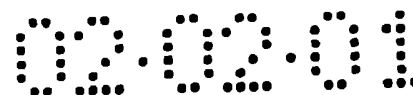
Viacfázová detergentná tableta podľa predloženého vynálezu zahrňuje prvú fázu, druhú fázu a prípadné ďalšie fázy. Prvá fáza je v tvare tvarovaného telesa detergentnej kompozície zahrňujúca jednu alebo viac detergentných zložiek, ktoré budú popísané ďalej. Prednostné detergentné zložky obsahujú základnú zlúčeninu, bieliace činidlá, enzýmy a povrchovo aktívnu látku. Zložky detergentnej kompozície sú spolu zmiešané, napríklad premiešaním suchých zložiek alebo rozstrekovaním



kvapalných zložiek. Zložky sú potom tvarované prvú fázu použitím ktoréhokoľvek vhodného zariadenia, ale prednostne kompresiou, napríklad v tabletovom lise. Alternatívne môže byť prvá fáza pripravená pretlačovaním, liatím atď. Prvá fáza môže mať tiež rôzne geometrické tvary, ako sú gule, kocky atď., ale prednostné uskutočnenia majú vo všeobecnosti osovo symetrický tvar so všeobecne kruhovým, štvorcovým alebo obdĺžnikovým prierezom.

Prvá fáza je pripravená tak, že zahrňuje aspoň jednu formu na povrchu tvarovaného telesa. Forma alebo formy môžu byť vzhľadom k prvej fáze rôzne veľkosťou a tvarom a svojim umiestnením, orientáciou a topológiou. Napríklad, forma alebo formy môžu byť vo všeobecnosti v priereze kruhové, štvorcové alebo oválne; môžu vytvárať vnútorne uzavretú dutinu alebo priehľbinu na povrchu tvarovaného telesa, alebo sa môžu rozširovať medzi nespojenými oblasťami povrchu telesa (napríklad osovo protíahlé čelné povrchy), aby vytvorili jednu alebo viac topologických „dier“ v tvarovanom telese; a môžu byť osovo alebo inak symetricky rozložené vzhľadom k prvej fáze, alebo môžu byť rozložené asymetricky. V prednostnom uskutočnení je forma vytvorená použitím špeciálne navrhnutého tabletového lisu, vyznačujúceho sa tým, že povrch lisovníka, ktorý je v kontakte s detergentnou kompozíciou je tvarovaný tak, že keď je v kontakte a lisuje detergentnú kompozíciu, lisuje formu, alebo znásobené formy, do prvej fázy viacfázovej detergentnej tablety. Prednostne bude mať forma smerom dovnútra konkávny alebo vo všeobecnosti konkávny povrch pre zabezpečenie zlepšenej adhézie k druhej fáze. Alternatívne môže byť forma vytvorená stlačením vopred vytvoreného telesa detergentnej kompozície rozloženého prstencovito okolo stredového farbiva, čím sa vytvorí tvarované teleso majúce formu v tvare dutiny rozširujúcej sa osovo medzi protíahlými povrchmi tohto telesa.

Tablety podľa tohto vynálezu môžu tiež obsahovať jednu alebo viac ďalších fáz pripravených z kompozície alebo kompozícií, ktoré zahrňujú jednu alebo viac detergentných zložiek, ako bude ďalej popísané. Aspoň jedna fáza (tu uvedená ako druhá fáza) má prednostne tvar časticovej pevnej látky (ktorej pojem obsahuje prášky, granule, aglomeráty a iné časticové pevné látky vrátane ich zmesi s kvapalnými spojivami, roztopiteľnými pevnými látkami, sprejmi atď.) stlačenými do/v jednej alebo viacerých foriem prvej fázy detergentnej tablety tak, že sama druhá fáza má tvar tvarovaného telesa. Prípadné ďalšie fázy obsahujú jednu alebo viac kompozícií v tvare separátnej vrstvy alebo vrstiev. Prednostné detergentné zložky



obsahujú základné zlúčeniny, farbivá, spojivá, povrchovo aktívne látky, rozrušujúce činidlá a enzýmy, najmä enzýmy amyláza a proteáza. V ďalšom prednostnom aspekte predloženého vynálezu zahrňuje druhá fáza a prípadná ďalšia tretia fáza rozrušujúce činidlo, ktoré môže byť vybrané buď z dezintegračného činidla alebo šumivého činidla. Vhodné dezintegračné činidlá obsahujú činidlá, ktoré v kontakte s vodou nabobtnávajú alebo uľahčujú prítok a / alebo výtok vody vytvorením kanálikov v detergentnej tablete. Všetky známe dezintegračné alebo šumivé činidlá vhodné pre použitie v pračke sú uvažované pre tu uvedené použitie. Vhodné dezintegračné činidlo obsahuje škroby (napríklad prírodné, modifikované alebo predželatinované škroby, t.j. tie, ktoré sú odvodené z obilia, ryže a zemiakového škrobu), deriváty škrobov, napríklad U-Sperse (obchodný názov), Primojel (obchodný názov) a Explotab (obchodný názov), celulózy, mikrokryštalické celulózy a deriváty celulózy, ako je Arbocel (obchodný názov) a Vivapur (obchodný názov) oba dostupné od Rettenmaier, Nymcel (obchodný názov) dostupný od Metsa-serla, Avicel (obchodný názov), Lattice NT (obchodný názov) a Hanfloc (obchodný názov) algináty, acetát trihydrát, burkeit, monohydrátovaný uhličitan vzorca $N_2CO_3 \cdot H_2O$, hydrátovaný STPP s obsahom fázy I aspoň 40 %, karboxymetylcelulóza (CMC), polyméry na báze karboxymetylcelulózy, acetát sodný, oxid hlinitý. Vhodné šumivé činidlá sú tie, ktoré v kontakte s vodou vytvárajú plyn. Vhodné šumivé činidlá môžu byť látky vyvíjajúce kyslík, oxid dusičitý alebo oxid uhličitý. Príklady prednostných šumivých činidiel môžu byť vybrané zo skupiny obsahujúcej perboritan, peruhličitan, uhličitan, diuhličitan v kombinácii s karboxylovou alebo inou kyselinou, ako je citrónová, sulfámová, malónová alebo maleinová kyselina.

Zložky detergentnej kompozície sú spolu zmiešané napríklad premiešaním suchých zložiek a premiešaním rozstrekovaním kvapalných zložiek. Zložky druhej a prípadných ďalších fáz sú potom privedené a ponechané vo forme zabezpečenej prvou fázou.

Prednostné uskutočnenie predloženého vynálezu zahrňuje dve fázy; prvú a druhú fázu. Prvá fáza bude bežne zahrňovať jednu formu a druhá fáza sa bude bežne skladať z jednej detergentnej aktívnej kompozície. Predpokladá sa však, že prvá fáza môže zahrňovať viac než jednu formu a druhá fáza môže byť pripravená z viac než jednej detergentnej aktívnej kompozície. Ďalej sa tiež predpokladá, že druhá fáza môže zahrňovať viac než jednu detergentnú aktívnu kompozíciu obsiahnutú v jednej forme. Tiež sa predpokladá, že niektoré detergentné aktívne



kompozície môžu sú obsiahnuté v separátnych formách. Týmto spôsobom môžu byť potenciálne chemicky senzitivne detergentné zložky separované, aby sa zabránilo strate ich účinku spôsobenému zložkami spolu reagujúcimi a potenciálne stávajúcimi sa neaktívnymi alebo unikajúcimi.

V prednostnom aspekte predloženého vynálezu môže prvá, druhá a/alebo prípadné ďalšie fázy zahrňovať spojivo. Keď je spojivo prítomné, je vybrané zo skupiny obsahujúcej organické polyméry, napríklad polyetylén a/alebo polypropylénglykoly, najmä s molekulovou hmotnosťou 4 000, 6 000 a 9 000, parafíny, polyvinylpyrolidón (PVP), najmä polyvinylpyrolidóny s molekulovou hmotnosťou 90 000, polyakryláty, cukry a deriváty cuktov, škrob a deriváty škrobu, napríklad hydroxypropylmetylcelulózu (HPMC) a karboxymetylcelulózu (CMC); a anorganické polyméry, ako je hexametrafosforečnan. Spojivo je významné pre jeho tabletovú súdržnosť a pomáha aj dosiahnuť rozdielne rozpúšťanie prvej a druhej fázy, ako bude popísané ďalej.

V prednostnom aspekte predloženého vynálezu je hmotnosť prvej fázy väčšia než asi 3 g, prednostne väčšia než asi 4 g, prednostnejšie väčšia než asi 5 g. Prednostnejšie je hmotnosť prvej fázy od asi 10 g do asi 30 g, snáď prednostnejšie od asi 15 g do asi 25 g a najprednostnejšie od asi 18 g do asi 24 g. Druhá a prípadne ďalšie fázy majú hmotnosť menšiu než 4 g. Prednostnejšie má druhá a / alebo prípadná ďalšia fáza hmotnosť medzi asi 0,1 g a asi 3,5 g, prednostne medzi asi 1 g a asi 3,5 g, najprednostnejšie od asi 1,3 g do asi 2,5 g.

V ďalšom uskutočnení predloženého vynálezu je bariérová vrstva obsahujúca kompozíciu bariérovej vrstvy umiestnená medzi prvou a druhou fázou a / alebo prípadnou ďalšou fázou alebo samozrejme medzi druhou a prípadnou ďalšou fázou. Kompozícia bariérovej vrstvy zahrňuje aspoň jedno spojivo vybrané zo skupiny popísanej vyššie. Výhodou prítomnosti bariérovej vrstvy je zabrániť alebo redukovať pohyb zložiek z jednej fázy do ďalšej, napríklad z prvej fázy do druhej a / alebo prípadnej ďalšej fázy a opačne.

Zložky druhej a prípadnej ďalšej fázy sú prednostne stlačené pri veľmi nízkom kompresnom tlaku vzhľadom na kompresný tlak bežne používaný na prípravu tabliet. Teda, výhoda predloženého vynálezu je to, keďže je použitý nízky kompresný tlak, na teplo, tlak alebo chemicky citlivé detergentné zložky môžu byť začlenené do detergentnej tablety bez toho, aby sa to prejavilo následnou stratou účinku, s čím sa stretávame pri začleňovaní takých zložiek do tablety. Alternatívne môže byť druhá



fáza alebo fázy stlačené pri rovnakom alebo vyššom kompresnom tlaku než prvá fáza, aby sa dosiahlo rozdielne rozpúšťanie fáz, ako bude popísané ďalej.

Ďalšia výhoda predloženého vynálezu je zlepšená ochrana druhej fázy proti poškodeniu spôsobenému napríklad manipuláciou alebo prepravou. Ako bolo popísané, viacfázové detergentné tablety boli pripravené, keď bola druhá vrstva stlačená pri nižšom kompresnom tlaku než prvá vrstva. Avšak, pri zlepšení rýchlosti rozpúšťania sa druhá vrstva týchto tabliet stáva prístupnou poškodeniu, pri kontakte so sklonom k rozpadaniu sa alebo štiepeniu. Ľahko stlačená fáza (fázy) detergentných tabliet podľa predloženého vynálezu je však chránená vo forme uskutočnenej prvou fázou.

Ešte ďalšia výhoda predloženého vynálezu je schopnosť pripraviť viacfázovú detergentnú tabletu vyznačujúcu sa tým, že jedna fáza môže byť určená pre rozpustenie, prednostne výrazne pred ďalšou fázou. V predloženom vynáleze je prednostné, aby druhá a prípadná ďalšia fáza (fázy) sa rozpúšťala pred prvou fázou. Podľa prednostných hmotnostných rozmedzí popísaných vyššie je preferované, aby sa prvá fáza rozpúšťala od 5 do 20 minút, prednostnejšie od 10 do 15 minút a druhá a / alebo prípadná ďalšia fáza sa rozpúšťala za menej než 5 minút, prednostnejšie za menej než 4,5 minúty, najprednostnejšie za menej než 4 minúty. Alternatívne sa druhá fáza môže rozpúšťať po prvej alebo ďalších fázach, napríklad, keď je potrebné dodať čistiace alebo premývacie vlastnosti ku koncu premývacej operácie. Časy, v ktorom sa prvá, druhá a / alebo prípadná ďalšia fáza rozpustia, sú navzájom nezávislé. Teda vo zvlášť prednostnom aspekte predloženého vynálezu je dosiahnuté rozdielne rozpúšťanie fáz. Výrazný prínos schopnosti dosiahnuť rozdielne rozpúšťanie viacfázovej detergentnej tablety je v tom, že zložka, ktorá je chemicky zbavená účinnosti prítomnosťou ďalšej zložky, môže byť separovaná v inej fáze. V tomto prípade zložka, ktorá je zbavená účinnosti, je prednostne umiestnená v druhej fáze a prípadnej ďalšej fáze (fázach).

Ešte ďalšia výhoda predloženého vynálezu je zlepšená priľnavosť medzi fázami viacfázovej tablety. Predpokladá sa, že zlepšená priľnavosť je dosiahnutá redukovaním pôsobenia druhej fázy v porovnaní s viacfázovými tabletami známymi v doterajšom stave techniky, následkom čoho sú tablety podľa predloženého vynálezu menej náchylné k lámavosti po línii, v ktorej je kontakt medzi fázami.



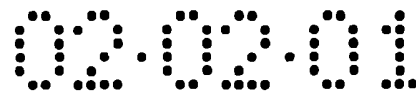
Príklady uskutočnenia vynálezu

Viacfázové detergentné tablety sú pripravené použitím ktoréhokoľvek vhodného tabletovacieho zariadenia, napríklad Courtoy R253. Prednostne sú tablety pripravené kompresiou v tablesovom lise pripravujúcom tabletu stlačením formy. Vo zvlášť prednostnom uskutočnení podľa predloženého vynálezu je prvá fáza pripravená použitím špeciálne navrhnutého tabletového lisu podľa spôsobu popísaného ďalej. Lisovník (lisovníky) tohto tabletového lisu sú modifikované tak, že povrch lisovníka, ktorý sa dotýka detergentnej kompozície, má konvexný povrch.

Prvá detergentná kompozícia je dodaná do záпустky tabletového lisu a lisovník je spustený, aby sa dotkol a potom stlačil detergentnú kompozíciu pre vytvorenie prvej fázy. Prvá detergentná kompozícia je stlačená použitím aplikovaného tlaku vo všeobecnosti aspoň 250 kg/cm^2 , prednostne medzi asi 350 kg/cm^2 a asi $2\,000 \text{ kg/cm}^2$, prednostnejšie od asi 500 do asi $1\,500 \text{ kg/cm}^2$, a najprednostnejšie od asi 600 do asi $1\,200 \text{ kg/cm}^2$. Lisovník je potom zdvihnutý odkrytím prvej fázy obsahujúcej formu. Druhá a prípadná ďalšia detergentná kompozícia (kompozície) je potom dodaná do formy. Špeciálne navrhnutý lisovník tabletového lisu je potom spustený po druhý raz, aby jemne stlačil druhú a prípadnú ďalšiu kompozíciu (kompozície) pre vytvorenie druhej a prípadne ďalšej fázy (fáz). V ďalšom uskutočnení predloženého vynálezu, keď je prítomná prípadná ďalšia fáza, je táto prípadná ďalšia fáza pripravená v podstate v kroku prípadnej ďalšej kompresie a podobnej kroku druhej kompresie popísanej vyššie. Druhá a prípadná ďalšia detergentná kompozícia (kompozície) sú stlačené pri tlaku prednostne menšom než asi 350 kg/cm^2 , prednostnejšie do asi 40 do asi 300 kg/cm^2 , najprednostnejšie od asi 70 do asi 270 kg/cm^2 . Po kompresii druhej detergentnej kompozície je lisovník zdvihnutý po druhý raz a viacfázová detergentná tableta je vyrazená z tabletového lisu.

Detergentné kompozície

Prvá a druhá a / alebo tretia prípadná ďalšia fáza viacfázovej detergentnej tablety tu popísanej je pripravená kompresiou jednej alebo viacerých zložiek zahrňujúcich detergentné aktívne zložky. Vhodne môže kompozícia použitá v ktorejkoľvek z týchto fáz obsahovať škálu rozdielnych detergentných zložiek vrátane základných zlúčenín, povrchovo aktívnych látok, enzýmov, bieliacich činidiel, alkalických zdrojov, farbív, parfémov, dispergovadiel z vápenného mydla,



organických polymérnych zlúčenín vrátane inhibujúcich činidiel prenosu polymérnych farbív, inhibítorov kryštálového rastu, oddelovačov iónov ťažkých kovov, solí iónov kovov, stabilizátov enzýmov, inhibítorov korózie, potlačovačov mydlovej peny, rozpúšťadiel, činidiel zmäkčujúcich látok, optických zjasňovačov a hydrotrópov.

Vysoko prednostné detergentné zložky prvej fázy obsahujú základnú zložku, povrchovo aktívnu látku, enzým a bieliace činidlo. Vysoko prednostné zložky druhej fázy obsahujú základnú zložku, enzýmy, inhibítory rastu kryštálov a rozrušovacie činidlá a / alebo spojivo.

Základná zlúčenina

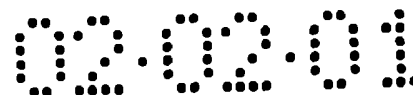
Tablety podľa predloženého vynálezu prednostne obsahujú zlúčeninu, typicky prítomnú v množstve od 1 hmotn. % do 80 hmotn. %, prednostne od 10 hmotn. % do 70 hmotn. %, najprednostnejšie od 20 hmotn. % do 60 hmotn. % kompozície aktívnych detergentných zložiek.

Vo vode rozpustná základná zlúčenina

Vo vode rozpustné základné zlúčeniny obsahujú vo vode rozpustné monoméne polykarboxyláty, alebo ich kyselinové formy, homo- alebo kopolymérne polykarboxylové kyseliny alebo ich soli, v ktorých polykarboxylová kyselina zahŕňa aspoň dva karboxylové radikály separované navzájom nie viac ako dvoma uhlíkovými atómami, uhličitan, diuhličitan, boritan, fosforečnan a zmesi v predchádzajúcom uvedených zlúčenín.

Karboxylátový alebo polykarboxylátový základ môže byť typom monoméne alebo oligoméne, hoci monoméne karboxyláty sú vo všeobecnosti prednostné z dôvodu ceny a účinku.

Vhodné karboxyláty obsahujúce jednu karboxyskupinu zahŕňujú vo vode rozpustné soli mliečnej kyseliny, glykolovej kyseliny a ich éterové deriváty. Polykarboxyláty obsahujúce dve karboxyskupiny zahŕňujú vo vode rozpustné soli jantárovej kyseliny, malónovej kyseliny, etyléndioxydioctovej kyseliny, diglykolovej kyseliny, vínnej kyseliny, tartrónovej kyseliny, fumárovej kyseliny, ako aj iné karboxyláty a sulfinylkarboxyláty. Polykarboxyláty obsahujúce tri karboxylové skupiny zahŕňujú najmä vo vode rozpustné citráty, akonitráty a citrakonáty, ako aj deriváty kyseliny jantárovej, ako sú karboxymetyloxysukcináty popísané v Britskom patente č. 1 379 241, laktoxysukcináty popísané v Britskom patente č. 1 389 732



a aminosukcináty popísané v Holandskej prihláške 7205873 a oxypolykarboxylátové látky, ako je 2-oxa-1,1,3-propán-trikarboxyláty popísané v Britskom patente č. 1 387 447.

Polykarboxyláty obsahujúce štyri karboxylové skupiny zahrňujú oxydisukcináty zverejnené v Britskom patente č. 1 261 829, 1,1,2,2-etán-tetrakarboxyláty, 1,1,3,3-propán-tetrakarboxyláty a 1,1,2,3-propán-tetrakarboxyláty. Polykarboxyláty obsahujúce sulfosubstituenty zahrňujú sulfosukcinátové deriváty zverejnené v Britských patentoch č. 1 398 421 a 1 398 422 a v US patente č. 3 936 448, a sulfónované pyrolýzne citráty popísané v Britskom patente č. 1 439 000.

Alicyklické a heterocyklické polykarboxyláty zahrňujú cyklopentán-cis,cis,cis-tetrakarboxyláty, cyklopentadienid-pentakarboxyláty, 2,3,4,5-tetrahydrofurán-cis,cis,cis-tetrakarboxyláty, 2,5-tetrahydrofurán-cis-dikarboxyláty, 2,2,5,5-tetrahydrofurán-tetrakarboxyláty, 1,2,3,4,5,6-hexán-hexakarboxyláty a karboxymetylové deriváty polyvodíkových alkoholov, ako je sorbitol, manitol a xylitol. Aromatické polykarboxyláty zahrňujú deriváty melitovej kyseliny, pyromelitovej kyseliny a ftálovej kyseliny popísané v Britskom patente č. 1 425 343.

Z vyššie uvedených polykarboxylátov sú prednostné hydroxykarboxyláty obsahujúce najviac tri karboxylové skupiny v molekule, najmä citráty.

Východiskové kyseliny monomérnych alebo oligomérnych polykarboxylátových chelátujúcich činidiel alebo ich zmesi s ich sol'ami, napríklad citrónová kyselina alebo zmesi citrát / citrónová kyselina sú tiež považované ako užitočné základné zlúčeniny.

Boritanové základné zlúčeniny, ako aj základné zlúčeniny, obsahujúce boritan vytvárajúce materiály, ktoré môžu produkovať boritan pri uskladnení detergenta alebo premývacích podmienkach, môžu byť tiež použité, ale nie sú prednostné pri premývacích podmienkach pri menej než 50°C, obzvlášť pri menej než 40°C.

Príkladmi uhličitanových základných zlúčenín sú uhličitan alkalických kovov a alkalických zemín, vrátane uhličitanu sodného a seskviuhličitanu, a ich zmesi s ultrajemným uhličitanom vápenatým, ako bol popísané v Nemeckej patentovej prihláške č. 2 321 001 publikovanej 15. novembra 1973.

Vysoko prednostné základné zlúčeniny pre použitie v predloženom vynáleze sú vo vode rozpustné fosforečnanové základné zložky. Špecifické príklady vo vode rozpustných fosforečnanových základných látok sú tripolyfosforečnany alkalických kovov, pyrofosforečnany sodné, draselné a amónne, pyrofosforečnany sodné



a draselné a amónne, ortofosforečňany sodné a draselné, polymetafosforečňany sodné, v ktorých je stupeň polymerizácie v rozmedzí od 6 do 21, a soli ftálovej kyseliny.

Špecifické príklady vo vode rozpustných fosforečňanových základných zlúčenín sú tripolyfosforečňany alkalických kovov, pyrofosforečňany sodné, draselné a amónne, pyrofosforečňany sodné a draselné a amónne, ortofosforečňany sodné a draselné, polymetyfosforečňany sodné, v ktorých je stupeň polymerizácie v rozmedzí od 6 do 21, a soli ftálovej kyseliny.

Čiastočne rozpustná alebo nerozpustná základná zlúčenina

Tablety podľa predloženého vynálezu môžu obsahovať čiastočne rozpustnú alebo nerozpustnú základnú zlúčeninu. Čiastočne rozpustné alebo nerozpustné základné zlúčeniny sú zvlášť vhodné pre použitie v tabletách pripravených pre použitie v pracích premývacích spôsoboch. Príklady čiastočne vo vode rozpustných základných látok zahrňujú kryštalicky vrstvené kremičitany, ako boli zverejnené napríklad v EP-A-0164514, DE-A-3417649 a DE-A-3742043. Prednostné sú kryštalicky vrstvené sodné kremičitany všeobecného vzorca



v ktorom M je sodík alebo vodík, x je číslo od 1,9 do 4 a y je číslo od 0 do 20. Kryštalicky vrstvené sodné kremičitany tohto typu majú prednostne dvojrozmernú „fóliovú“ štruktúru, napríklad takzvanú δ -vrstvenú štruktúru, ako bola popísaná v EP 0 164514 a EP 0 293640. Spôsoby prípravy kryštalických vrstvených kremičitanov tohto typu sú zverejnené v DE-A-3147649 a DE-A-3742043. Na účely predloženého vynálezu má x vo všeobecnom vzorci hodnotu 2, 3 alebo 4 a prednostne je 2.

Najprednostnejšia zlúčenina kryštalicky vrstveného kremičitanu sodného má vzorec $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, známa ako NaSKS-6 (obchodný názov) dostupná od Hoechst AG.

Materiál kryštalicky vrstveného kremičitanu sodného je prednostne prítomný v granulovanej detergentnej kompozícii ako časticová dobre premiešaná prímes s pevnou, vo vode rozpustnou ionizovateľnou látkou popísanou v PCT patentovej prihláške č. WO92/18594. Pevná, vo vode rozpustná ionizovateľná látka je vybraná



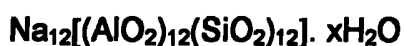
z organických kyselín, solí organických a anorganických kyselín a ich zmesí, prednostné sú s kyselinou citrónovou.

Príklady vo väčšej miere vo vode nerozpustných základných zložiek zahŕňujú hlinitokremičitany sodné. Vhodné hlinitokremičitany zahŕňujú zeolity hlinitokremičitanov majúcich jednotkový vzorec $\text{Na}_2[(\text{AlO}_2)_z(\text{SiO}_2)_y] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, v ktorom z a y sú aspoň 6; molárny pomer z / y je od 1,0 do 0,5 a x je aspoň 5, prednostne od 7,5 do 276, prednostnejšie od 10 do 264. Hlinitokremičitanové látky sú v hydrátovanej forme a sú prednostne kryštalické, obsahujúce od 10 % do 28 %, prednostne od 18 % do 22 % vody vo viazanej forme.

Zeolity hlinitokremičitanov môžu byť prirodzene vyskytujúce sa látky, ale prednostne sú synteticky odvodené. Látky syntetických kryštalických hlinitokremičitanov s iónovou výmenou sú dostupné pod označeniami Zeolite A, Zeolite B, Zeolite P, Zeolite X, Zeolite HS a ich zmesi.

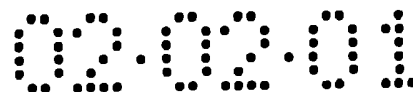
Prednostný spôsob syntetizovania hlinitokremičitanových zeolitov je ten, ktorý popísal Schoeman et al. (publikovaný v Zeolite (1994) 14(2), 110-116), v ktorom autor popisuje spôsob prípravy koloidných hlinitokremičitanových zeolitov. Častice koloidného hlinitokremičitanového zeolitu majú byť také, aby nie viac než 5 % častíc malo veľkosť väčšiu než $1 \mu\text{m}$ v priemere, a nie viac než 5 % častíc malo veľkosť väčšiu než $0,05 \mu\text{m}$ v priemere. Prednostne častice hlinitokremičitanových zeolitov majú strednú veľkosť priemeru častice medzi $0,01 \mu\text{m}$ a $1 \mu\text{m}$, prednostnejšie medzi $0,05 \mu\text{m}$ a $0,9 \mu\text{m}$, najprednostnejšie medzi $0,1 \mu\text{m}$ a $0,6 \mu\text{m}$.

Zeolit A má vzorec



v ktorom x je od 20 do 30, najmä 27. Zeolit X má vzorec $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 276\text{H}_2\text{O}$. Zeolit MAP, ako bol zverejnený v EP-B-384 070 je v tu uvedenom prednostným zeolitom základnej zlúčeniny.

Prednostné hlinitokremičitanové zeolity sú koloidné hlinitokremičitanové zeolity. Keď je ako zložka detergentnej kompozície koloidný hlinitokremičitanový zeolit, najmä koloidný zeolit A, tento zabezpečuje zvýšený zložkový účinok pri uskutočnení zlepšeného odstránenia škvŕn. Zvýšený zložkový účinok je taktiež vidno pri



redukovanom pokrytí tkaniny povlakom a zlepšení udržovania bielych tkaniny; problémy sú predpokladané v spojení so zle zostavenými detergentnými kompozíciami.

Prekvapujúce zistenie je to, že zmiešané hlinitokremičitanové zeolitové detergentné kompozície zahrňujúce koloidný zeolit A a koloidný zeolit Y uskutočňujú rovnaký uvoľňovací účinok iónu vápnika oproti rovnakej hmotnosti komerčne dostupného zeolitu A.

Ďalšie prekvapujúce zistenie je to, že zmiešané hlinitokremičitanové zeolitové detergentné kompozície popísané vyššie uskutočňujú zlepšený uvoľňovací účinok iónu horčíka oproti rovnakej hmotnosti komerčne dostupného zeolitu A.

Povrchovo aktívna látka

Povrchovo aktívne látky sú prednostné detergentné aktívne zložky kompozícií tu popísaných. Vhodné povrchovo aktívne látky sú vybrané z aniónových, kationových, neiónových, amfolytických a oboiónových povrchovo aktívnych látok a ich zmesí. Automatické umývačky riadu by mali mať vlastnosť nízkej penivosti, a teda penivosť systému povrchovo aktívnej látky pre použitie na premývacie spôsoby by mala byť potlačená alebo prednostnejšie by mala byť znížená penivosť, typicky neiónová vlastnosť. Pernenie spôsobené systémami povrchovo aktívnej látky použitej v prácach premývacích spôsoboch nemusí byť potlačené do takj istej miery, ako je to potrebné pri umývačke. Povrchovo aktívna látka je typicky prítomná v množstve od 0,2 do 30 hmotn. %, prednostnejšie od 0,5 do 10 hmotn. %, najprednostnejšie od 1 do 5 hmotn. % kompozície aktívnych detergentných zložiek.

Typické zoznamy aniónových, neiónových, amfolytických a oboiónových tried a druhy týchto povrchovo aktívnych látok sú dané v US patente 3 929 678 vydanom Laughlinovi a Heuringovi 30. decembra 1975. Zoznam vhodných kationových povrchovo aktívnych látok je daný v US patente 4 259 217 vydanom Murphymu 31. marca 1981. Zoznamy povrchovo aktívnych látok typicky obsiahnutých v detergentných kompozíciách pre automatické umývačky sú dané napríklad v EP-A-0414 549 a PCT prihláškach č. WO93/08876 a WO93/08874.



Neiónové povrchovo aktívne látky

V podstate každá neiónová povrchovo aktívna látka užitočná pre premývacie účely môže byť obsiahnutá v detergentnej tablete. Prednostné, neobmedzujúce triedy užitočných neiónových povrchovo aktívnych látok sú zapísané ďalej.

Povrchovo aktívne látky neiónových etoxylátových alkoholov

Pre tu uvedené použitie sú vhodné kondenzačné produkty alkyletoxylátov alifatických alkoholov s 1 až 25 mólmí etylénoxidu . Alkylový reťazec alifatických alkoholov môže byť buď priamy alebo rozvetvený, primárny alebo sekundárny, a vo všeobecnosti obsahuje 6 až 22 atómov uhlíka. Zvlášť prednostné sú kondenzačné produkty alkoholov majúcich alkylovú skupinu obsahujúcu 8 až 20 atómov uhlíka s 2 až 10 mólmí etylénoxidu na molekulu alkoholu.

Alkylalkoxylátmi zakončené povrchovo aktívne látky

Vhodné alkylalkoxylátmi zakončené povrchovo aktívne látky sú epoxyzakončené poly(oxyalkylátové)alkoholy predstavané vzorcom:



v ktorom R_1 je lineárny alebo rozvetvený, alifatický uhľovodíkový radikál majúci od 4 do 18 atómov uhlíka; R_2 je lineárny alebo rozvetvený alifatický uhľovodíkový radikál majúci od 2 do 26 atómov uhlíka; x je číslo majúce priemernú hodnotu od 0,5 do 1,5, prednostnejšie 1; y je číslo majúce hodnotu apoň 15, prednostnejšie aspoň 20.

Prednostne má povrchovo aktívna látka vzorca I aspoň 10 atómov uhlíka v konečnej epoxidovej jednotke $[CH_2CH(OH)R_2]$. Vhodné povrchovo aktívne látky vzorca I podľa predloženého vynálezu sú Olin Corporation's POLY-TERGENT® SLF-18B neiónové povrchovo aktívne látky, ako boli popísané, napríklad vo WO94/22800 publikovanom 13. októbra 1994 od Olin Corporation.

Éterom zakončené poly(oxyalkylované)alkoholy

Prednostné povrchovo aktívne látky pre tu uvedené použitie zahrňujú éterom zakončené poly(oxyalkylované)alkoholy majúce vzorec:





v ktorom R^1 a R^2 sú lineárne alebo rozvetvené, nasýtené alebo nenasýtené, alifatické alebo aromatické uhl'ovodíkové radikály majúce od 1 do 30 atómov uhlíka; R^3 je vodík, alebo lineárny alifatický uhl'ovodíkový radikál majúci od 1 do 4 atómov uhlíka; x je číslo majúce priemernú hodnotu od 1 do 30, keď x je 2 alebo väčšie, R^3 môže byť rovnaké alebo rôzne a k a j sú čísla majúce priemernú hodnotu od 1 do 12, a prednostnejšie 1 až 5.

R^1 a R^2 sú prednostne lineárne alebo rozvetvené, nasýtené alebo nenasýtené, alifatické alebo aromatické uhl'ovodíkové radikály majúce od 6 do 22 atómov uhlíka, predostné sú s 8 až 18 atómami uhlíka. Pre R^3 je najprednostnejší vodík alebo lineárny alifatický uhl'ovodíkový radikál majúci od 1 do 2 atómov uhlíka. Prednostne je x číslo majúce priemernú hodnotu od 1 do 20, prednostnejšie od 6 do 15.

Ako je popísané vyššie, keď ide o prednostné uskutočnenie a x je väčšie než 2, R^3 môže byť rovnaké alebo rôzne. To znamená, že R^3 sa môže meniť medzi každou z alkylénoxy jednotiek, ako bolo popísané vyššie. Napríklad, ak x je 3, R^3 môže byť vybrané pre vytvorenie etylénoxy (EO) alebo propylénoxy (PO) a môže sa meniť v poradí (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO); (EO)(EO)(EO)(EO); (PO)(EO)(PO); (PO)(PO)(EO) a (PO)(PO)(PO). Pravdaže číslo 3 je vybrané len pre príklad a variácie môžu byť väčšie s vyšším číslom x a zahrňujú napríklad viacnásobné (EO) jednotky a oveľa menší počet (PO) jednotiek.

Zvlášť prednostné povrchovo aktívne látky popísané vyššie zahrňujú tie, ktoré majú nízky bod zákalu, nižší než 20°C . Tieto povrchovo aktívne látky s nízkymi bodmi zákalu môžu byť potom zapojené do spojenia s povrchovo aktívnou látkou s vysokým bodom zákalu, ako bude podrobnejšie popísané ďalej, pre vyššie čistiace účinky pri mastiach..

Najprednostnejšie povrchovo aktívne látky éterom zakončených poly-(oxyalkylovaných)alkoholov sú tie, v ktorých k je 1 a j je 1 tak, že povrchovo aktívne látky majú vzorec:



v ktorom R^1 , R^2 a R^3 sú definované vyššie a x je číslo s priemernou hodnotou od 1 do 30, prednostne od 1 do 20, a snáď najprednostnejšie od 6 do 18. Najprednostnejšie sú povrchovo aktívne látky, v ktorých R^1 a R^2 sú v rozmedzí od 9 do 14, R^3 je vodík vytvárajúci etylénoxy a x je rozmedzí od 6 do 15.



Povrchovo aktívne látky éterom zakončených poly(oxyalkylovaných)alkoholov zahrňujú tri všeobecné zložky, konkrétne lineárny alebo rozvetvený alkohol, alkylénoxid a zakončovací alkyléter. Zakončovací alkyléter a alkohol slúžia ako hydrofóbná, olej-rozpustná časť molekuly, pričom alkylénoxidová skupina vytvára hydrofilnú, vo vode rozpustnú časť molekuly.

Tieto povrchovo aktívne látky vykazujú výrazné zlepšenia vlastností pri škrvnách a povlakoch a pri odstránení masných špín než konvenčné povrchovo aktívne látky, keď sú použité v spojení s povrchovo aktívnymi látkami s vysokým bodom zákalu.

Všeobecne povedané, povrchovo aktívne látky éterom zakončených poly(oxyalkylén)alkoholov podľa predloženého vynálezu môžu byť vyrobené reagovaním alifatického alkoholu s epoxidom pre vytvorenie éteru, ktorý potom reaguje s bázou pre vytvorenie druhého epoxidu. Druhý epoxid potom reaguje s alkoxylovaným alkoholom pre vytvorenie nových zlúčenín podľa predloženého vynálezu. Príklady spôsobov prípravy povrchovo aktívnych látok éterom zakončených poly(oxyalkylovaných)alkoholov sú popísané ďalej:

Príprava C_{12/14} alkylglycidyléterov

C_{12/14} masné alkoholy (100,00 g, 0,515 mól) a chlorid ciničitý (058 g, 2,23 mmól, dostupný od Aldricha) sú spojené v 500 ml trojhrdlovej banke s guľatým dnom s pripevneným kondenzátorom, vstupom argónu, pridaným lievikom, magnetickým miešadlom a snímačom vnútornej teploty. Zmes je zahrievaná na 60°C. Epichlóhydrín (47,70 g, 0,515 mól, dostupný od Aldricha) je po kvapkách pridaný tak, aby sa udržiavala teplota medzi 60-65°C. Po miešaní ďalšiu hodinu pri 60°C je zmes ochladená na izbovú teplotu. Zmes je mechanickom miešaní upravená 50 % roztokom hydroxidu sodného (61,80 g, 0,773 mól, 50%). Po ukončení pridávania je zmes zahrievaná na teplotu 90°C po dobu 1,5 hodiny, ochladená a prefiltrovaná pomocou etanolu. Filtrát je separovaný a organická fáza je premytá vodou (100 ml), vysušená nad MgSO₄, prefiltrovaná a skoncentrovaná. Destilácia oleja pri 100 - 120° C (0,1 mm Hg) poskytne glycidyléter ako olej.

Príprava povrchovo aktívnych látok C_{12/14} alkyl-C_{9/11} éterom zakončených alkoholov

Neodol® 91-8 (20,60 g, 0,0393 mól etoxylátový alkohol dostupný od Shell Chemical Co.) a chlorid ciničitý (058 g, 2,23 mmól) sú spojené v 250 ml trojhrdlovej banke s guľatým dnom s pripevneným kondenzátorom, vstupom argónu, pridaným



lievikom, magnetickým miešadlom a snímačom vnútornej teploty. Zmes je zahrievaná na teplotu 60°C, pri ktorej je po kvapkách pridávaný C_{12/14} alkyglycidyléter (110,00 g, 0,0393 mól) po dobu 15 minút. Po 18 hodinách miešania pri 60°C je zmes ochladená na izbovú teplotu a rozpustená v rovnakom diele dichlórmetánu. Roztok prechádza cez 2,5 cm blok silikagélu pri eluovaní dichlórmetánom. Filtrát je skoncentrovaný otočným odparovaním a potom je odobraný do guľatej pece (100°C, 0,5 mm Hg) s výťažkom povrchovo aktívnej látky ako oleja.

Povrchovo aktívne látky neiónových etoxylovaných / propoxylovaných mastných alkoholov

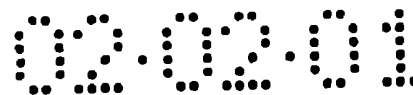
Etoxylované C₆-C₁₈ mastné alkoholy a C₆-C₁₈ zmiešané etoxylované / propoxylátové mastné alkoholy sú vhodné povrchovo aktívne látky pre tu uvedené použitie, najmä keď sú vo vode rozpustné. Etoxylátové mastné alkoholy sú prednostne C₁₀-C₁₈ etoxylátové mastné alkoholy so stupňom etoxylácie od 3 do 50, najprednostnejšie sú C₁₂-C₁₈ etoxylátové mastné alkoholy so stupňom etoxylácie od 3 do 40. Prednostne majú zmiešané etoxylátové / propoxylátové mastné kyseliny alkylový reťazec s 10 až 18 atómami uhlíka, stupeň etoxylácie od 3 do 30 a stupeň propoxylácie od 1 do 10.

Neiónové EO/PO kondenzáty s propylénglykolom

Pre tu uvedené použitie sú vhodné kondenzačné produkty etylénoxidu s hydrofóbnou bázou vytvorené kondenzáciou propylénoxidu a propylénglykolom. Hydrofóbná časť týchto zlúčenín má prednostne molekulovú hmotnosť od 1 500 do 1 800 a vykazuje nerozpustnosť vo vode. Príklady zlúčenín tohto typu zahrňujú určité z komerčne dostupných Pluronic™ povrchovo aktívnych látok, predávaných fy BASF.

Neiónové EO kondenzačné produkty s propylénoxid / etyléndiamín adičnými zlúčeninami

Pre tu uvedené použitie sú vhodné kondenzačné produkty etylénoxidu s produktom, ktorý je výsledkom reakcie propylénoxidu a etyléndiamínu. Hydrofóbný podiel týchto produktov pozostáva z reakčného produktu etyléndiamínu a nadbytku propylénoxidu a vo všeobecnosti má molekulovú hmotnosť od 2 500 do 3 000.



Príklady tohto typu neiónových povrchovo aktívnych látok zahrňujú určité z komerčne dostupných Tetronic™ zlúčenín, predávaných fy BASF.

Systém zmiešaných neiónových povrchovo aktívnych látok

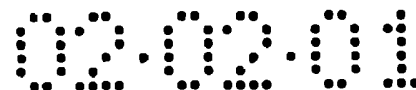
V prednostnom uskutočnení podľa predloženého vynálezu detergentná tableta zahrňuje systém zmiešaných neiónových povrchovo aktívnych látok zahrňujúci aspoň jednu neiónovú povrchovo aktívnu látku s nízkym bodom zákalu a aspoň jednu neiónovú povrchovo aktívnu látku a vysokým bodom zákalu.

„Bod zákalu“, ako je tu použitý, je dobre známa vlastnosť neiónových povrchovo aktívnych látok, z čoho vyplýva, že povrchovo aktívna látka sa stáva menej rozpustnou so zvyšujúcou sa teplotou; teplota, pri ktorej je vzhľad druhej fázy pozorovateľný sa nazýva „bod zákalu“ (viď Kirk Othmer's Encyklopedia of Chemical Technology, 3.vyd. zv. 22, str.360-379).

Ako je tu použitá, neiónová povrchovo aktívna látka s „nízkym bodom zákalu“ je definovaná ako prísada systému povrchovo aktívnych látok majúca bod zákalu nižší než 30°C, prednostne nižší než 20°C a najprednostnejšie nižší než 10°C. Typické neiónové povrchovo aktívne látky s nízkym bodom zákalu zahrňujú neiónové alkoxylátové povrchovo aktívne látky, najmä etoxyláty odvodené od primárneho alkoholu, a polyoxypropylén / polyoxyetylén / polyoxypropylén (PO/EO/PO) reverzné blokové polyméry. Také neiónové povrchovo aktívne látky s nízkym bodom zákalu zahrňujú tiež napríklad etoxylátové-propoxylátové alkoholy (napr. Olin Corporation's Poly-Tergent® SLF18), epoxy zakončené poly(oxyalkylované)alkoholy (napr. Olin Corporation's Poly-Tergent® SLF18B série neiónových, popísaných napr. vo WO94/22800 publikovanom 13. októbra 1994 od Olin Corporation) a povrchovo aktívne látky éterom zakončených poly(oxyalkylovaných) alkoholov.

Neiónové povrchovo aktívne látky môžu prípadne obsahovať propylénoxid v množstve do 15 hmotn. %. Iné prednostné neiónové povrchovo aktívne látky môžu byť pripravené spôsobmi popísanými v US patente 4 223 163 vydanom 16. septembra 1980, Builloty, zahrnutému tu referenciou.

Neiónové povrchovo aktívne látky s nízkym bodom zákalu doplnkovo zahrňujú polymérnu zlúčeninu s polyoxyetylénym, polyoxypropylénovým blokom. Polymérne zlúčeniny s polyetylénovým, polypropylénovým blokom zahrňujú tie, ktoré sú založené na etylénglykole, propylénglykole, glycerole, trimetylolpropáne a etyléndiamíne ako iniciátore reakčnej vodíkovej zlúčeniny. Určité z blokových



polymérov zlúčenín povrchovo aktívnych látok označené PLURONIC[®], REVERSED PLURONIC[®], a TETRONIC[®] od BASF-Wyandotte Corp., Wyandotte, Michigan, sú vhodné u ADD kompozícií podľa vynálezu. Prednostné príklady zahrňujú REVERSED PLURONIC[®] 25R2 A TETRONIC[®] 702. Také povrchovo aktívne látky sú v tu uvedenom typicky užitočné ako neiónové povrchovo aktívne látky s nízkym bodom zákalu.

Ako je tu použitá neiónová povrchovo aktívna látka s „vysokým bodom zákalu“ je definovaná ako zložka systému povrchovo aktívnej látky majúca bod zákalu vyšší než 40°C, prednostne vyšší než 50°C a najprednostnejšie vyšší než 60°C. Systém neiónových povrchovo aktívnych látok prednostne zahrňuje etoxylátové povrchovo aktívne látky odvodené z reakcie monohydroxyalkoholu alebo alkylfenolu obsahujúcich od 8 do 20 atómov uhlíka, s 6 až 15 mólmí etylénoxidu na mól alkoholu alebo alkylfenolu v priemere. Také neiónové povrchovo aktívne látky s „vysokým bodom zákalu“ zahrňujú napríklad Tergitol 15S9 (dodávaný Union Carbide), Rhodasurf TMD 8,5 (dodávaný Rhone Poulenc) a Neodol 91-8 (dodávaný Shell).

Taktiež je na účely tohto vynálezu prednostné, že neiónová povrchovo aktívna látka s vysokým bodom zákalu má hydrofilno-lipofilnú rovnovážnu („HLB“; viď Kirk Othmer uvedený predtým) hodnotu v rozmedzí od 9 do 15, prednostne 11 až 15. Také látky zahrňujú napríklad Tergitol 15S9 (dodávaný Union Carbide), Rhodasurf TMD 8,5 (dodávaný Rhone Poulenc) a Neodol 91-8 (dodávaný Shell).

Ďalšia neiónová povrchovo aktívna látka s vysokým bodom zákalu je odvodená od priameho alebo prednostne rozvetveného reťazca alebo sekundárneho masného alkoholu obsahujúcich od 6 do 20 atómov uhlíka (C₆-C₁₂ alkohol) vrátane sekundárnych alkoholov a primárnych alkoholov s rozvetveným reťazcom. Prednostne sú neiónové povrchovo aktívne látky s vysokým bodom zákalu rozvetvené alebo sekundárne alkoholetoxyláty, prednostnejšie zmiešané C_{9/11} alebo C_{11/15} rozvetvené alkoholetoxyláty kondenzované s priemerne od 6 do 15 mólov, prednostne od 6 do 12 mólov, a najprednostnejšie od 6 do 9 mólov etylénoxidu na mól alkoholu. Prednostne má etoxylovaná neiónová povrchovo aktívna látka takto odvodená úzke etoxylátové rozdelenie týkajúce sa priemeru.

Aniónové povrchovo aktívne látky

V podstate sú vhodné všetky aniónové povrchovo aktívne látky užitočné na čistiace účely. Tieto môžu zahrňovať soli (vrátane napríklad sodných, draselných,



amónnych a substituovaných amónnych solí, ako sú soli mono-, di- a trietanolamínu) aniónových síranov, sulfonátov, karboxylátov a sarkozinátové povrchovo aktívne látky. Prednostné sú povrchovo aktívne látky aniónových síranov.

Iné aniónové povrchovo aktívne látky zahŕňujú izetionáty, ako sú acylizetionáty, N-acyltauráty, amidy mastných kyselín metyltautidu, alkylsukcináty a sulfosukcináty, monoestery sulfosukcinátou (najmä nasýtené a nenasýtené C₁₂-C₁₈ monoestery) diestery sulfosukcinátu (najmä nasýtené a nenasýtené C₆-C₁₄ diestery), N-acylsarkozináty. Vhodné sú tiež živicové kyseliny a hydrogenované živicové kyseliny, ako je živica, hydrogenovaná živica, a živicové kyseliny a hydrogenované živicové kyseliny prítomné alebo odvodené od lojového tuku.

Aniónová síranová povrchovo aktívna látka

Aniónové síranové povrchovo aktívne látky vhodné pre tu uvedené použitie zahŕňujú priame a rozvetvené primárne a sekundárne alkylsírany, alkyletoxysírany, mastné oleoylglycerolsírany, alkylfenoletylénoxidétersírany, C₅-C₁₇ acyl-N-(C₁-C₂ alkyl) a -N-(C-C hydroxyalkyl)glukamínsírany, a sírany alkylpolysacharidov, ako sú sírany alkylpolyglukozidu (neiónové nesíranové zlúčeniny tu popísané).

Alkylsíranové povrchovo aktívne látky sú prednostne vybrané z priamych alebo rozvetvených primárnych C₁₀-C₁₈ alkylsíranov, prednostnejšie C₁₁-C₁₅ alkylsíranov s rozvetveným reťazcom a C₁₂-C₁₄ alkylsíranov s priamym reťazcom.

Alkyletoxysíranové povrchovo aktívne látky sú prednostne vybrané zo skupiny skladajúcej sa z C₁₀-C₁₈ alkylsíranov, ktoré boli etoxylované s od 0,5 do 20 mólov etylénoxidu na molekulu. Prednostnejšie je povrchovo aktívna látka C₁₁-C₁₈ alkyletoxysíran, prednostnejšie C₁₁-C₁₅ alkylsíran, ktorý bol etoxylovaný s od 0,5 do 7, prednostne od 1 do 5 mólov etylénoxidu na molekulu.

Zvlášť prednostný aspekt podľa vynálezu zahŕňa zmesi prednostných alkylsulfátových a alkyletoxysíranových povrchovo aktívnych látok. Také zmesi boli zverejnené v PCT patentovej prihláške č. WO93/18124.

Aniónová sulfonátová povrchovo aktívna látka

Aniónové sulfonátové povrchovo aktívne látky pre tu uvedené použitie zahŕňujú soli C₅-C₂₀ priame alkylbenzénsulfonáty, alkylestersulfonáty, C₆-C₂₂ primárne alebo sekundárne alkánsulfonáty, C₆-C₂₄ olefínsulfonáty, sulfónované polykarboxylové



kyseliny, alkylglycerolsulfonáty, mastné acylglycerolsulfonáty, mastné oleylglycerolsulfonáty a akékoľvek ich zmesi.

Aniónová karboxylátová povrchovo aktívna látka

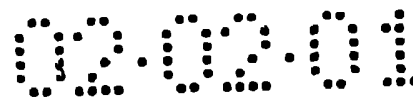
Vhodné aniónové karboxylátové povrchovo aktívne látky zahŕňujú alkyletoxykarboxyláty, alkylpolyetoxypolykarboxylátové povrchovo aktívne látky a mydlá ('alkylkarboxyly'), najmä určité sekundárne mydlá, ako tu boli popísané.

Vhodné alkyletoxykarboxyláty zahŕňujú tie, ktoré majú vzorec $RO(CH_2CH_2O)_xCH_2COO^{\cdot}M^+$, v ktorom R je C_6 až C_{18} alkylová skupina, x je v rozmedzí od 0 do 10 a etoxylátové rozdelenie je také, že na hmotnostnom základe, keď x je 0, je množstvo látky menšie než 20 % a M je kation. Vhodné alkylpolyetoxypolykarboxylátové povrchovo aktívne látky zahŕňujú tie, ktoré majú vzorec $RO-(CHR_1-CHR_2-O)-R_3$, v ktorom R je C_6 až C_{18} alkylová skupina, x je od 1 do 25, R_1 a R_2 sú vybrané zo skupiny skladajúcej sa z vodíka, metylkyselinového radikálu, radikálu jantárovej kyseliny, radikálu hydroxyjantárovej kyseliny a ich zmesí, a R_3 je vybrané zo skupiny skladajúcej sa z vodíka, substituovaného alebo nesubstituovaného uhl'ovodíka majúceho 1 až 8 atómov uhlíka, a ich zmesí.

Vhodné mydlové povrchovo aktívne látky zahŕňujú sekundárne mydlové povrchovo aktívne látky, ktoré obsahujú karboxylovú jednotku spojenú so sekundárnym uhlíkom. Prednostné sekundárne mydlové povrchovo aktívne látky pre tu uvedené použitie sú vo vode rozpustné členy vybrané zo skupiny skladajúcej sa z vo vode rozpustných solí 2-metyl-1-undekánovej kyseliny, 2-etyl-1-dekánovej kyseliny, 2-propyl-1-nonánovej kyseliny, 2-butyl-1-oktánovej kyseliny a 2-pentyl-1-heptánovej kyseliny. Určité mydlá môžu byť tiež zahrnuté ako potlačovače peny.

Povrchovo aktívne látky sarkozinátov alkalických kovov

Iné vhodné aniónové povrchovo aktívne látky sú sarkozináty alkalických kovov vzorca $R-CON(R^1)CH_2COOM$, v ktorom R je C_{15} - C_{17} priama alebo rozvetvená alkylová alebo alkenylová skupina, R^1 je C_1 - C_4 alkylová skupina a M je ión alkalického kovu. Prednostné príklady sú myristyl a oleoymetylsarkozináty vo forme ich sodných solí.



Amfotérna povrchovo aktívna látka

Vhodné amfotérne povrchovo aktívne látky pre tu uvedené použitie zahŕňujú amínoxidové povrchovo aktívne látky a alkylamfokarboxylové kyseliny.

Vhodné amínoxidy zahŕňujú tie zlúčeniny, ktoré majú vzorec $R^3(OR^4)_xN^0(R^5)_2$, v ktorom R^3 je vybrané z alkylovej, hydroxyalkylovej, acylamidopropoylovej a alkylfenylovej skupiny, alebo ich zmesí, obsahujúcich od 8 do 26 atómov uhlíka; R^4 je alkylénová alebo hydroxyalkylénová skupina obsahujúca od 2 do 3 atómov uhlíka, alebo ich zmesi; x je číslo od 0 do 5, prednostne od 0 do 3; a každé R^5 je alkylová alebo hydroxyalkylová skupina obsahujúca od 1 do 3, alebo polyetylénová skupina obsahujúca od 1 do 3 etylénoxidových skupín. Prednostné sú C_{10} - C_{18} alkyl dimetylaminoxid a C_{10} - C_{18} acylamidoalkyl dimetylaminoxid.

Vhodný príklad alkylamfodikarboxylovej kyseliny je Miranol™ C2M Conc. vyrábaný fy Miranol, Inc., Dayton, NJ.

Oboiónová povrchovo aktívna látka

Do týchto detergentných kompozícií môžu byť tiež začlenené oboiónové povrchovo aktívne látky. Tieto povrchovo aktívne látky môžu byť širšie popísané ako deriváty sekundárnych a terciárnych amínov, deriváty heterocyklických sekundárnych a terciárnych amínov, alebo deriváty kvartérneho amónia, kvartérneho fosfónia alebo terciárnych sulfóniových zlúčenín. Betainové a sultainové povrchovo aktívne látky sú ukázkové oboiónové povrchovo aktívne látky pre tu uvedené použitie.

Vhodné betainy sú tie zlúčeniny, ktoré majú vzorec $R(R^1)_2N^+R^2COO^-$, v ktorom R je C_6 - C_{18} uhľovodíková skupina, každé R^1 je typicky C_1 - C_3 alkyl, a R^2 je C_1 - C_5 uhľovodíková skupina. Prednostné betainy sú C_{12-18} dimetylaminiohexanoát a C_{10-18} acylamidopropán (alebo etán) dimetyl (alebo dietyl) betainy. Komplexné betainové povrchovo aktívne látky sú tiež vhodné pre tu uvedené použitie.

Katiónové povrchovo aktívne látky

Katiónové esterové povrchovo aktívne látky použité v tomto vynáleze sú prednostne vo vode dispergovateľné zlúčeniny majúce vlastnosti povrchovo aktívnej látky zahrňujúce aspoň jeden esterový (t.j. $-COO-$) podiel a aspoň jednu skupinu s katiónovým nábojom. Iné vhodné katiónové esterové povrchovo aktívne látky, vrátane cholínesterových povrchovo aktívnych látok, boli napríklad zverejnené v US patentoch č. 4228042, 4239660 a 4260529.



Vhodné kationové povrchovo aktívne látky zahrňujú kvartérne amóniové povrchovo aktívne látky vybrané z mono C₆-C₁₆, prednostne C₆-C₁₀ N-alkyl- alebo alkenylamóniových povrchovo aktívnych látok, v ktorých ostávajúce N polohy sú substituované metylovými, hydroxyetylovými alebo hydroxypropylovými skupinami.

Enzýmy

Enzýmy sú prednostné detergentné zložky prvej fázy a zvlášť druhej a / alebo prípadných ďalších fáz. Keď sú prítomné, uvedené enzýmy sú vybrané zo skupiny skladajúcej sa z celuláz, hemiceluláz, peroxidáz, proteáz, glukoamyláz, amyláz, xylanáz, lipáz, fosfolipáz, esteráz, kutináz, pektináz, keratanáz, reduktáz, oxidáz, fenoloxidáz, lipoxigenáz, lignináz, pulumanáz, tanáz, pentózanáz, malanáz, β -glukanáz, arabinozidáz, hyaluronidáz, chondroitináz, lakáz alebo ich zmesi.

Prednostné enzýmy zahrňujú proteázu, amylázu, lipázu, peroxidázu, kutinázu a / alebo celulázu v spojení s jedným alebo viacerými enzýmami degradujúcimi stenu rastlinnej bunky.

Celulázy použiteľné v predloženom vynáleze zahrňujú baktériovú alebo hubovú celulázu. Prednostne majú optimálne pH medzi 5 a 12 a aktivitu nad 50 CEVU (Cellulose Viskosity Unit). Vhodné celulázy sú zverejnené v US patente 4 435 307, Barbesgaard et al. J+1078384 a WO96/02653, ktoré popisujú hubové celulázy produkované z *Humicola insolens*, *Trichoderma*, *Thielavia* a *Sporotrichum*. EP 739 982 popisuje celulázy izolované z nových druhov *Bacillus*. Vhodné celulázy sú tiež zverejnené v GB-A-2 075 028; GB-A-2 095 275; DE-OS-2 247 832 a WO95/26398.

Príklady takých celuláz sú celulázy produkované kmeňom *Humicola insolens* (*Humicola grisea* var. *thermoidea*), najmä kmeňom *Humicola* DSM 1800. Iné vhodné celulázy pochádzajúce z *Humicola insolens* majúce molekulovú hmotnosť 50 kDa, izoelektrický bod 5,5 a obsahujú 415 aminokyselín; a ~43 kD endoglukanázá odvodená z *Humicola insolens*, DSM 1800 vykazujúca celulázovú aktivitu; prednostná endoglukanázová zložka má aminokyselinovú sekvenciu zverejnenú v PCT patentovej prihláške č. WO91/17243. Tiež vhodné celulázy sú EGIII celulázy z *Trichoderma longibrachiatum* popísané vo WO94/21801, Genencor, publikovanom 29. septembra 1994. Zvlášť vhodné celulázy sú celulázy majúce prínosy pre zachovaní farby. Príklady takých celuláz sú celulázy popísané v Európskej patentovej prihláške č. 91202879.2 podanej 6. novembra 1991 (Novo).



Karenzým a celuzym (Novo Nordisk A/s) sú zvlášť užitočné. Vid' tiež WO91/17244 a WO91/21801. Iné vhodné celulázy pre starostlivosť o tkaniny a/alebo čistiace vlastnosti sú popísané vo WO96/34092, WO96/17994 a WO95/24471.

Uvedené celulázy sú bežne začlenené v detergentnej kompozícii v množstve od 0,0001 hmotn. % do 2 hmotn. % aktívneho enzýmu z hmotnosti detergentnej kompozície.

Peroxidázové enzýmy sú použité v kombinácii so zdrojmi kyslíka, napr. peruhličitanom, perboritanom, persíranom, hydrogéperoxidom atď. Tieto sú použité pre „bieliaci roztok“, t.j. na zabránenie prenosu farbív alebo pigmentov odobraných zo substrátov pri premývacích operáciách do substrátov v premývacom roztoku. Peroxidázové enzýmy sú v doterajšom stave techniky známe a zahrňujú napríklad chrenovú peroxidázu, ligninázu a halogénperoxidázu, ako je chlór- a brómperoxidáza. Peroxidázu obsahujúce detergentné kompozície sú zverejnené napríklad v PCT medzinárodnej prihláške WO89/099813, WO89/09813 a v Európskej patentovej prihláške EP č. 91202882.6 podanej 6. novembra 1991 a EP č. 96870013.8 podanej 20. februára 1996. Vhodný je tiež enzým lakcáza.

Prednostné urýchľovače sú substituovaný fenotiazín- a fenoxazín-10-fenotiazín-propionová kyselina (PPT), 10-etylfenotiazín-4-karboxylová kyselina (EPC), 10-fenoxazínpropionová kyselina (POP) a 10-metylfenoxazín (popísaný vo WO94/12621) a substituované syringáty (C_3 - C_5 substituované alkylsyringáty) a fenoly. Peruhličitan alebo perboritan sodný sú prednostné zdroje peroxidu vodíka.

Vhodné celulázy a / alebo peroxidázy sú bežne začlenené v detergentných kompozíciách v množstve od 0,0001 hmotn. % do 2 hmotn. % aktívneho enzýmu z hmotnosti detergentnej kompozície.

Iné prednostné enzýmy, ktoré môžu byť zahrnuté v detergentných kompozíciách podľa predloženého vynálezu, obsahujú lipázu. Vhodné lipázové enzýmy pre detergentné využitie zahrňujú tie, ktoré produkujú mikroorganizmy skupiny *Pseudomonas*, ako je *Pseudomonas stutzeri* ATCC 19.154, čo bolo zverejnené v Britskom patente 1 372 034. Vhodné lipázy zahrňujú tie, ktoré ukazujú pozitívnu imunologickú krížovú reakciu s protilátkou lipázy produkovanou mikroorganizmom *Pseudomonas fluorescent* IAM 1057. Táto lipáza je dostupná od Amano Pharmaceutical Co. Ltd., Nagoya, Japonsko, pod obchodným názvom Lipase P „Amano,“ ďalej len „Amano-P“. Iné vhodné komerčné lipázy zahrňujú Amano-CES, lipázy ex *Chromobacter viscosum*, napr. *Chromobacter viscosum* var. *lipolyticum*



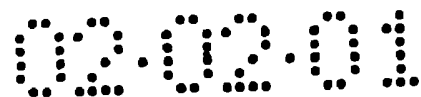
NRRLB 3673 od Toyo Jozo Co., Tagata, Japonsko; *Chromobacter viscosum* lipázy od US Biochemical Corp., USA a Disoynt Co., Holandsko, a lipázy ex *Pseudomonas gladioli*. Zvlášť vhodné sú lipázy, ako je M1 Lipase^R a Lipomax^R (Gist-Brocades) a Lipolase^R a Lipolase Ultra^R (Novo), u ktorých bolo zistené, že sú veľmi účinné pri použití v kombinácii s kompozíciami podľa predloženého vynálezu. Tiež vhodné sú lipolytické enzýmy popísané v EP 258 068, WO92/05249 a WO95/22615 patriace Novo Nordisk a WO94/03578, WO95/35381 a WO96/00292 patriace Unilever.

Tiež vhodné sú kutinázy [EC 3.1.1.50], ktoré môžu byť považované za osobitný druh lipáz, konkrétne lipáz, ktoré nevyžadujú medzifázovú aktiváciu. Ďalšie kutinázy pre detergentné kompozície boli popísané napr. vo WO-A-88/09367 (Genencor); WO90/09446 (Plant Genetic System) a WO94/14963 a WO94/14964 (Unilever).

Lipázy a / alebo kutinázy sú bežne začlenené v detergentných kompozíciách v množstve od 0,001 hmotn. % do 2 hmotn. % aktívneho enzýmu z hmotnosti detergentnej kompozície.

Vhodné proteázy sú subtilizíny, ktoré sú získané z jednotlivých kmeňov *B. subtilis* a *B. licheniformis* (subtilizín BPN a BPN'). Jedna vhodná proteáza je získaná z kmeňa *Bacillus* majúce pôsobenie v rozmedzí pH od 8 do 12, vyvinuté a predávané ako ESPERASE[®] od Novo Industries A/S z Dánska, ďalej „Novo“. Príprava tohto enzýmu a analógových enzýmov je popísaná v Britskom patente 1 243 784 patriacom Novo. Iné vhodné proteázy zahrňujú KANNASE[®], ALCALASE[®], DURAZYM[®] a SAVINASE[®] od Novo a MAXATASE[®], MAXACAL[®], PROPERASE[®] a MAXAPEM[®] (protein navrhol Macaxal) od Gist-Brocades. Proteolytické enzýmy tiež obsahujú modifikované bakteriálne serínové proteázy, ako sú popísané v Európskej patentovej prihláške 199 404, Venegas, publikovanej 29. októbra 1986, ktorá sa týka modifikovanému bakteriálnemu serínovému proteolytickému enzýmu, ktorý je tam nazvaný „Proteáza A“. Vhodný je ten, ktorý je nazvaný „Proteáza C“, ktorý je variantom alkalickej serínovej proteázy z *Bacillus*, v ktorom lyzín nahradil arginín v polohe 27, tyrozín nahradil treonín v polohe 274. Proteáza C je popísaná v EP 909115958:4 zodpovedajúcom WO91/06637 publikovanom 16. mája 1991. Geneticky modifikované varianty, zvlášť Proteázy C, sú tu tiež zahrnuté.

Prednostná proteáza týkajúca sa „Proteázy D“ je variant karbonylhydrolázy majúca aminokyselinové sekvencie nezistené v prírode, je odvodená od prekursora karbonylhydrolázy substituovaním rôznych aminokyselín na množstve



aminokyselinových rezíduí u uvedenej karbonylhydrolázy v polohe ekvivalentnej polohe +76, prednostne tiež v kombinácii s jednou alebo viac polohami aminokyselinových rezíduí ekvivalentnými tým, ktoré boli vybrané zo skupiny skladajúcej sa z +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/alebo +274 podľa číslovania *Bacillus amyloliquefaciens* subtilizín, popísaného vo WO95/10591 a v patentovej prihláške C. Ghosh et al, „Bleaching Compositions Comprising Protease Enzymes“ majúcej poradové číslo US 08/322 677 podanej 13. októbra 1994.

Tiež vhodné pre predložený vynález sú proteázy popísané v patentovej prihláške EP 251 446 a WO91/06637, proteáza BLAP[®] popísaná vo WO91/02792 a ich varianty popísané vo WO95/23211.

Viď tiež vysoké pH proteázy z *Bacillus* sp. NCIMB 40338 popísanej vo WO93/18140 A od Novo. Enzymové detergenty zahrňujúce proteázu, jeden alebo viac enzýmov a reverzibilný proteázový inhibítor sú popísané vo WO92/03529 A patriacom Novo. Keď je to žiadúce, proteáza majúca zníženú adsorpciu a zvýšenú hydrolýzu je prístupná, ako je popísané vo WO95/07791 od Procter & Gamble. Rekombinant proteázy podobný trypsínu vhodný pre tu uvedené detergenty je popísaný vo WO94/25583 od Novo. Iné vhodné proteázy sú popísané v EP 516 200 od Unilever.

Iné prednostné proteázové enzýmy zahrňujú enzýmy, ktoré sú variantom karbonylhydrolázy majúce aminokyselinové sekvencie nezistené v prírode, ktoré sú odvodené nahradením množstva aminokyselinových rezíduí prekursora karbonylhydrolázy rôznymi aminokyselinami, pričom uvedené množstvo aminokyselinových rezíduí sa nahradilo v prekuzore enzýmu v polohe +210 v kombinácii s jedným alebo viacerými z nasledujúcich rezíduí: +33, +62, +67, +76, +100, +101, +103, +104, +107, +128, +129, +130, +132, +135, +156, +158, +164, +166, +167, +170, +209, +215, +217, +218 a +222, kde číslované polohy zodpovedajú prirodzene sa vyskytujúcejmu subtilizínu z *Bacillus amyloliquefaciens* alebo ekvivalentným aminokyselinovým rezíduám v iných karbonylhydrolázach alebo subtilizínoch (ako je *Bacillus lentus* subtilizín). Prednostné enzýmy tohto typu zahrňujú tie, ktoré majú zmeny polohy +210, +76, +103, +104, +156 a +166.

Proteolytické enzýmy sú začlenené v detergentných kompozíciách podľa predloženého vynálezu v množstve 0,0001 hmotn. %, prednostne od 0,001 hmotn. %



do 0,2 hmotn. %, prednostnejšie od 0,005 hmotn. % do 0,1 hmotn. % čistého enzýmu z hmotnosti kompozície.

Amylázy (α a/alebo β) môžu byť zahrnuté pre odstránenie škvŕn na báze uhľovodanov. WO94/02597, Novo Nordisk A/S publikovaný 3. februára 1994 popisuje čistiace kompozície, ktoré začleňujú mutantné amylázy. Viď tiež WO95/10603, Novo Nordisk A/S publikovaný 20. apríla 1995. Iné amylázy známe pre použitie v čistiacich kompozíciách zahŕňujú α - aj β -amylázy. α -amylázy sú známe v doterajšom stave techniky a zahŕňujú tie, ktoré boli zverejnené v US patente č. 5 003 257; EP 252 666; WO91/00353; FR 2 676 456; EP 285 123; EP 525 610; EP 368 341; a Britskej patentovej špecifikácii č. 1 296 839 (Novo). Iné vhodné amylázy sú amylázy so zvýšenou stabilitou popísané vo WO94/18314 publikovanom 18. augusta 1994 a WO96/05295, Genencor publikovanom 22. februára 1996 a varianty amyláz majúce ďalšie modifikácie v bezprostrednom pôvodcovi dostupné od Novo Nordisk A/S, zverejnené vo WO95/10603 publikovanom v apríli 1995. Tiež vhodné sú amylázy popísané v EP 277 216, WO95/26397 a WO96/23873 (všetky od Novo Nordisk).

Príklady komerčných α -amylázových produktov sú Purafect Ox Am[®] od Genencor a Termamyl[®], Ban[®], Fungamyl[®] a Duramyl[®], Natalase[®], všetky dostupné od Novo Nordisk A/S Dánsko. WO95/26397 popisuje ďalšie vhodné amylázy: α -amylázy vyznačujúce sa tým, že majú špecifickú aktivitu aspoň o 25 % vyššiu než je špecifická aktivita Termamyl[®] v teplotnom rozmedzí 25^oC až 55^oC a pri pH hodnote v rozmedzí 8 až 10 meranú podľa aktivity vzorky α -amylázy Phadebas[®]. Vhodné sú varianty vyššie uvedených enzýmov popísané vo WO96/23873 (Novo Nordisk). Iné amylolytické enzýmy so zlepšenými vlastnosťami týkajúcimi sa aktivity a kombinácie termostability a vyššej aktivity sú popísané vo WO95/35382.

Prednostné amylázové enzýmy zahŕňujú tie, ktoré sú popísané vo WO95/26397 a v spolu prejednávanej prihláške Novo Nordisk PCT/DK96/00056.

Amylolytické enzýmy sú začlenené v detergentných kompozíciách podľa predloženého vynálezu v množstve od 0,0001 hmotn. % do 2 hmotn. %, prednostne od 0,00018 hmotn. % do 0,06 hmotn. %, prednostnejšie od 0,00024 hmotn. % do 0,048 hmotn. % čistého enzýmu z hmotnosti kompozície.

O zvlášť prednostnom uskutočnení detergentné tablety podľa predloženého vynálezu zahrňujú amylázové enzýmy, najmä tie, ktoré sú popísané vo

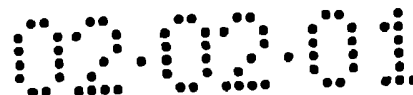


WO95/26397 a spolu prejednávanej prihláške Novo Nordisk PCT/DK96/00056 v kombinácii s doplnkovou amylázou.

Pod „doplnkovou“ je tu myslené pridanie jednej alebo viacerých amyláz vhodných pre detergentné účely. Príklady doplnkových amyláz (α - a/alebo β) sú popísané nižšie. WO94/02597 a WO95/10603, Novo Nordisk AVS popisuje čistiace kompozície, ktoré začleňujú mutantné amylázy. Iné amylázy známe pre použitie v čistiacich kompozíciách zahrňujú α - aj β -amylázy. α -amylázy sú známe v doterajšom stave techniky a zahrňujú tie, ktoré boli zverejnené v US patente č. 5 003 257; EP 252 666; WO91/00353; FR 2 676 456; EP 285 123; EP 525 610; EP 368 34; a Britskej patentovej špecifikácii č. 1 296 839 (Novo). Iné vhodné amylázy sú amylázy so zvýšenou stabilitou popísané vo WO94/18314 publikovanom 18. augusta 1994 a WO96/05295, Genecor publikovanom 22. februára 1996 a varianty amyláz majúce ďalšie modifikácie v bezprostrednom pôvodcovi dostupné od Novo Nordisk AVS, zverejnené vo WO95/10603. Tiež vhodné sú amylázy popísané v EP 277 216 (Novo Nordisk).

Príklady komerčných α -amylázových produktov sú Purafect Ox Am[®] od Genecor a Termamyl[®], Ban[®], Fungamyl[®] a Duramyl[®], všetky dostupné od Novo Nordisk AVS Dánsko. WO95/26397 popisuje ďalšie vhodné amylázy: α -amylázy vyznačujúce sa tým, že majú špecifickú aktivitu aspoň o 25 % vyššiu než je špecifická aktivita Termamyl[®] v teplotnom rozmedzí 25°C až 55°C a pri pH hodnote v rozmedzí 8 až 10 meranú podľa aktivity vzorky α -amylázy Phadebas[®]. Vhodné sú varianty vyššieuvedených enzýmov popísané vo WO96/23873 (Novo Nordisk). Iné amylolytické enzýmy so zlepšenými vlastnosťami týkajúcimi sa aktivity a kombinácie termostability a vyššej aktivity sú popísané vo WO95/35382. Prednostné doplnkové amylázy pre predložený vynález sú amylázy predávané pod obchodným názvom Purafect Ox Am^R popísané vo WO94/18314, WO96/05295 predávané Genecor; Termamyl[®], Fungamyl[®], Ban[®], Natalase[®] a Duramyl[®], všetky dostupné od Novo Nordisk AVS a Maxamyl[®] od Gist-Brocades.

Uvedené doplnkové amylázy sú vo všeobecnosti začlenené v detergentných kompozíciách podľa predloženého vynálezu v množstve od 0,0001 hmotn. % do 2 hmotn. %, prednostne od 0,00018 hmotn. % do 0,06 hmotn. %, prednostnejšie od 0,00024 hmotn. % do 0,048 hmotn. % čistého enzýmu z hmotnosti kompozície. Prednostne je pomer hmotnosti čistého enzýmu špecifickej amylázy k doplnkovej



amyláze medzi od 9:1 do 1:9, prednostnejšie medzi 4:1 do 1:4 a najprednostnejšie medzi 2:1 a 1:2.

Vyššie uvedené enzýmy môžu byť akéhokoľvek vhodného pôvodu, ako je rastlinný, živočíšny, bakteriálny, hubový a obilný pôvod. Pôvod môže byť mezofilný alebo extrémofilný (psychofilný, psychotrofný, termofilný, barofilný, alkalofilný, acidofilný, halogénofilný atď.). Tiež môžu byť použité čistené alebo nečistené formy týchto enzýmov. Mutanty môžu byť získané napr. proteinovým a/alebo genetickým inžinierstvom, chemickými a / alebo fyzikálnymi modifikáciami prírodných enzýmov. Rovnako bežná prax je vyjadrením enzýmu cez hostiteľské organizmy, v ktorých bol genetický materiál zodpovedný za produkciu enzýmu klonovaný.

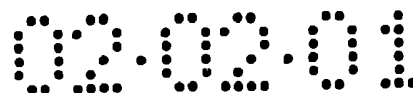
Uvedené enzýmy sú bežne začlenené v detergentnej kompozícii v množstve od 0,0001 hmotn. % do 2 hmotn. % aktívneho enzýmu z hmotnosti detergentnej kompozície. Enzýmy môžu byť pridané ako separátne jednotlivé prísady (vzorky, granuláty, stabilizované kvapaliny atď. obsahujúce jeden enzým) alebo zmesi dvoch alebo viac enzýmov (napr. kogranuláty).

Iné vhodné detergentné prísady, ktoré môžu byť dodané sú enzýmové oxidačné premývače, ktoré sú popísané v spoluprerokovávanej Európskej patentovej prihláške 92870018.6 podanej 31. januára 1992. Príklady takých enzýmových oxidačných premývačov sú etoxylované tetraetylénpolyamíny.

Rozsah enzýmových látok a prostriedky pre ich začlenenie do syntetických detergentných kompozícií sú tiež zverejnené vo WO93/07263 A a WO93/07260 A od Genencor International, WO89/08694 A od Novo a US 3 553 139 z 5. januára 1971 od Mc Carty et al. Enzýmy sú ďalej zverejnené v US 4 101 457, Place et al, 18. júla 1978 a v US 4 507 219, Hughes, 26. marec 1985. Enzýmové látky užitočné pre kvapalné detergentné formulácie a ich začlenenie do takých formulácií je zverejnené v US 4 261 868, Hora et al, 14. apríl 1981. Enzýmy pre použitie v detergentoch môžu byť stabilizované rôznymi technikami. Enzýmové stabilizačné techniky sú zverejnené a doložené príkladom v US 3 600 319, 17. august 1971, Gelde et al, EP 199 405 a EP 200 586, 29. október 1986, Venegas. Užitočný *Bacillus*, sp. AC13 dávajúci proteázy, xylanázy a celulózy je popísaný vo WO 94/01532 A od Novo.

Bieliace činidlo

Vysoko prednostná zložka kompozície detergentných zložiek je bieliace činidlo. Vhodné bieliace činidlá zahŕňujú chlór a kyslík uvoľňujúce bieliace činidlá.



V jednom prednostnom aspekte kyslík uvoľňujúce bieliace činidlo obsahuje zdroj peroxidu vodíka a organické peroxykyselinové bieliace prekurzorové zlúčeniny. Produkcia organických peroxykyselín sa vyskytuje prostredníctvom in situ reakcie prekursora so zdrojom peroxidu vodíka. Prednostné zdroje peroxidu vodíka zahrňujú anorganické perhydrátové bieliace roztoky. V alternatívnom prednostnom aspekte je predvytvorená organická peroxykyselina začlenená priamo do kompozície. Uvažované sú tiež kompozície obsahujúce zmesi zdroja peroxidu vodíka a prekursor organickej peroxykyseliny v kombinácii s predvytvorenou organickou peroxykyselinou.

Anorganické perhydrátové bieliace roztoky

Kompozície detergentných zložiek prednostne zahrňujú zdroj peroxidu vodíka, a kyslík uvoľňujúce bieliace činidlo. Vhodné zdroje peroxidu vodíka zahrňujú anorganické perhydrátové soli.

Anorganické perhydrátové soli sú bežne začlenené vo forme sodnej soli v množstve od 1 hmotn. % do 40 hmotn. %, prednostnejšie od 2 hmotn. % do 30 hmotn. % a najprednostnejšie od 5 hmotn. % do 25 hmotn. % kompozícií.

Príklady anorganických perhydrátových solí zahrňujú soli perboritanu, peruhličitanu, perfosforečnanu, persíranu a perkremičitanu. Anorganické perhydrátové soli sú normálne soli alkalických kovov. Anorganické perhydrátové soli môžu byť zahrnuté ako kryštalické pevné látky bez ďalšej ochrany. U určitých perhydrátových solí však prednostné uskutočnenie takých granulovaných kompozícií využíva potiahnutú formu materiálu, ktorá zabezpečuje lepšiu stabilitu uskladnenia pre perhydrátové soli v granulovanom produkte.

Perbotitan sodný môže byť vo forme monohydrátu menovitého vzorca $\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2$ alebo tetrahydrát $\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Peruhličitany alkalických kovo, najmä peruhličitan sodný, sú prednostné perhydráty pre inklúziu v kompozíciách v súlade s vynálezom. Peruhličitan sodný je adičná zlúčenina majúca vzorec zodpovedajúci $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ a je komerčne dostupný ako kryštalická pevná látka. Peruhličitan sodný ako adičná zlúčenina peroxidu vodíka, má tendenciu pri rozpúšťaní celkom rýchlo uvoľňovať peroxid vodíka, ktorý môže zvýšiť zámer vzrastu lokalizovaných bieliacich koncentrácií. Peruhličitan je najprednostnejšie začlenený do takých kompozícií v potiahnutej forme, ktorá zabezpečuje stabilitu v produkte.



Vhodný potiahnutý materiál zabezpečujúci v produkte stabilitu zahŕňa zmiešané soli vo vode rozpustných síranov a uhličitanov alkalických kovov. Také povlaky spolu s postupmi pot'ahovania boli doteraz popísané v GB 1 466 799, udelenom pre Interlox 9. marca 1977. Hmotnostný pomer zmiešanej soli potiahnutého materiálu k peruhličitanu leží v rozmedzí od 1 : 200 do 1 : 4, prednostnejšie od 1 : 99 do 1 : 9 a najprednostnejšie od 1 : 49 do 1 : 19. Prednostne je zmiešaná soľ síran sodný a uhličitan sodný, ktorý má všeobecný vzorec $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$, v ktorom n je od 0,1 do 3, prednostne n je od 0,3 do 1,0 a najprednostnejšie n je od 0,2 do 0,5.

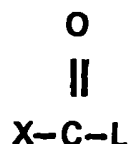
Ďalší vhodný potiahnutý materiál zabezpečujúci v produkte stabilitu zahŕňa pomer kremičitanu sodného $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ od 1,8 : 1 do 3,0 : 1, prednostne 1,8 : 1 do 2,4 : 1, a/alebo metakremičitan, prednostne použitý v množstve od 2 hmotn. % do 10 hmotn. % (bežne od 3 hmotn. % do 5 hmotn. %) SiO_2 anorganickej perhydrátovej soli. Kremičitan horečnatý môže byť tiež zahrnutý ako potiahnutie. Vhodné sú tiež povlaky, ktoré obsahujú soli kremičitanu a boritanu alebo kyselinu boritú alebo iné anorganické látky.

Tiež môžu byť v predložennom vynáleze použité iné povlaky, ktoré obsahujú vosky, oleje, mastné mydlá.

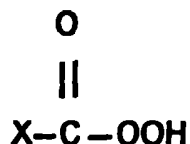
Peroxymonopersíran draselný je ďalšou anorganickou perhydrátovou soľou s využitím v tu uvedených kompozíciách.

Prekursor peroxykyselinového bieliaceho činidla

Prekuzory peroxykyselinových bieliacich činidiel sú zlúčeniny, ktoré reagujú s peroxidom vodíka v perhydrolyznej reakcii, aby vytvorili peroxykyselinu. Vo všeobecnosti môžu byť prekuzory peroxykyselinových bieliacich činidiel predstavované ako



v ktorom L je odštiepujúca sa skupina a X je v podstate akákoľvek funkcia tak, aby pri perhydrolyze bola štruktúra vytvorenej peroxykyseliny



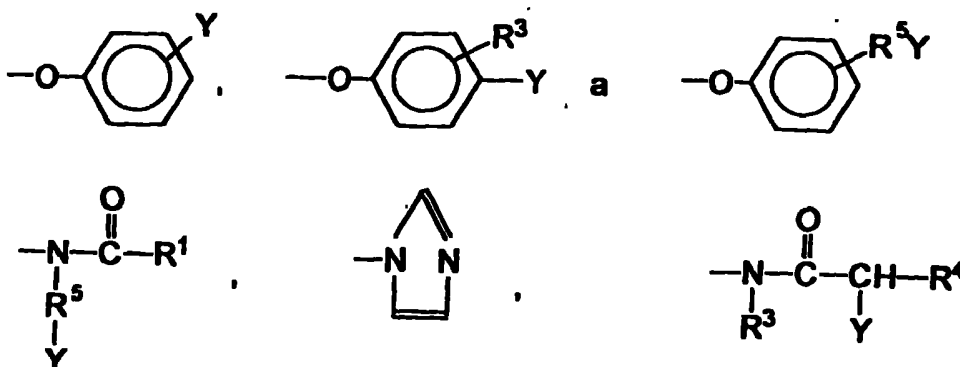
Prekurzor peroxykyselinového bieliaceho činidla je prednostne začlenený v množstve od 0,5 hmotn. % do 20 hmotn. %, prednostnejšie od 1 hmotn. % do 10 hmotn. %, najprednostnejšie od 1.5 hmotn. % do 5 hmotn. % kompozícií.

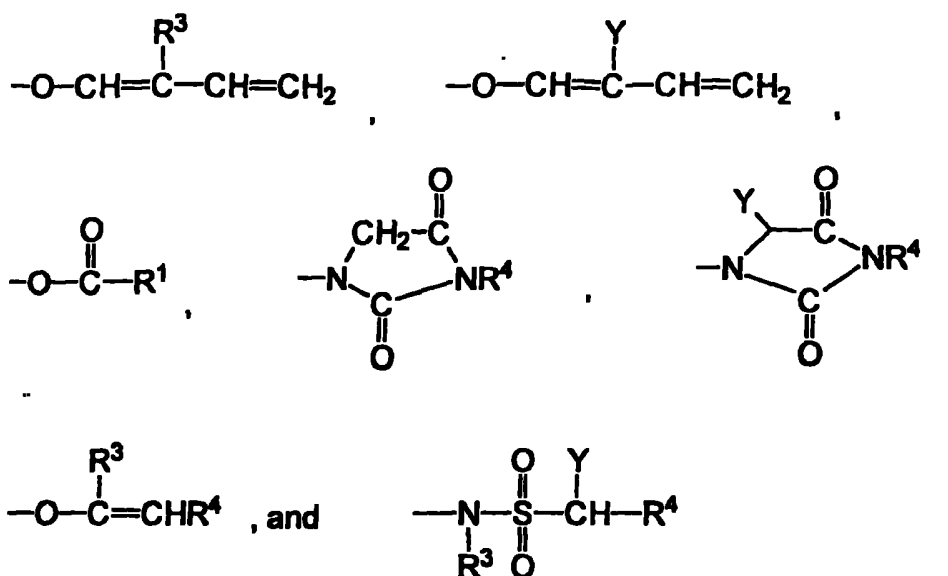
Vhodný prekurzor peroxykyselinových bieliacich činidiel typicky obsahuje N- alebo O-acyl skupiny, ktorých prekurzory môžu byť vybrané zo širokého rozsahu tried. Vhodné triedy zahŕňujú anhydridy, estery, imidy, laktámy a acylované deriváty imidazolov a oxímov. Príklady užitočných látok v týchto triedach sú zverejnené v GB-A-1586789. Vhodné estery sú zverejnené v GB-A-836988, 864798, 1147871, 2143231 a EP-A-0170386.

Odštiepujúce sa skupiny

Odštiepujúca sa skupina, tu uvedená L skupina, musí byť dostatočne reaktívna pri perhydrolyznej reakcii, aby sa vyskytla v optimálnom časovom rámci (t.j. premývacom cykle). Ak je však L príliš reaktívna, tento aktivátor bude ťažké stabilizovať pre použitie v bieliacej kompozícii.

Prednostné L skupiny sú vybrané zo skupiny skladajúcej sa z:





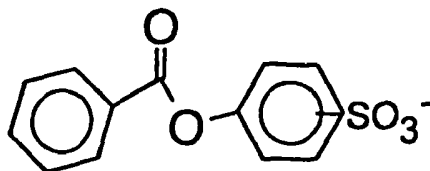
a ich zmesi, v ktorých R^1 je alkylová, arylová alebo alkarylová skupina obsahujúca od 1 do 14 atómov uhlíka, R^3 je alkylový reťazec obsahujúci od 1 do 8 atómov uhlíka, R^4 je vodík alebo R^3 , R^5 je alkenylový reťazec obsahujúci od 1 do 8 atómov uhlíka a Y je vodík alebo rozpustiteľná skupina. Každé R^1 , R^3 a R^4 môže byť substituované v podstate každou funkčnou skupinou zahrňujúcou napríklad alkylovú, hydroxylovú, halogénovú, amínovú, nitrozylovú, amidovú a amóniovú alebo alkylamóniovú skupinu.

Prednostné rozpustiteľné skupiny sú $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$, $-\text{CO}_2^-\text{M}^+$, $-\text{SO}_4^-\text{M}^+$, $-\text{N}^+(\text{R}^3)_4\text{X}^-$ a $\text{O}^-\text{N}(\text{R}^3)_3$ a najprednostnejšie $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ a CO_2^-M^+ , v ktorých R^3 je alkylový reťazec obsahujúci od 1 do 4 atómov uhlíka, M je kation zabezpečujúci rozpustnosť bieliaceho aktivátora a X je anión, ktorý zabezpečuje rozpustnosť bieliaceho aktivátora. Prednostne je M alkalický kov, amóniový alebo substituovaný amóniový kation, sodík a draslík sú najprednostnejšie, a X je halogenidový, hydroxidový, metylsíránový alebo acetátový anión.

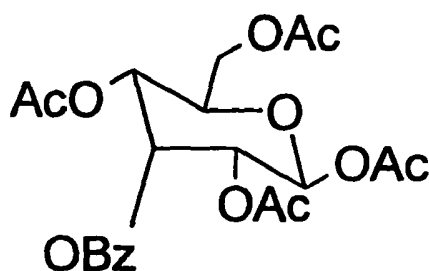
Prekurzor perbenzoovej kyseliny

Zlúčenina prekurzora perbenzoovej kyseliny poskytuje pri perhydrolyze perbenzoovú kyselinu.

Vhodné zlúčeniny prekursora O-acylovanej perbenzoovej kyseliny zahrňujú substituované a nesubstituované benzoyloxybenzénsulfonáty, vrátane napríklad benzoyloxybenzénsulfonátu:



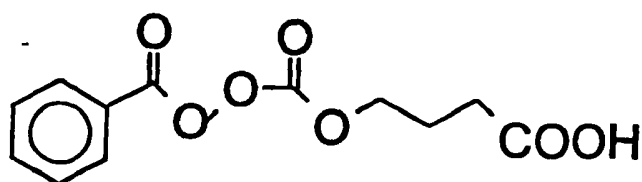
Tiež vhodné sú benzoylačné produkty sorbitolu, glukózy a všetkých sacharidov s benzoylujúcimi činidlami, vrátane napríklad:



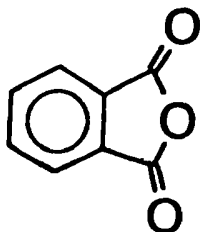
Ac=COCH₃; Bz=benzoyl

Zlúčeniny prekursora perbenzoovej kyseliny imidového typu zahrňujú N-benzoylsukcínimid, tetrabenzoyletyléndiamín a N-benzoyl substituované močoviny. Vhodné prekuzory perbenzoovej kyseliny imidazolového typu zahrňujú N-benzoylimidazol a N-benzoylbenzimidazol a ďalšie užitočné N-acyl skupinu obsahujúce prekuzory perbenzoovej kyseliny zahrňujú N-benzoylpyrolidón, dibenzoyltaurín a benzoylpyroglutámovú kyselinu.

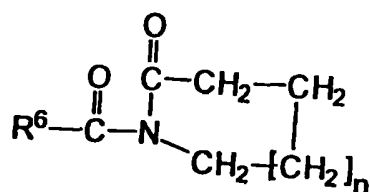
Iné prekuzory perbenzoovej kyseliny zahrňujú benzoyldiacylperoxydy, benzoyltetraacylperoxydy a zlúčeninu majúcu vzorec:



Ftalanhydrid je ďalšou vhodnou tu uvedenou zlúčeninou prekursora perbenzoovej kyseliny:



Vhodné prekuzory N-acylovaney laktámovej perbenzoovej kyseliny majú vzorec:



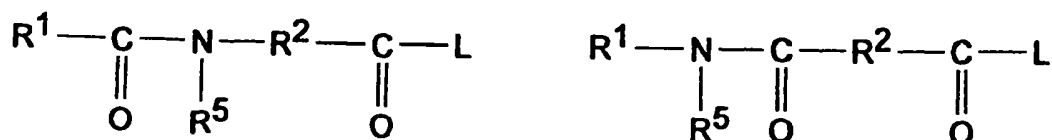
v ktorom n je od 0 do 8, prednostne od 0 do 2, a R⁶ je benzoylová skupina.

Prekuzory derivátov perbenzoovej kyseliny

Prekuzory derivátov perbenzoovej kyseliny poskytujú pri hydrolýze substituované perbenzoové kyseliny.

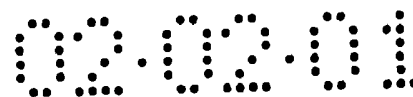
Vhodné prekuzory substituovaných derivátov perbenzoovej kyseliny zahŕňujú všetky tu uvedené zverejnené perbenzoové prekuzory, v ktorých je benzoylová skupina substituovaná v podstate akoukoľvek funkčnou skupinou s nepozitívnym nábojom (t.j. nekatiónové), vrátane napríklad alkylovej, hydroxylovej, alkoxy, halogénovej, amínovej, nitrozylovej a amidovej skupiny.

Prednostné triedy prekuzorov substituovaných derivátov perbenzoovej kyseliny sú amido substituované zlúčeniny nasledujúceho všeobecného vzorca:



alebo

v ktorom R¹ je arylová alebo alkarylová skupina s od 1 do 14 atómov uhlíka, R² je arylénová alebo alkarylénová skupina obsahujúca od 1 do 14 atómov uhlíka, a R⁵ je



vodík alebo alkylová, arylová alebo alkarylová skupina obsahujúca 1 až 10 atómov uhlíka a L môže byť v podstate každá odchádzajúca skupina. R prednostne obsahuje 4 až 8 atómov uhlíka. R¹ môže byť aryl, substituovaný aryl alebo alkylaryl obsahujúci rozvetvenie, substitúciu, alebo obe, a môže pochádzať zo syntetických zdrojov alebo prírodných zdrojov, vrátane príkladu, lojového tuku. Prípustné sú analógové štruktúrne variácie u R². Substitúcia môže zahŕňať alkylové, arylové, halogénové, dusíkové, sírne a iné typické substitučné skupiny alebo organické zlúčeniny. R⁵ je prednostne vodík alebo metyl. R¹ a R⁵ by nemali obsahovať celkom viac než 18 atómov uhlíka. Amido substituované bieliace aktívatory tohto typu sú popísané v EP-A-0170386.

Prekurzory kationových peroxykyselín

Zlúčeniny prekurzorov kationových peroxykyselín poskytujú pri perhydrolyze kationové peroxykyseliny.

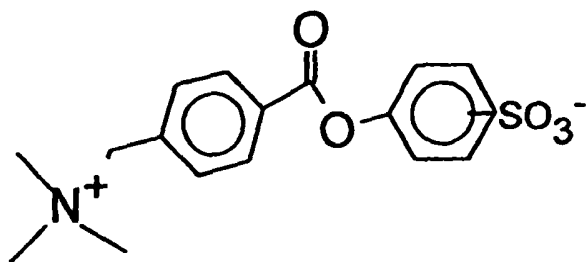
Typicky sú prekurzory kationových peroxykyselín vytvorené substituovaním časti peroxykyseliny vhodného prekurzora peroxykyseliny s funkčnou skupinou s pozitívnym nábojom, ako je amóniová alebo alkylamóniová skupina, prednostne etyl- alebo metylamóniová skupina. Prekurzory kationových peroxykyselín sú typicky prítomné v kompozíciách ako soľ s vhodným aniónom, ako je napríklad halogenidový ión alebo metylsírany ión.

Prekurzor peroxykyseliny, ktorý je tak kationovo substituovaný, môže byť perbenzoová kyselina, alebo jej substituované deriváty, prekurzor, ako už bolo popísané. Alternatívne prekurzor peroxykyseliny môže byť prekurzor alkylperkarboxylovej kyseliny alebo prekurzor amido substituovanej alkylperoxykyseliny, ako bude popísané ďalej.

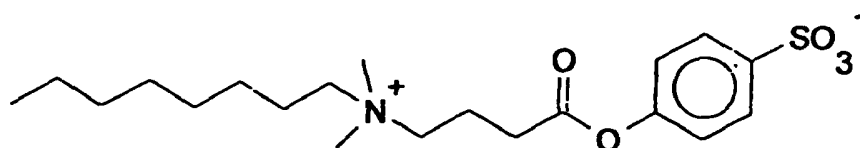
Prekurzory kationovej peroxykyseliny sú popísané v US patentoch 4 904 406; 4 751 015; 4 988 451; 4 397 757; 5 269 962; 5 127 852; 5 093 022; 5 106 528; UK 1 382 594; EP 475 512; 458396 a 284 292; a v JP87-318 332.

Vhodné prekurzory kationových peroxykyselín zahŕňujú všetky amóniove alebo alkylamóniove substituované alkyl, alebo benzoyloxybenzénsulfonáty, N-acylované kaprolaktámy a monobenzoyl-tetraacetyl-glukózobenzoylperoxydy.

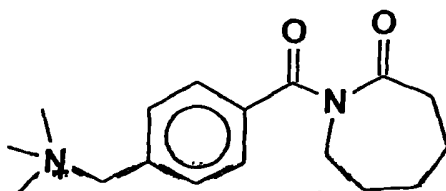
Prednostný kationovo substituovaný benzoyloxybenzénsulfonát je 4-(trimethylamónium)metylový derivát benzoyloxybenzénsulfonátu:



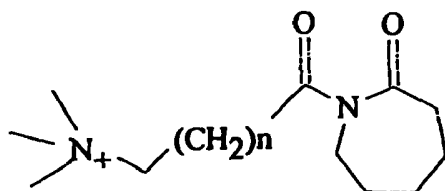
Prednostný kationovo substituovaný alkyloxybenzénsulfonát má vzorec:



Prednostné prekurzory kationových peroxykyselín triedy N-acylovaných kaprolaktámov zahrňujú trialkylamónium-metylénbenzoylkaprolaktámy, najmä trimetylamónium-metylénbenzoylkaprolaktám:

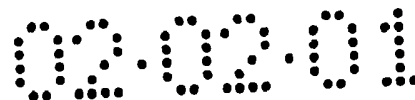


Iné prednostné prekurzory kationových peroxykyselín triedy N-acylovaných kaprolaktámov zahrňujú trialkylamónium-metylénalkylkaprolaktámy:



kde n je od 0 do 12, najmä od 1 do 5.

Ďalší prednostný prekurzor kationových peroxykyselín je 2-(N,N,N-trimetylamónium)etyl-4-sulfofenyluhličitanchlorid sodný.



Prekurzory bieliacich činidiel alkylperkarboxylových kyselín

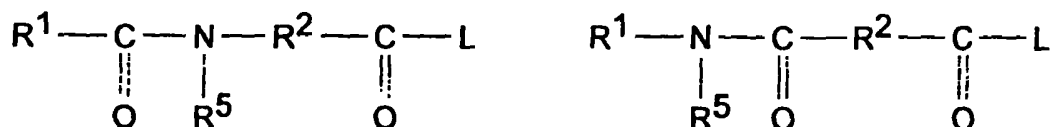
Prekurzory bieliacich činidiel alkylperkarboxylových kyselín vytvárajú pri perhydrolyze perkarboxylové kyseliny. Prednostné prekurzory tohto typu poskytujú pri perhydrolyze peroctovú kyselinu.

Prednostné prekurzory alkylperkarboxylových kyselín imidového typu zahrňujú N,N,N¹,N¹-tetraacetylované alkylénové diamíny, v ktorých alkylénová skupina obsahuje od 1 do 6 atómov uhlíka, najmä tie zlúčeniny, v ktorých alkylénová skupina obsahuje 1, 2 a 6 atómov uhlíka. Tetraacetyletyléndiamín (TAED) je zvlášť preferovaný.

Iné prednostné prekurzory alkylperkarboxylových kyselín zahrňujú 3,5,5-trimetylhexanoyloxybenzénsulfonát (izo-NOBS), nonanoyloxybenzénsulfonát sodný (NOBS), acetoxybenzénsulfonát sodný (ABS) a pentaacetylglukózu.

Prekurzory amido substituovaných alkylperoxykyselín

Tiež sú vhodné prekurzory amido substituovaných alkylperoxykyselín zahrňujúce tie, ktoré majú nasledujúce vzorce:



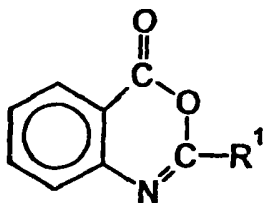
alebo

v ktorých R¹ je alkylová skupina s od 1 do 14 atómov uhlíka, R² je alkylénová skupina obsahujúca od 1 do 4 atómov uhlíka, a R⁵ je vodík alebo alkylová skupina obsahujúca 1 až 10 atómov uhlíka a L môže byť predstavovaný odchádzajúcou skupinou. R¹ prednostne obsahuje od 6 do 12 atómov uhlíka. R² prednostne obsahuje od 4 do 8 atómov uhlíka. R¹ môže byť priamy reťazec alebo rozvetvený alkyl obsahujúci rozvetvenie, substitúciu, alebo obe a môže pochádzať zo syntetických zdrojov alebo prírodných zdrojov, vrátane príkladu, lojového tuku. Prípustné sú analógové štruktúrne variácie u R². Substitúcia môže zahrňovať alkylové, arylové, halogénové, dusíkové, sírne a iné typické substitučné skupiny alebo organické zlúčeniny. R⁵ je prednostne vodík alebo metyl. R¹ a R⁵ by nemali

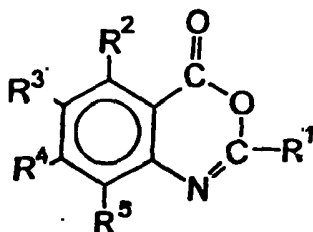
obsahovať celkom viac než 18 atómov uhlíka. Amido substituované bieliace aktívatory tohto typu sú popísané v EP-A-0170386.

Prekurzory benzoxazínových organických peroxykyselín

Tiež vhodné sú prekurzory zlúčenín benzoxazínového typu, ako boli zverejnené napríklad v EP-A-332 294 a EP-A-482 807, zvlášť tie, ktoré majú vzorec:

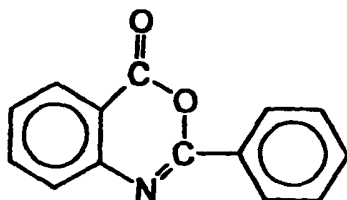


vrátane substituovaných benzoxazínov typu



v ktorom R¹ je vodík, alkyl, alkaryl, aryl, arylalkyl, a v ktorom R², R³, R⁴, a R⁵ môžu byť rovnaké alebo rôzne substituenty vybrané z vodíka, halogénu, alkylu, alkenylu, arylu, hydroxyly, alkoxyly, amino, alkylamino, COOR⁶ (kde R⁶ je vodík alebo alkylová skupina) a karbonyly.

Zvlášť prednostným prekurzorom benzoxazínového typu je:



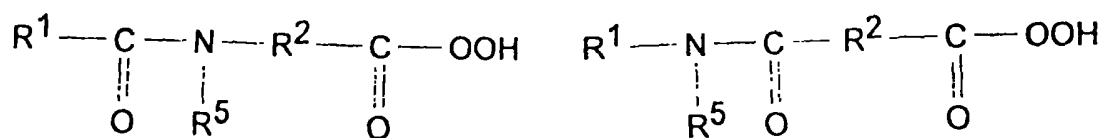
Predvytvorené organické peroxykyseliny

Bieliaci systém organických peroxykyselín môže obsahovať navyše, alebo ako alternatívu k prekurzoru bieliaceho činidla organickej peroxykyseliny, predvytvorenú



organickú peroxykyselinu typicky v množstve od 0,5 hmotn. % do 25 hmotn. %, prednostnejšie od 1 hmotn. % do 10 hmotn. % kompozície.

Prednostná trieda zlúčenín organických peroxykyselín sú amido substituované zlúčeniny nasledujúcich všeobecných vzorcov:



alebo

v ktorých R^1 je alkylová skupina s od 1 do 14 atómov uhlíka, R^2 je alkylénová, arylénová a alkarylénová skupina obsahujúca od 1 do 14 atómov uhlíka, a R^5 je vodík alebo alkylová, arylóvá alebo aralkylová skupina obsahujúca 1 až 10 atómov uhlíka. R^1 prednostne obsahuje od 6 do 12 atómov uhlíka. R^2 prednostne obsahuje od 4 do 8 atómov uhlíka. R^1 môže byť priamy reťazec alebo rozvetvený alkyl obsahujúci rozvetvenie, substitúciu, alebo obe a môže pochádzať zo syntetických zdrojov alebo prírodných zdrojov, vrátane príkladu, lojového tuku. Prípustné sú analógové štruktúrne variácie u R^2 . Substitúcia môže zahŕňať alkylové, arylóvé, halogénové, dusíkové, sírne a iné typické substitučné skupiny alebo organické zlúčeniny. R^5 je prednostne vodík alebo metyl. R^1 a R^5 by nemali obsahovať celkom viac než 18 atómov uhlíka. Amido substituované bieliace aktívatory tohto typu sú popísané v EP-A-0170386.

Iné organické peroxykyseliny zahŕňujú diacyl a tetraacylperoxydy, najmä diperoxydodekándiovú kyselinu, diperoxytetradekándiovú kyselinu a diperoxyhexadekándiovú kyselinu. Dibenzoylperoxid je v uvedenom prednostná organická peroxykyselina. Tiež sú vhodné mono- a diperazelainová kyselina, mono- a diperbrasilová kyselina a N-ftaloylaminoperoxykaprónová kyselina.

Kontrolovaná rýchlosť uvoľňovania - prostriedky

Prostriedky môžu byť uskutočnené pre kontrolovanie rýchlosti uvoľňovania bielidla, najmä kyslíkového bielidla do premývacieho roztoku.

Prostriedky pre kontrolovanie rýchlosti uvoľňovania bielidla môžu zabezpečiť kontrolované uvoľňovanie peroxidov do premývacieho roztoku.

Ďalší mechanizmus pre kontrolovanie rýchlosti uvoľňovania bielidla môže byť potiahnutím bielidla povlakom navrhnutým na uskutočnenie kontrolovaného uvoľňovania. Povlak môže potom napríklad zahrňovať slabo vo vode rozpustný materiál, alebo byť povlakom s dostatočnou hrúbkou, aby kinetiky rozpúšťania hrubého povlaku zabezpečili kontrolovanú rýchlosť uvoľňovania.

Povlakový materiál môže byť aplikovaný použitím rôznych metód. Akýkoľvek povlakový materiál je typicky prítomný v hmotnostnom pomere povlakového materiálu k bielidlu od 1 : 99 do 1 : 2, prednostne od 1 : 49 do 1 : 9.

Vhodné povlakové materiály zahrňujú triglycerid (napr. čiastočne hydrogenovaný rastlinný olej, sójový olej, olej balvlníkového semena), mono alebo diglyceridy, mikrokryštalické vosky, želatínu, celulózu, mastné kyseliny a akékoľvek ich zmesi.

Iné vhodné povlakové materiály môžu zahrňovať sírany alkalických kovov a alkalických zemín, kremičitany a uhličitanu, vrátane uhličitanu vápenatého a oxidov kremičitých.

Prednostný povlakový materiál, najmä zdroje bielidiel anorganických perhydrátových solí, zahrňujú kremičitan sodný $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ v pomere od 1,8 : 1 do 3,0 : 1, prednostne 1,8 : 1 do 2,4 : 1 a/alebo metakremičitan sodný, prednostne použitý v množstve od 2 hmotn. % do 10 hmotn. % (bežne od 3 hmotn. % do 5 hmotn. %) SiO_2 z hmotnosti anorganickej perhydrátovej soli.

Všetky povlakové materiály anorganických solí môžu byť kombinované s organickým spojivovým materiálom pri poskytovaní kompozitnej anorganickej soli / organických spojivových povlakov. Vhodné spojivá zahrňujú C_{10} - C_{20} alkoholetoxyláty obsahujúce od 5 do 100 mólov etylénoxidu na mól alkoholu a prednostnejšie C_{15} - C_{20} primárny alkoholetoxyláty obsahujúce 20 - 100 mólov etylénoxidu na mól alkoholu.

Iné prednostné spojivá zahrňujú určité polymérne materiály. Polyvinylpyrolidóny s priemernou molekulovou hmotnosťou od 12 000 do 70 000 a polyetylén glykoly (PEG) s priemernou molekulovou hmotnosťou od 600 do 5×10^6 , prednostne 1 000 až 400 000, najprednostnejšie 1 000 až 10 000 sú príkladmi takých polymérnych materiálov. %Dalšie príklady polymérnych materiálov užitočných ako spojivové činidlá sú kopolyméry anhydridu kyseliny maleinovej s etylénom, metylvinyléter alebo metakrylová kyselina, anhydrid kyseliny maleinovej vytvárajúce aspoň 20 mól. % polyméru. Tieto polymérne materiály môžu byť použité ako také, alebo v kombinácii s rozpúšťadlami, ako je voda, polypropylén glykol a vyššie uvedené

C₁₀-C₂₀ alkoholetoxyláty obsahujúce od 5 do 100 mólov etylénoxidu na mól. Ďalšie príklady spojív zahrňujú C₁₀-C₂₀ mono- a diglycerolétery a tiež C₁₀-C₂₀ masné kyseliny.

Deriváty celulózy, ako sú metylcelulóza, karboxymetylcelulóza a hydroxyetylcelulóza, a homo- alebo kopolymérne karboxylové kyseliny alebo ich soli sú inými príkladmi spojív vhodných pre tu uvedené použitie.

Jeden spôsob použitia povlakového materiálu vyžaduje aglomeráciu. Prednostbné aglomeračné postupy zahrňujú použitie ktorýchkoľvek organických spojivových materiálov tu popísaných. Môže byť použitý každý konvenčný aglomerátor / miešač zahrňujúci, ale nie obmedzený na panvicu, typy otočného bubna a vertikálneho miešadla. Roztopené povlakové kompozície môžu byť tiež aplikované, buď vyliatím alebo sprejovým rozstrekom na pohybujúce sa lôžko bieliaceho činidla.

Iné prostriedky uskutočnenia požadovaného kontrolovaného uvoľňovania zahrňujú mechanické prostriedky pre zmenenie fyzikálnych vlastností bielizidla pre kontrolu jeho rozpustnosti a rýchlosti uvoľňovania. Vhodné protokoly môžu zahrňovať kompresiu, mechanické vstrekovanie, manuálne vstrekovanie a úpravu rozpustnosti bieliacej zlúčeniny selekciou veľkosti častíc každej časticovej zložky.

Ak výber veľkosti častíc bude závisieť na kompozícii časticovej zložky aj na požiadavke splnenia žiadúcich kontrolovaných uvoľňovacích kinetík, je žiadúce, aby veľkosť častíc bola väčšia než 500 mikrometrov, prednostne majúca priemer častice od 800 do 1 200 mikrometrov.

Doplnkové protokoly pre uskutočnenie prostriedkov kontrolovaného uvoľňovania zahrňujú výber všetkých ostatných zložiek matrice detergentnej kompozície tak, že keď je kompozícia zavedená do premývacieho roztoku, iónová sila prostredia v tomto roztoku umožní, aby boli dosiahnuté požadované uvoľňovacie kinetiky.

Kov obsahujúci bieliaci katalyzátor

Tu popísané kompozície, ktoré obsahujú bielizidlo ako detergentnú zložku, môžu doplnkovo obsahovať ako prednostnú zložku kov obsahujúci bieliaci katalyzátor. Prednostne je kov obsahujúcim bieliacim katalyzátorom prechodný prvok obsahujúci bieliaci katalyzátor, prednostnejšie mangán alebo kobalt obsahujúci bieliaci katalyzátor.



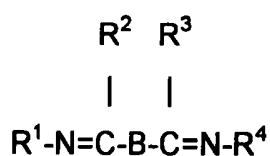
Vhodný typ bieliaceho katalyzátora je katalyzátor zahrňujúci kation ťažkého kovu definovanej bieliacej katalytickej aktivity, ako je meď, kationy železa, prídavný kation kovu majúci malú alebo žiadnu bieliacu katalytickú aktivitu, ako je kation zinku alebo hliníka, a ochranný prostriedok majúci definované konštanty stability pre katalytické a prídavné kationy kovu, zvlášť etyléndiamíntetraoctová kyselina, etyléndiamíntetra(metylénfosfóniová kyselina) a ich vo vode rozpustné soli. Také katalyzátory sú zverejnené v US patente 4 430 243.

Prednostné typy bieliacich katalyzátorov zahrňujú mangánové komplexy zverejnené v US patentoch 5 246 621 a 5 244 594. Prednostné príklady týchto katalyzátorov zahrňujú $\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{u-O})_3(1,4,7\text{-trimetyl-1,4,7-triazacyklononán})_2(\text{PF}_6)_2$, $\text{Mn}^{\text{III}}_3(\text{u-O})_1(\text{u-Oac})_2(1,4,7\text{-trimetyl-1,4,7-triazacyklononán})_2(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\text{u-O})_6(1,4,7\text{-triazacyklononán})_4(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mn}^{\text{III}} \text{Mn}^{\text{IV}}_4(\text{u-O})_1(\text{u-Oac})_2(1,4,7\text{-trimetyl-1,4,7-triazacyklononán})_2(\text{ClO}_4)_3$ a ich zmesi. Ďalšie sú popísané v Európskej patentovej publikácii č. 549 272. Iné ligandy vhodné pre tu uvedené použitie zahrňujú 1,5,9-trimetyl-1,5,9-triazacyklododekán, 2-metyl-1,4,7-triazacyklononán, 2-metyl-1,4,7-triazacyklononán, 1,2,4,7-tetrametyl-1,4,7-triazacyklononán, a ich zmesi.

Bieliace katalyzátory užitočné pre použitie môžu byť vybrané ako príslušné pre predložený vynález. Pre príklad vhodné bieliace katalyzátory vid' US patenty 4 246 612 a 5 227 084. Vid' tiež US patent 5 194 416, ktorý hovorí o komplexoch mononukleárneho mangánu (IV), ako je $\text{Mn}(1,4,7\text{-trimetyl-1,4,7-triazacyklononán})(\text{OCH}_3)_3(\text{PF}_6)_3$.

Ešte ďalší typ bieliaceho katalyzátora, ako bol zverejnený v US patente 5 114 606, je vo vode rozpustný komplex mangánu (III) a / alebo (IV) s ligandom, ktorý je hekarboxylátová polyhydroxy zlúčenina majúca aspoň tri za sebou nasledujúce C-OH skupiny. Prednostné ligandy zahrňujú sorbitol, iditol, dulsitol, manitol, xylitol, arabitól, adonitol, mezoerytritol, mezoinozitol, laktózu a ich zmesi.

US patent 5 114 611 hovorí o bieliacom katalyzátore zahrňujúcom komplex prechodných kovov, vrátane Mn, Co, Fe, alebo Cu, s nemakrocyclickým ligandom. Uvedené ligandy majú vzorec:



v ktorom každé R^1 , R^2 , R^3 a R^4 môže byť vybrané z vodíka, substituovanej alkylovej alebo arylovej skupiny tak, že $R^1-N=C-R^2$ a $R^3-C=N-R^4$ vytvárajú päť alebo šesťčlenný kruh. Uvedený kruh môže byť ďalej substituovaný. B je mostíková skupina vybraná z kyslíka, síry. CR^5R^6 , NR^7 a $C=O$, v ktorých každé R^5 , R^6 a R^7 môže byť vodík, alkylová alebo arylová skupina, vrátane substituovaných alebo nesubstituovaných skupín. Prednostné ligandy zahrňujú pyridínovú, pyridazínovú, pyrimidínovú, pyrazínovú, imidazolovú, pyrazolovú a triazolovú skupinu. Prípadne môžu byť uvedené kruhy substituované substituentami, ako je alkyl, alkoxy, halogenid a nitro. Zvlášť prednostný je ligand 2,2'-bispyridylamín. Prednostné bieliace katalyzátory zahrňujú Co, Cu, Mn, Fe, -bispyridylmetánové a -bispyridylamínové komplexy. Vysoko prednostné katalyzátory zahrňujú Co(2,2'-bispyridylamín)Cl₂, Di(izotiokyanáto)bispyridylamín-kobalt(II), trispyridylamín-kobalt(II)perchlorát, Co(2,2-bispyridylamín)₂O₂ClO₄, Bis-(2,2'-bispyridylamín)meď(II) perchlorát, tris(di-2-pyridylamín)železo(II) perchlorát a ich zmesi.

Prednostné príklady zahrňujú dinukleárne mangánové komplexy s tetra-N-dentátovým a bi-N-dentátovým ligandom, vrátane $N_4Mn^{III}(u-O)_2Mn^{IV}N_4$ a $[Bipy_2Mn^{III}(u-O)_2Mn^{IV}bipy_2]-(ClO_4)_3$.

Pokiaľ štruktúry bieliaco katalyzujúcich mangánových komplexov podľa predloženého vynálezu neboli objasnené, môže byť uvažované, že zahrňujú cheláty alebo iné hydratované koordinačné komplexy, čo vyplýva z interakcie karboxylových a dusíkových atómov ligandu s mangánovým kationom. Podobne, oxidačný stav mangánového kationu počas katalytického procesu nie je s určitosťou známy a môže byť v (+II), (+III), (+IV) alebo (+V) valenčnom stave. Keďže je možných šesť bodov pripojenia mangánového kationu, môno odôvodnene uvažovať, že vo vodnom prostredí môžu existovať mnohonukleárne druhy a/alebo „kietkové“ štruktúry. Každá forma aktívnych druhov Mn-ligand, ktorá súčasne existuje, funguje jasne katalytickým spôsobom pre poskytnutie zlepšených bieliacich účinkov pri odolávaní zafarbení, ako je čaj, kečup, káva, víno, džús a podobne.

Iné bieliace katalyzátory sú popísané, napríklad v Európskej patentovej prihláške, publikácii č. 408 131 (katalyzátory kobaltového komplexu), Európskej patentovej prihláške, publikáciách č. 384 503 a 306 089 (metalo-porfyrínové katalyzátory), US 4 711 748 a Európskej patentovej prihláške, publikácii č. 224 952 (absorbované mangánové a hlinitokremičitanové katalyzátory), US 4 601 845 (hlinitokremičitanový nosič s mangánovou a zinkovou alebo horčíkovou soľou), US 4



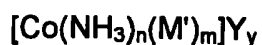
626 373 (mangán/ligand katalyzátory), US 4 119 557 (katalyzátor železitého komplexu), Nemeckej patentovej špecifikácii 2 054 019 (katalyzátor kobaltového chelantu) , Kanadskom 866 191 (soli obsahujúce prechodné kovy), US 4 430 243 (chelanty s mangánovým kationom a nekatalytické katióny kovov) a US 4 728 455 (katalyzátory glukonátu mangánu).

Iné prednostné príklady zahŕňujú kobaltové (III) katalyzátory majúce vzorec:



v ktorom kobalt je v oxidačnom stave +3; n je číslo od 0 do 5 (prednostne 4 alebo 5; najprednostnejšie 5); M' predstavuje monodentátový ligand m je číslo od 0 do 5 (prednostne 1 alebo 2; najprednostnejšie 1); B' predstavuje bidentátový ligand; b je číslo od 0 do 2; T' predstavuje tridentátový ligand; t je 0 alebo 1; Q je tetradentátový ligand; q je 0 alebo 1; P je pentadentátový ligand; p je 0 alebo 1; a $n + m + 2b + 3t + 4q + 5p = 6$; Y je jeden alebo viac príslušne vybraných protianiónov nachádzajúcich sa v počte y, kde y je číslo od 1 do 3 (prednostne 2 až 3; najprednostnejšie 2, keď Y je anión s nábojom -1) pre získanie soli s vyrovnaným nábojom, prednostné Y je vybrané zo skupiny skladajúcej sa z chloridu, nitrátu síranu, citrátu, acetátu, uhličitanu a ich kombinácií; a v ktorom ďalej aspoň jedno z koordinačných miest pripojených ku kobaltu je labilné pri podmienkach použitia v automatickej umývačke a ostávajúce koordinačné miesta stabilizujú kobalt v podmienkach automatickej umývačky tak, že redukčný potenciál pre kobalt (III) a kobalt (II) v alkalických podmienkach je menší než 0,4 voltov (prednostne menší než 0,2 volty) oproti bežnej vodíkovej elektróde.

Prednostné kobaltové katalyzátory tohto typu majú vzorec:



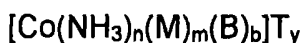
v ktorom n je číslo 4 alebo 5 (prednostne 4 alebo 5; najprednostnejšie 5); M' je labilný koordinačná väzba, prednostne vybraná zo skupiny skladajúcej sa z chlóru, brómu, hydroxidu, vody a (keď m je väčšie než 1) ich kombinácií m je číslo od 1 do 3 (prednostne 1 alebo 2; najprednostnejšie 1); $m + n = 6$; a Y je jeden príslušne vybraný protianión nachádzajúci sa v počte y, ktorým je číslo od 1 do 3 (prednostne 2



až 3; najprednostnejšie 2, keď Y je anión s nábojom -1) pre získanie soli s vyrovnaným nábojom.

Prednostným kobaltovým katalyzátorom tohto typu užitočný v tu uvedenom sú pentaamínchloridové soli kobaltu majúce vzorec $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}]Y_y$ a zvlášť $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

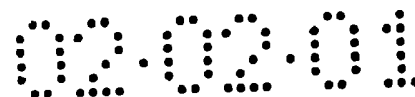
Prednostnejšie sú kompozície podľa predloženého vynálezu, ktoré využívajú kobaltové (III) bieliace katalyzátory majúce vzorec:



v ktorom kobalt je v oxidačnom stave $+3$; n je 4 alebo 5 (prednostne 5); M je jeden alebo viac ligandov koordinovaných ku kobaltu jedným miestom; m je 0, 1 lebo 2 (prednostne 1); B je ligand koordinovaný ku kobaltu dvoma miestami; b je 0 alebo 1 (prednostne 0) a ak $b = 0$, potom $m + n = 6$, a ak $b = 1$, potom $m = 4$; a T je jeden alebo viac príslušne vybraných protianiónov nachádzajúcich sa v počte y , kde je číslo pre získanie soli s vyrovnaným nábojom (prednostne je y 1 až 3; najprednostnejšie 2, keď Y je anión s nábojom -1); a v ktorom ďalej uvedený katalyzátor má rýchlostnú konštantu hydrolýzy bázy menšiu než $0,23 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}(25^\circ\text{C})$ pre získanie soli s vyrovnaným nábojom.

Prednostné T sú vybrané zo skupiny skladajúcej sa z chloridu, jodidu, I, formátu, nitrátu, nitritum síranu, sulfitu, citrátu, acetátu, uhličitanu, bromidu, PF_6^- , BF_4^- , $\text{B}(\text{Ph})_4^-$, fosforečnanu, fosfitu, kremičitanu, tosylátu, metánsulfonátu a ich kombinácií, Prípadne môže byť T protónované, ak v T existuje viac než jedna aniónová skupina, anpríklad HPO_4^{2-} , HCO_3^- , H_2PO_4^- , atď. Ďalej, T môže byť vybrané zo skupiny skladajúcej sa z netradičných anorganických aniónov, akú sú aniónové povrchovo aktívne látky (napr. lineárne alkylbenzénsulfonáty (LAS), alkylsírany (AS), alkyletoxysulfonáty (AES) atď.) a/alebo aniónové polyméry (napr. polyakryláty, polymetakryláty, atď.).

Podiely M zahrňujú, ale nie sú na ne obmedzené, napríklad F^- , SO_4^{2-} , NCS^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NH_3 , PO_4^{3-} a karboxyláty (ktoré sú prednostne monokarboxyláty, ale viac než jeden karboxylát môže byť prítomný v podieli, iba pokiaľ je viazaný s kobaltom jedným karboxylátom na podiel, v tomto prípade druhý karboxylát v podieli M môže byť protónovaný alebo vo forme soli). Prípadne M môže byť protónovaný, ak existuje v M viac než jedna aniónová skupina (napr. HPO_4^{2-} , HCO_3^- ,



H_2PO_4^- , HOC(O)CHC(O)O^- , atď. Prednostné podiely M sú substituované a nesubstituované C_1 - C_{30} karboxylové kyseliny majúce vzorec:

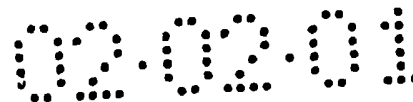
RC(O)O^-

v ktorom R je prednostne vybrané zo skupiny skladajúcej sa z vodíka a C_1 - C_{30} (prednostne C_1 - C_{18}) nesubstituovaný a substituovaný alkyl, C_6 - C_{30} (prednostne C_6 - C_{18}) nesubstituovaný alebo substituovaný aryl, a C_3 - C_{30} (prednostne C_5 - C_{18}) nesubstituovaný a substituovaný heteroaryl, v ktorých substituenty sú vybrané zo skupiny skladajúcej sa z NR'_3 , $-\text{NR}'_4^+$, $-\text{CO(O)R}'$, $-\text{OR}'$, $-\text{C(O)NR}'_2$, v ktorých R' je vybrané zo skupiny skladajúcej sa z vodíka a podielu C_1 - C_6 . Také substituované R potom zahŕňa podiely $-(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ a $-(\text{CH}_2)_n\text{NR}'_4^+$, v ktorých n je číslo od 1 do 16, prednostne od 2 do 10 a najprednostnejšie od 2 do 5.

Najprednostnejšie M sú karboxylové kyseliny majúce vzorec uvedený vyššie, v ktorom R je vybrané zo skupiny skladajúcej sa z vodíka, metylu, etylu, propylu, priameho alebo rozvetveného C_4 - C_{12} alkylu a benzylu. Najprednostnejšie R je metyl. Prednostné podiely M karboxylovej kyseliny zahŕňujú kyselinu mravčiu, benzoovú, oktánovú, nonánovú, dekínovú, dodekánovú, malónovú, maleinovú, jantárovú, adipovú, ftálovú, 2-etylhexánovú, naftalénovú, olejovú, palmitovú, triftálovú, vínnu, stearovú, butyrovú, citrónovú, akrylovú, aspatámovú, fumárovú, laurovú, linolovú, mliečnu, jablčnú a zvlášť octovú.

Podiely B zahŕňujú uhličitan, di- a vyššie karboxyláty (napr. oxalát, malonát, jablčnan, jantáran, maleát) pikolínovú kyselinu a alfa- a beta-aminokyseliny (napr. glycín, alanín, beta-alanín, fenylalanín).

Tu uvedené kobaltové bieliace katalyzátory sú známe napríklad z popisu rýchlosti hydrolýzy bázy u M. L. Tobe, „Base Hydrolysis of Transition-Metal Complexes“, *Adv. Inorg. Bioinorg. Mech.*, (1983), 2, strany 1-94. Napríklad Tabuľka 1 na strane 17 poskytuje rýchlosti hydrolýzy bázy (označené tu ako k_{OH}) pre kobalt pentamínové katalyzátory v komplexe s oxalátom ($k_{\text{OH}}=2,5 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}(25^\circ\text{C})$), NCS ($k_{\text{OH}}=5,0 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}(25^\circ\text{C})$), formát ($k_{\text{OH}}=5,8 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}(25^\circ\text{C})$), a acetát ($k_{\text{OH}}=9,6 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}(25^\circ\text{C})$). Najprednostnejšie kobaltové katalyzátory užitočné v tu uvedenom sú kobalt pentamínacetátové soli majúce vzorec $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}]T_y$, v ktorom OAc predstavuje podiel acetátu, a zvlášť kobalt pentamínacetátchlorid,



[Co(NH₃)₅OAc]Cl₂; ako aj [Co(NH₃)₅OAc](OAc)₂; [Co(NH₃)₅OAc](PF₆)₂; [Co(NH₃)₅OAc](SO₄); [Co(NH₃)₅OAc](BF₄)₂; a [Co(NH₃)₅OAc](NO₃)₂ (tu „PAC“).

Tieto kobaltové katalyzátory sú pohotovo pripravené podľa známych postupov, ako sa o nich hovorí napr. v už uvedenom Tobeho článku a citovaných referenciách, v US aptente 4 810 410 patriacemu Diakun et al, vydanom 7. marca 1989, J. Chem. Ed. (1989), 66 (12), 1043-45; The Sythesis 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); ako aj syntetických príkladoch poskytnutých ďalej.

Kobaltové katalyzátory vhodné na začlenenie v detergentných tabletách podľa predloženého vynálezu môžu byť produkované podľa syntetických postupov zverejnených v US patentoch č. 5 559 261, 5 581 005 a 5 597 936, podstata ktorých je tu zahrnutá referenciou.

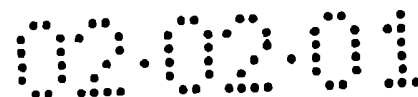
Tieto katalyzátory môžu byť spracovávané spolu s doplnkovými materiálmi tak, aby redukovali farebný dopad, ak je to žiadúce pre estetiku produktu, alebo byť zahrnuté v enzým obsahujúcich častiociach ako je ďalej vysvetlené, alebo môžu byť kompozície vyrábané tak, aby obsahovali katalyzátorové „škvrnky“.

Organické polymérne zlúčeniny

Organické polymérne zlúčeniny môžu byť pridané ako prednostné zložky detergentných tabliet v súlade s vynálezom. Organickou polymérna zlúčenina znamená v podstate každú organickú polymérnu zlúčeninu bežne zistenú v detergentných kompozíciách majúcich disperzačné, pôsobiace proti opätovnému vloženiu späť, špinu uvoľňujúce činidlá alebo detergentné vlastnosti.

Organická polymérna zlúčenina je typicky začlenená v detergentných kompozíciách podľa vynálezu v množstve od 0,1 hmotn. % do 30 hmotn. %, prednostne od 0,5 hmotn. % do 15 hmotn. %, najprednostnejšie od 1 hmotn. % do 10 hmotn. % kompozície.

Príklady organických polymérnych zlúčení zahrňujú vo vode rozpustné organické homo- alebo kopolymérne polykarboxylové kyseliny, modifikované polykarboxyláty alebo ich soli, v ktorých polykarboxylová kyselina zahrňuje aspoň dva karboxylové radikály separované navzájom nie viac než dvoma atómami uhlíka. Polyméry posledne uvedeného typu sú zverejnené v GB-A-1 596 756. Príklady



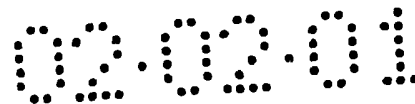
takých solí sú polyakryláty s molekulovou hmotnosťou 2 000 – 10 000 a ich kopolyméry s akýmikoľvek inými substituovanými monomérnymi jednotkami zahrňujúcimi modifikovanú akrylovú, fumárovú, maleinovú, itakónovú, atkonitovú, mezakónovú, citrokónovú a metylénmalónovú kyselinu alebo ich soli, anhydrid kyseliny maleinovej, akrylamid, alkylén, vinylmetyléter, styrén a všetky ich zmesi. Prednostné sú kopolyméry akrylovej kyseliny a anhydridu maleinovej kyseliny majúce molekulovú hmotnosť od 20 000 do 100 000.

Prednostné komerčne dostupné kyselinu akrylovú obsahujúce polyméry majúce molekulovú hmotnosť pod 15 000 zahrňujú tie, ktoré sú predávané pod obchodným názvom Sokalan PA30, PA20, PA15, PA10 a Sokalan CP10 od BASF a tie, ktoré sú predávané pod obchodným názvom Acusol 45N, 480N, 460N od Rohm a Haas.

Prednostné akrylovú kyselinu obsahujúce kopolyméry zahrňujú tie, ktoré obsahujú ako monoméne jednotky: a) od 90 hmotn. % do 10 hmotn. %, prednostne od 80 hmotn. % do 20 hmotn. % akrylovej kyseliny alebo jej soli a b) od 10 hmotn. % do 90 hmotn. %, prednostne od 20 hmotn. % do 80 hmotn. % substituovaného akrylového monoméru alebo jeho solí majúce všeobecný vzorec $-\text{[CR}_2\text{-CR}_1(\text{CO-O-R}_3)\text{]-}$, v ktorom aspoň jeden zo substituents R₁, R₂ alebo R₃, prednostne R₁ alebo R₂ je alkylová alebo hydroxyalkylová skupina s 1 až 4 atómami uhlíka, R₁ alebo R₂ môže byť vodík a R₃ môže byť vodík alebo soľ alkalického kovu. Najprednostnejší je substituovaný akrylový monomér, v ktorom R₁ je metyl, R₂ je vodík (t.j. monomér metakrylovej kyseliny). Najprednostnejší kopolymér tohto typu má molekulovú hmotnosť 3 500 a obsahuje 60 hmotn. % až 80 hmotn. % akrylovej kyseliny a 40 hmotn. % až 20 hmotn. % metakrylovej kyseliny.

Užitočné polyamínové a modifikované polyamínové zlúčeniny v tu uvedenom zahrňujú tie, ktoré sú odvodené od aspartámovej kyseliny tak, ako sú zverejnené v EP-A-305282, EP-A-305283 a EP-A-351 629.

Iné prípadné polyméry môžu obsahovať polyvinylalkoholy a acetáty, modifikované aj nemodifikované, celulózoové a modifikované celulózy, polyoxyetylény, polyoxypropylény a ich kopolyméry, modifikované aj nemodifikované, tereftalátstery etylén- alebo propylénglykolu alebo ich zmesí s polyoxyalkylénovými jednotkami.



Špinu uvoľňujúce činidlá

Vhodné polymérne špinu uvoľňujúce činidlá zahrňujú tie špinu uvoľňujúce činidlá, ktoré majú: a) jednu alebo viac neiónových hydrofilných zložiek skladajúcich sa v podstate z i) polyoxyetylénových segmentov so stupňom polymerizácie aspoň 2, alebo ii) oxypropylénových alebo polyoxypropylénových segmentov so stupňom polymerizácie od 2 do 10, pričom uvedený hydrofilný segment neobsahuje žiadnu oxypropylénovú jednotku, ak je viazaný so susednými podielmi na každom konci väzbou éteru, alebo iii) zmesi oxyalkylénových jednotiek zahrňujúce oxyetylén a od 1 do 30 oxypropylénových jednotiek, uvedené hydrofilné segmenty prednostne zahrňujú aspoň 25 oxyetylénových jednotiek a prednostnejšie, zvlášť u takých zložiek majúcich 20 až 30 oxypropylénových jednotiek, aspoň 50 % oxyetylénových jednotiek; alebo b) jednu alebo viac hydrofóbných zložiek zahrňujúcich i) C₃ oxyalkyléntereftalátové segmenty, v ktorých, ak uvedené hydrofóbné zložky zahrňujú tiež oxyetyléntereftalát, pomer oxyetyléntereftalátu k jednotkám C₃ oxyetyléntereftalátu je 2 : 1 alebo nižší, ii) C₄-C₆ alkylénové segmenty alebo oxy C₄-C₆ alkylénové segmenty, alebo tieto zmesi, iii) polyvinylesterové segmenty, prednostne polyvinylacetát, majúci stupeň polymerizácie aspoň 2, alebo iv) C₁-C₄ alkyéterové alebo C₄ hydroxyléterové substituenty, alebo tieto zmesi, v ktorých uvedené substituenty sú prítomné vo forme C₁-C₄ alkyléter- alebo C₄ hydroxyalkyléter-celulózových derivátov, alebo týchto zmesí, alebo kombináciu a) a b).

Typicky budú mať polyoxyetylénové segmenty a) i) stupeň polymerizácie od 200, hoci môžu byť použité aj vyššie stupne, prednostne od 3 do 150, prednostnejšie od 6 do 100. Vhodné oxy C₄-C₆ alkylén hydrofóbné segmenty zahrňujú, ale nie sú na ne obmedzené, zakončené polymérne špinu uvoľňujúce činidlá, ako je MO₃S(CH₂)_nOCH₂CH₂O-, kde M je sodík a n je číslo od 4 do 6, ako je zverejnené v US patente 4 721 580 vydanom 26. januára 1988 pre Gosselink.

Polymérne špinu uvoľňujúce činidlá užitočné v tu uvedenom zahrňujú celulózové deriváty, ako sú hydroxyéter-celulózové polyméry, kopolymérne bloky etyléntereftalátu a podobne. Také činidlá sú komerčne dostupné a zahrňujú hydroxyétery celulózy, ako je METHOCEL (Dow). Celulózové špinu uvoľňujúce činidlá pre tu uvedené použitie tiež zahrňujú tie, ktoré sú vybrané zo skupiny skladajúcej sa z C₁-C₄ alkyl a C₄ hydroxyalkylcelulózy; vid' US patent 4 000 093 vydaný 28. decembra 1976 od Nicol et al.

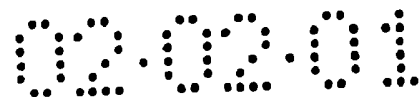
Špinu uvoľňujúce činidlá vyznačujúce sa polyvinylester hydrofóbnymi segmentami zahrňujú pripojené kopolyméry polyvinylesteru, napr. C₁-C₆ vinylestery, prednostne polyvinylacetátu pripojené na polyalkylénoxidový hlavný reťazec, ako je polyetylénoxidový hlavný reťazec. Vid' Európsku patentovú prihlášku 0 219 048 publikovanú 22. apríla 1987 od Kud et al.

Ďalšie vhodné špinu uvoľňujúce činidlo je kopolymér majúci nepravidelné bloky etyléntereftalátu a polyetyléoxid (PEO) tereftalátu. Molekulová hmotnosť tohto polymérneho špinu uvoľňujúceho činidla je v rozmedzí od 25 000 do 55 000. Vid' US patent 3 959 230 od Hays vydaný 25. mája 1976 a US patent 3 893 929 od Basadur vydaný 8. júla 1975.

Ďalšie vhodné polymérne špinu uvoľňujúce činidlo je polyester s opakovanými jednotkami etyléntereftalátu, obsahujúci 10 až 15 hmotn. % jednotiek etyléntereftalát u spolu s 90 až 80 hmotn. % jednotkami polyoxyetyléntereftalátu, odvodené z polyoxyetylénglykolu s priemernou molekulovou hmotnosťou 300 - 5 000.

Ďalšie vhodné polymérne špinu uvoľňujúce činidlo je sulfónovaný produkt v podstate lineárneho oligoméru esteru zloženého z oligomérneho esteru s hlavným reťazcom tereftaloylu a oxyalkylénoxy opakujúcich sa jednotiek a zakončený podielmi kovalentne pripojenými k hlavnému reťazcu. Tieto špinu uvoľňujúce činidlá sú popísané úplne v US patente 4 968 451 vydanom 6. novembra 1990 pre J. J. Scheibela a E .P. Gosselinka. Iné vhodné polymérne špinu uvoľňujúce činidlá zahrňujú tereftalátové polyestery US patentu 4 711 730 vydaného 8. decembra 1987 pre Gosselink et al, aniónovo zakončené oligomérne estery US patentu 4 721 580 vydaného 26. januára 1988 pre Gosselink, a blokové polyesterové oligomérne zlúčeniny US patentu 4 702 857 vydaného 27. októbra 1987 pre Gosselinka. Iné polymérne špinu uvoľňujúce činidlá tiež zahrňujú špinu uvoľňujúce činidlá podľa US patentu 4 877 896 vydaného 31. októbra 1989 pre Maldonado et al, ktorý zverejňuje aniónové, zvlášť sulfoarylové, tereftalátom zakončené estery.

Ďalšie špinu uvoľňujúce činidlo je oligomér s opakovanými jednotkami tereftaloylu, sulfoizotereftaloylu, oxyetylénoxy a oxy-1,2-propylénu. Opakované jednotky vytvárajú hlavný reťazec oligoméru a sú prednostne zakončené modifikovaným zakončeným izetionátom. Zvlášť prednostné špinu uvoľňujúce činidlo tohto typu zahrňuje jednu jednotku sulfoizoftaloylu, 5 jednotiek tereftaloylu, jednotky oxyetylénoxy a oxy-1,2-propylénoxy v pomere od 1,7 do 1,8 a dve jednotky zakončeného 2-(2-hydroxyetoxy)etánsulfonátu sodného.



Oddeľovače iónov ťažkých kovov

Tablety podľa vynálezu prednostne obsahujú prípadnú zložku oddeľovača iónov ťažkých kovov. Oddeľovač iónov ťažkých kovov tu znamená zložky, ktoré pôsobia na oddeľovanie (chelátovanie) iónov ťažkých kovov. Tieto zložky môžu tiež mať chelátovaciu kapacitu vápnika a horčíka, ale prednostne môžu vykazovať selektivitu pre viazanie iónov ťažkých kovov, ako je železo, mangán a meď.

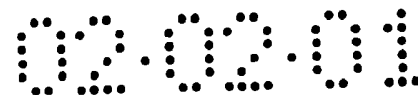
Oddeľovače iónov ťažkých kovov sú všeobecne prítomné v množstve od 0,005 hmotn. % do 20 hmotn. %, prednostne od 0,1 hmotn. % do 10 hmotn. %, prednostnejšie od 0,25 hmotn. % do 7,5 hmotn. % a najprednostnejšie od 0,5 hmotn. % do 5 hmotn. % kompozície.

Oddeľovače iónov ťažkých kovov, ktoré majú kyslú povahu, majúce napríklad fosfóniové alebo karboxylové kyselinové funkčné skupiny, môžu byť prítomné vo svojej kyslej forme alebo ako komplex / soľ s vhodným protikatiónom, ako je alkalický ión alebo ión alkalického kovu, amónium, alebo substituovaný amóniový ión, alebo akékoľvek ich zmesi. Prednostne sú všetky vo vode rozpustné soli / komplexy. Molárny pomer uvedeného protikatiónu k oddeľovaču iónu ťažkého kovu je prednostne minimálne 1 : 1.

Vhodné oddeľovače iónov ťažkých kovov pre tu uvedené použitie zahŕňujú organické fosfonáty, ako je aminoalkylénpoly(alkylénfosfonáty), 1-hydroxydifosfonáty a nitrilotrimetylfosfonáty alkalických kovov. Prednostné z vyššie uvedených druhov sú dietyléntriámín-penta(metylénfosfonát), etyléndiamín-tri(metylénfosfonát), hexametyléndiamín-tetra(metylénfosfonát) a hydroxyetylén-1,1-difosfonát.

Iný vhodný oddeľovač iónov ťažkých kovov pre tu uvedené použitie zahŕňuje nitrilotrioctovú kyselinu a polyaminokarboxylovú kyselinu, ako je etyléndiaminotetraoctová kyselina, etyléntriámín-pentaoctová kyselina, etyléndiamín-dijantárová kyselina, etyléndiamín-diglutárová kyselina, 2-hydroxypropyléndiamín-dijantárová kyselina alebo akékoľvek ich soli.

Zvlášť prednostný je etyléndiamín-N,N'-dijantárová kyselina (EDDS) alebo jej soľ alkalického kovu, alkalickéj zeminy, amónia, alebo jej substituované amóniove soli, alebo ich zmesi. Prednostné EDDS zlúčeniny sú forma voľnej kyseliny alebo sodná alebo horčíková soľ alebo ich komplex.



Zložka inhibítora rastu kryštálov

Detergentné tablety prednostne obsahujú zložku inhibítora rastu kryštálov, prednostne zložku organodifosfónovej kyseliny, začlenenú prednostne v množstve od 0,1 hmotn. % do 5 hmotn. %, prednostnejšie od 0,1 hmotn. % do 2 hmotn. % kompozícií.

Organodifosfónová kyselina tu znamená organodifosfónovú kyselinu, ktorá neobsahuje dusík ako časť svojej chemickej štruktúry. Táto definícia potom vylučuje organoaminofosfonáty, ktoré však môžu byť zahrnuté v kompozíciách podľa vynálezu ako zložky oddeľovačov iónov ťažkých kovov.

Organodifosfónová kyselina je prednostne C₁-C₄ difosfónová kyselina, prednostnejšie C₂ difosfónová kyselina, ako je etyléndifosfónová kyselina, alebo etán-1-hydroxy-1,1-difosfónová kyselina (HEDP) a môže byť prítomná v čiastočnej alebo úplne ionizovanej form ako soľ alebo komplex.

Vo vode rozpustné síranové soli

Detergentná tableta prípadne obsahuje vo vode rozpustnú síranovú soľ. Ak je prítomná vo vode rozpustná síranová soľ, nachádza sa v množstve od 0,1 hmotn. % do 40 hmotn. %, prednostnejšie od 1 hmotn. % do 30 hmotn. %, najprednostnejšie od 5 hmotn. % do 25 hmotn. % kompozícií.

Vo vode rozpustná soľ môže byť v podstate akákoľvek soľ síranu s protikatiónom. Prednostné soli sú vybrané zo síranov alkálických kovov a alkalických zemín, zvlášť sodný síran.

Kremičitany alkalických kovov

Kremičitan alkalického kovu je prednostná zložka tablety podľa predloženého vynálezu. Prednostný kremičitan alkalického kovu je kremičitan sodný majúci pomer SiO₂ : Na₂O od 1,8 do 3,0, prednostne od 1,8 do 2,4, najprednostnejšie 2,0. Kremičitan sodný je prednostne prítomný v množstve menšom než 20 %, prednostnejšie od 1 hmotn. % do 15 hmotn.%, najprednostnejšie od 3 hmotn. % do 12 hmotn. SiO₂. Kremičitan alkalického kovu môže byť vo forme nehydrátovanej soli alebo hydrátovanej soli.

Kremičitan alkalického kovu môže byť tiež prítomný ako zložka zásaditého systému.

Zásaditý systém môže prednostne obsahovať metakremičitan sodný prítomný v množstve aspoň 0,1 hmotn. % SiO_2 . Metakremičitan sodný má nominálny SiO_2 : Na_2O pomer 1,0. Hmotnostný pomer uvedeného kremičitanu sodného k uvedenému metakremičitanu sodnému, meraný ako SiO_2 , je prednostne od 50:1 do 5:4, prednostnejšie od 15:1 do 2:1, najprednostnejšie od 10:1 do 5:2.

Farbivo

Pojem „farbivá“, ako je tu použitý, znamená všetky látky, ktoré absorbujú špecifické vlnové dĺžky svetla zo spektra viditeľného svetla. Také farbivá po pridaní do detergentnej kompozície spôsobujú zmenenie viditeľnej farby, a teda vzhľad detergentnej kompozície. Prednostne sú farbivá stabilné v kompozícii, v ktorej sú začlenené. Teda v kompozícii s vysokým pH je farbivo prednostne alkalicky stabilné a v kompozícii s nízkym pH je farbivo prednostne kyslo stabilné.

Prvá a/alebo druhá a/alebo prípadná ďalšia fáza môže obsahovať farbivo, zmes farbív, zafarbené častice zmesi zafarbených častíc tak, že rôzne fázy majú rozdielny vizuálny vzhľad. Prednostne jedna, buď z prvá alebo druhá fáza zahrňuje farbivo. Keď prvá aj druhá fáza a/alebo ďalšia fáza zahrňuje farbivo, je prednostné, že farbivá majú rozdielny vizuálny vzhľad.

Príklady vhodných farbív zahrňujú reakčné farbivá, priame farbivá, azofarbivá. Prednostné farbivá zahrňujú ftalokyanínové farbivá, antrachinónové farbivá, chinolínové farbivá, monoazo-, diazo- a polyazofarbivá. Prednostnejšie farbivá zahrňujú antrachinónové, chinolínové a monoazofarbivá. Prednostné farbivá zahrňujú SANDOLAN E-hrl, 180% (obchodný názov), SANDOLAN MILLING BLUE (obchodný názov), TURQUOISE ACID BLUE (obchodný názov) a SANDOLAN BRILLIANT GREEN (obchodný názov), všetky dostupné od Clariant UK, HEXANOL QUINOLINE YELLOW (obchodný názov) a HEXANOL BRILLIANT BLUE (obchodný názov), oba dostupné od Pointings, UK, ULTRAMARINE BLUE (obchodný názov) dostupný od Holliday alebo LEVAFIX TURQUOISE BLUE EBA (obchodný názov) dostupný od Bayer, USA.

Farbivo môže byť začlenené do fáz ktorýmkoľvek vhodným spôsobom. Vhodné spôsoby zahrňujú miešanie všetkých alebo vybraných detergentných zložiek s farbivom v bubni alebo rozstrekovaním všetkých alebo vybraných detergentných zložiek s farbivom v rotačnom bubni.



Farbivo, keď je prítomné ako zložka prvej fázy, je v množstve od 0,001 hmotn. % do 1,5 hmotn. %, prednostne od 0,01 hmotn. % do 1,0 hmotn. %, najprednostnejšie od 0,1 hmotn. % do 0,3 hmotn. %. Keď je prítomné ako zložka druhej fázy a/alebo prípadných ďalších fáz, potom je farbivo vo všeobecnosti v množstve od 0,001 hmotn. % do 0,1 hmotn. %, prednostnejšie od 0,005 hmotn. % do 0,05 hmotn. %, najprednostnejšie od 0,007 hmotn. % do 0,02 hmotn. %.

Zložka inhibítora korózie

Tablety podľa predloženého vynálezu vhodné pre tu uvedené použitie v premývacích spôsoboch môžu obsahovať inhibítory korózie prednostne vybrané z organických striebro pot'ahujúcich činidiel, zvlášť parafín, dusík obsahujúce zlúčeniny inhibítorov korózie, a Mn(II) zlúčeniny, najmä Mn(II) soli organických ligandov.

Organické striebro pot'ahujúce činidlá sú popísané v PCT publikácii č. WO94/16047 a spoluprerokovávanej Európskej prihláške č. EP-A-690122. Dusík obsahujúce zlúčeniny inhibítorov korózie sú popísané v spoluprerokovávanej Európskej prihláške EP-A-634 478. Mn(II) zlúčeniny pre tu uvedené použitie na inhibovanie korózie sú popísané v spoluprerokovávanej Európskej prihláške č. EP-A-672 749.

Organické striebro pot'ahujúce činidlo môže byť začlenené v množstve od 0,05 hmotn. % do 10 hmotn. %, prednostnej od 0,1 hmotn. % do 5 hmotn. % hmotnosti celkovej kompozície.

Funkčná úloha striebro pot'ahujúceho činidla je vytvoriť „pri použití“ ochrannú povlakovú vrstvu na všetkých zložkách strieborných výrobkov premývacieho zariadenia, v ktorom sú kompozície podľa vynálezu používané. Striebro pot'ahujúce činidlo by teda malo mať vysokú afinitu pre pripojenie sa k pevným strieborným povrchom, zvlášť keď sú prítomné ako zložka vodného pracieho alebo bieliaceho roztoku, s ktorým sú pevné strieborné povrchy v kontakte.

Vhodné organické striebro pot'ahujúce činidlá tu uvedené zahrňujú masťné estery mono- alebo polyhydroalkoholy majúce od 1 do 40 atómov uhlíka v uhľovodíkovom reťazci.

Časť masťnej kyseliny masťného esteru môže byť získaná z mono- alebo polykarboxylových kyselín majúcich od 1 do 40 atómov uhlíka v uhľovodíkovom reťazci. Vhodné príklady monokarboxylových masťných kyselín zahrňujú behenovú



kyselinu, stearovú kyselinu, olejovú kyselinu, palmitovú kyselinu, myristovú kyselinu, laurovú kyselinu, octovú kyselinu, propionovú kyselinu, butyrovú kyselinu, izobutyrovú kyselinu, valérovú kyselinu, mliečnu kyselinu, glykolovú kyselinu a β,β' -dihydroxyizobutyrovú kyselinu. Príklady vhodných karboxylových kyselín zahrňujú: n-butylmalónovú kyselinu, izocitrónovú kyselinu, citrónovú kyselinu, maleinovú kyselinu, malónovú kyselinu a jantárovú kyselinu.

Radikál mastných alkoholov v mastných esteroch môže byť predstavovaný mono- alebo polyhydroalkoholmi majúcimi od 1 do 40 atómov uhlíka v uhľovodíkovom reťazci. Príklady vhodných mastných alkoholov zahrňujú: behenyl-, arachidyl-, kokoyl-, oleyl- a laurylalkohol, etylénglykol, glycerol, etanol, izopropanol, vinylalkohol, diglycerol, xylitol, sacharózu, erytritol, pentaerytritol, sorbitol a sorbitan.

Prednostne skupina mastnej kyseliny a / alebo skupina mastného alkoholu doplnkovej látky mastného esteru má od 1 do 24 atómov uhlíka v alkylovom reťazci.

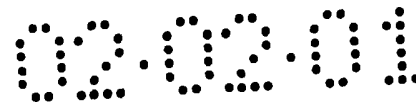
Prednostné mastné estery v tu uvedenom sú etylénglykol-, glycerol- a sorbitanestery, v ktorých časť mastnej kyseliny esteru bežne zahrňuje látky vybrané z behenovej kyseliny, stearovej kyseliny, olejovej kyseliny, palmitovej kyseliny alebo myristovej kyseliny.

Glycerolestery sú tiež vysoko prednostné. Tieto sú mono-, di- alebo triestery glycerolu a mastných kyselín, ako je definované vyššie.

Špecifické príklady esterov mastných kyselín pre tu uvedené použitie zahrňujú: stearylacetát, palmytidilaktát, kokoylizobutyrát, oleylmaleát, oleyldimaleát, a lojopropionát. Estery mastných kyselín pre tu uvedené použitie zahrňujú: xylitolmonopalmitát, pentaerytritolmonostearát, sacharózomonostearát, glycerolmonostearát, etylénglykolmonostearát, sorbitanestery. Vhodné sorbitanestery zahrňujú sorbitanmonostearát, sorbitanpalmitát, sorbitanmonolaurát, sorbitanmonomyristát, sorbitanmonobehenát, sorbitanmonooleát, sorbitandilaurát, sorbitamdistearát, sorbitandibehenát, sorbitandioleát a tiež zmiešané mono- a diestery lojoalkylsorbitanu.

Prednostné glycerolestery v tu uvedenom sú glycerolmonostearát, glycerolmonooleát, glycerolmonopalmitát, glycerolmonobehenát a glyceroldistearát.

Vhodné organické striebro pot'ahujúce činidlá zahrňujú triglyceridy, mono- alebo diglyceridy a ich úplne alebo čiastočne hydrogenované deriváty a akékoľvek ich zmesi. Vhodné zdroje esterov mastných kyselín zahrňujú rastlinný a rybí olej a živočíšne tuky. Vhodné rastlinné oleje zahrňujú sójový olej, olej z bavlníkového



semena, ricínový olej, olivový olej, arašidový olej, saflorový olej, slnečnicový olej, repkový olej, hroznový olej, palmový olej a obilný olej.

Vosky, vrátane mikrokryštalických voskov, sú v tu uvedenom vhodné organické striebro potahujúce činidlá. Prednostné vosky majú bod topenia v rozmedzí od 35°C do 110°C a zahrňujú vo všeobecnosti od 12 do 70 atómov uhlíka. Prednostné sú petrolejové vosky parafínu a mikrokryštalického typu, ktoré sú zložené z nasýtených uhl'ovodíkových zlúčenín s dlhým reťazcom.

Algináty a želatína sú v tu uvedenom vhodné organické striebro potahujúce činidlá.

Taktiež vhodné sú dialkylaminoxidy, ako je C₁₂-C₂₀ metylamínoxid a dialkyl kvartérne amóniové zlúčeniny a soli, ako je C₁₂-C₂₀ metylamóniumhalogenidy.

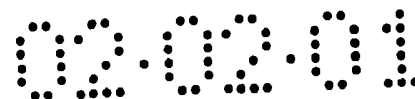
Iné vhodné organické striebro potahujúce činidlá zahrňujú určité polymérne materiály. Polyvinylpyrolidóny s priemernou molekulovou hmotnosťou od 12 000 do 700 000, polyetylén glykoly (PEG) s priemernou molekulovou hmotnosťou od 600 do 10 000, polyméry polyamín-N-oxidu, kopolyméry N-vinylpyrolidónu a N-vinylimidazolu, a celulózoové deriváty, ako je metylcelulóza, karboxymetylcelulóza a hydroxyetylcelulóza sú príkladmi takých polymérnych materiálov.

Určité parfémové zložky, zvlášť tie, ktoré vykazujú vysokú substantivitu pre metalické povrchy, sú užitočné v tu uvedenom ako organické striebro potahujúce činidlá.

Polymérnym špinu uvoľňujúcim činidlom je parafínový olej, typicky prevažne rozvetvený alifatický uhl'ovodík majúci počet atómov uhlíka v rozmedzí od 20 do 50; prednostný parafínový olej je vybraný zo skupiny prevažne rozvetvených C₂₅-C₄₅ druhov s pomerom cyklických a necyklických uhl'ovodíkov od 1 : 10 do 2 : 1, prednostne od 1 : 5 do 1 : 1. Parafínový olej majúci tieto vlastnosti a pomer cyklických k necyklickým uhl'ovodíkom 32:68, je predávaný od Wintershall, Salzbergen, Nemecko, pod obchodným názvom WINOG 70.

Dusík obsahujúce zlúčeniny inhibítorov korózie

Vhodné dusík obsahujúce zlúčeniny inhibítorov korózie zahrňujú imidazol a jeho deriváty, ako je benzimidazol, 2-heptadekylimidazol a tie imidazolové deriváty, ktoré sú popísané v Českom patente č. 139 279 a Britskom patente GB-A-1 137 741, ktoré tiež zverejňujú spôsob výroby imidazolových zlúčenín.



Tiež vhodné ako dusík obsahujúce zlúčeniny inhibítorov korózie sú pyrazolové zlúčeniny a ich deriváty, zvlášť tie, v ktorých je pyrazol substituovaný v každej z polôh 1, 3, 4 alebo 5 substituentami R^1 , R^3 , R^4 a R^5 , kde R^1 je každý vodík, CH_2OH , CO_2NH alebo COCH_2 , R^3 a R^5 sú každý $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ alkyl alebo hydroxyl a R^4 je každý vodík, NH_2 alebo NO_2 .

Iné vhodné dusík obsahujúce zlúčeniny inhibítorov korózie zahrňujú zlúčeniny benzotriazol, 2-merkaptobenzotriazol, 1-fenyl-5-merkaptotriazol, tionalid, morfolín, melamín, distearylamín, stearylstearamid, kyanurovú kyselinu, aminotriazol, aminotetrazol a indazol.

Vhodné sú tiež dusík obsahujúce zlúčeniny, ako sú amíny, zvlášť distearylamín a amóniové zlúčeniny, ako je amóniumchlorid, amóniumbromid, amóniumsírán alebo diamóniumhydrocitrát.

Mangánové (II) zlúčeniny inhibítora korózie

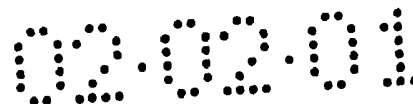
Detergentné tablety môžu obsahovať Mn(II) zlúčeninu inhibítora korózie. Mangánová (II) zlúčenina je prednostne začlenená v množstve od 0,005 hmotn. % do 5 hmotn. %, prednostnejšie od 0,01 hmotn. % do 1 hmotn. %, najprednostnejšie od 0,02 hmotn. % do 0,4 hmotn. % kompozície. Prednostne je mangánová (II) zlúčenina začlenená v množstve, aby zodpovedala od 0,1 ppm až 250 ppm, prednostnejšie od 0,5 ppm do 50 ppm, najprednostnejšie od 1 ppm do 20 ppm hmotnosti iónov Mn(II) v ktoromkoľvek bieliacom roztoku.

Mangánová (II) zlúčenina môže byť anorganická soľ v nehydrátovanej alebo hydrátovanej forme. Vhodné soli zahrňujú síran mangánatý, uhličitan mangánatý, fosforečnan mangánatý, dusičnan mangánatý, octan mangánatý a chlorid mangánatý. Mangánová (II) zlúčenina môže byť soľ alebo komplex organickej mastnej kyseliny, ako je octan mangánatý alebo stearát mangánatý.

Mangánová (II) zlúčenina môže byť soľ alebo komplex organického ligandu. V jednom prednostnom aspekte je organickým ligandom oddeľovač iónov ťažkých kovov. V ďalšom aspekte je organickým ligandom inhibítor rastu kryštálov.

Iné zlúčeniny inhibítora korózie

Iné ďalšie vhodné zlúčeniny inhibítora korózie zahrňujú merkaptány a dioly, najmä merkaptány s 4 až 20 atómami uhlíka, vrátane laurylmerkaptánu, tiofenolu, tionalolu, tionalidu a tioantranolu. Tiež vhodné sú nasýtené alebo nenasýtené



C₁₀-C₂₀ mastné kyseliny, alebo ich soli, zvlášť tristearát hlinitý. Vhodné sú tiež C₁₀-C₂₀ hydroxy mastné kyseliny, alebo ich soli. Taktiež je vhodný fosfonátovaný oktadekán a iné antioxidanty, ako je beta-hydroxytoluén (BHT).

Kopolyméry butadiénu a maleinovej kyseliny, zvlášť tie, ktoré sú dodávané pod obchodným číslom 07787 alebo Polysciences Inc., sú považované za zvlášť využiteľné ako zlúčeniny inhibítora korózie.

Uhl'ovodíkové oleje

Ďalšia prednostná detergentná zložka pre použitie v predloženom vynáleze je uhl'ovodíkový olej, typicky alifatické uhl'ovodíky s prevažne dlhým reťazcom, s počtom atómov uhlíka v rozmedzí od 20 do 50; prednostný uhl'ovodíkový olej je vybraný z prevažne rozvetvených C₂₅-C₄₅ druhov s pomerom cyklických uhl'ovodíkov k necyklickým uhl'ovodíkom od 1 : 10 do 2 : 1, prednostne od 1 : 5 do 1 : 1. Prednostný uhl'ovodíkový olej je parafín. Parafínový olej majúci vyššie načrtnuté vlastnosti a majúci pomer cyklických k necyklickým uhl'ovodíkom 32:68 je predávaný od Wintershall, Salzbergen, Nemecko pod obchodným názvom WINOG 70.

Vo vode rozpustná bizmutová zlúčenina

Detergentné tablety podľa predloženého vynálezu vhodné pre použitie v premývacích spôsoboch môžu obsahovať vo vode rozpustnú bizmutovú zlúčeninu, prednostne prítomnú v množstve od 0,005 hmotn. % do 20 hmotn. %, prednostnejšie od 0,01 hmotn. % do 5 hmotn. % a najprednostnejšie od 0,1 hmotn. % do 1 hmotn. % kompozícií.

Vo vode rozpustná bizmutová zlúčenina môže byť v podstate akákoľvek soľ bizmutového komplexu s v podstate každým anorganickým alebo organickým protianiómom. Prednostné anorganické bizmutové soli sú vybrané z trihalogenidov bizmutu, dusičňanu bizmutu a fosforečňanu bizmutu. Octan a citrát bizmutu sú prednostné soli s organickým protianiómom.

Enzým stabilizujúci systém

Prednostné enzým obsahujúce kompozície v tu uvedenom môžu zahrňovať od 0,001 hmotn. % do 10 hmotn. %, prednostne od 0,005 hmotn. % do 8 hmotn. %, najprednostnejšie od 0,01 hmotn. % do 6 hmotn. % enzým stabilizujúceho systému. Enzým stabilizujúci systém môže byť ktorýkoľvek stabilizujúci systém, ktorý je



kompatibilný s enzýmom čistiaceho prostriedku. Také stabilizujúce systémy môžu zahrňovať ión vápnika, kyselinu boritú, propylénglykol, karboxylovú kyselinu s krátkym reťazcom, borovú kyselinu, zachytávače chlóru bielidla a ich zmesi. Také stabilizujúce systémy môžu tiež zahrňovať reverzibilné inhibítory enzýmov, ako sú reverzibilné inhibítory proteázy.

Zlúčenina dispergovadla vápenného mydla

Tablety podľa predloženého vynálezu môžu obsahovať zlúčeninu dispergovadla vápenného mydla, prednostne prítomnú v množstve od 0,1 hmotn. % do 40 hmotn. %, prednostnejšie od 1 hmotn. % do 20 hmotn. %, najprednostnejšie od 2 hmotn. % do 10 hmotn. % kompozícií.

Dispergovadlo vápenného mydla je látka, ktorá zabraňuje zrážaniu solí mastných kyselín alkalického kovu, amónia alebo amínu iónmi vápnika alebo horčíka. Prednostné zlúčeniny dispergovadla vápenného mydla sú zverejnené v PCT prihláške č. WO93/08877.

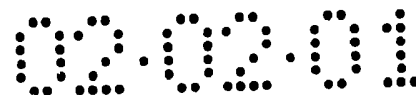
Peny potlačujúce systémy

Detergentné tablety podľa predloženého vynálezu, keď sú formulované pre použitie v premývacích kompozíciách v pračke, prednostne zahrňujú penu potlačujúci systém prítomný v množstve od 0,01 hmotn. % do 15 hmotn. %, prednostne od 0,05 hmotn. % do 10 hmotn. %, najprednostnejšie od 0,1 hmotn. % do 5 hmotn. % kompozície.

Vhodné peny potlačujúce systémy pre použitie v tu uvedenom zahrňujú v podstate všetky známe protipenové zlúčeniny, vrátane napríklad protipenových silikónových zlúčenín, protipenové 2-alkyl a alkanol zlúčeniny. Prednostné peny potlačujúce systémy a protipenové zlúčeniny sú zverejnené v PCT prihláške WO93/08876 a EP-A-705 324.

Polymérne činidlá inhibujúce prenos farbiva

Detergentné tablety v tu uvedenom môžu zahrňovať od 0,01 hmotn. % do 10 hmotn. %, prednostne od 0,05 hmotn. % do 0,5 hmotn. % polymérnych činidiel inhibujúcich prenos farbiva.

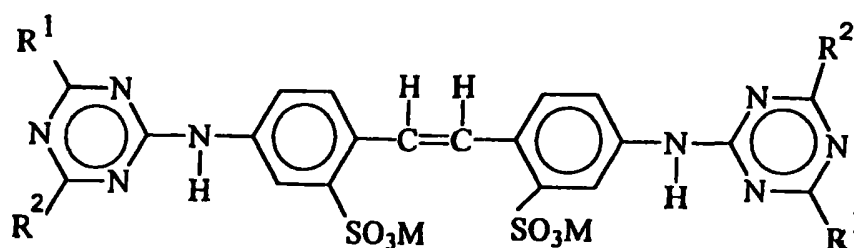


Polymérne činidlá inhibujúce prenos farbiva sú prednostne vybrané z polymérov polyamín-N-oxidu, kopolymérov N-vinylpyrolidónu a N-vinylimidazolu, polymérov polyvinylpyrolidónu alebo ich kombinácií.

Optické zjasňovače

Detergentné tablety vhodné pre tu uvedené použitie v prácach premývacích spôsoboch ako je tu popísané, tiež prípadne obsahujú od 0,005 hmotn. % do 5 hmotn. % určité typy hydrofilných optických zjasňovačov.

Hydrofilné optické zjasňovače užitočné v tu uvedenom zahrňujú tie, ktoré majú štruktúrny vzorec :

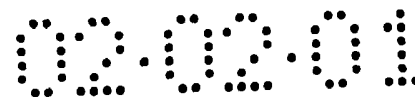


v ktorom R^1 je vybrané z anilíno, N-2-bis-hydroxyetyl a NH-2-hydroxyetyl; R^2 je vybrané z N-2-bis-hydroxyetyl; N-2-hydroxyetyl-N-metylamo, morfolíno, chlóro a amino a M je soľ vytvárajúci katión , ako je sodík alebo draslík.

Keď vo vyššie uvedenom vzorci R^1 je anilíno, R^2 je N-2-bis-hydroxyetyl a M je katión, ako je sodík, zjasňovač je 4,4'-bis[(4-anilíno-6-(N-2-bishydroxyetyl)-s-triazín-2-yl)amino]-2,2'-stilbendisulfónová kyselina a dvojsodná soľ. Tento významný druh zjasňovača je komerčne obchodovaný pod obchodným názvom Tinopal-UNPA-GX od Ciba-Geigy Corporation. Tinopal-UNGA-GX je prednostný hydrofilný optický zjasňovač užitočný v tu uvedených detergentných kompozíciách.

Keď vo vyššie uvedenom vzorci R^1 je anilíno, R^2 je N-2-hydroxyetyl-N-2-metylamo a M je katión, ako je sodík, zjasňovač je dvojsodná soľ 4,4'-bis[(4-anilíno-6-(N-2-hydroxyetyl-N-metylamo)-s-triazín-2-yl)amino]-2,2'-stilbendisulfónovej kyseliny. Tento významný druh zjasňovača je komerčne obchodovaný pod obchodným názvom Tinopal 5BM-GX od Ciba-Geigy Corporation.

Keď vo vyššie uvedenom vzorci R^1 je anilíno, R^2 je morfolíno a M je katión, ako je sodík, zjasňovač je sodná soľ 4,4'-bis[(4-anilíno-6-morfolíno-s-triazín-2-yl)amino]-2,2'-stilbendisulfónovej kyseliny. Tento významný zjasňovač je komerčne



obchodovaná pod obchodným názvom Tinopal-UNPA-GX od Ciba-Geigy Corporation. Tinopal-UNGA-GX

Zmäkčujúci systém hlinky

Detergentné tablety vhodné pre použitie v prácich premývacích spôsoboch môžu obsahovať zmäkčujúci systém hlinky zahrňujúci zlúčeninu minerálnej hlinky a prípadne hlinkové flokulačné činidlo.

Zlúčenina minerálnej hlinky je prednostne zlúčenina smektitovej hlinky. Smektitové hlinky sú zverejnené v US patentoch č. 3 862 058, 3 948 790m 3 954 632 a 4 062 647. Európske patenty č. EP-A-299 575 a EP-A-313 146 za Procter and Gamble Company popisujú organické polymérne hlinkové flokulačné činidlá.

Katiónové tkanivo zmäkčujúce činidlá

Katiónové tkanivo zmäkčujúce činidlá môžu byť tiež začlenené do kompozícií v súlade s predloženým vynálezom, ktoré sú vhodné pre použitie v spôsoboch prania. Vhodné katiónové tkaninu zmäkčujúce činidlá zahrňujú vo vode nerozpustné terciárne amíny alebo amidové látky s dvoma dlhými reťazcami sú zverejnené v GB-A-1 514 276 a EP-B-0 011 340.

Katiónové tkaninu zmäkčujúce činidlá sú typicky začlenené v celkovom množstve od 0,5 hmotn. % do 15 hmotn. %, bežne od 1 hmotn. % do 5 hmotn. %.

Iné optické prísady vhodné pre zaradenie do kompozícií podľa vynálezu zahrňujú pafrémy a výplňové soli, so síranom sodným ako prednostnou výplňovou soľou.

PH kompozícií

Detergentné tablety podľa predloženého vynálezu sú prednostne formulované tak, aby nemali neprimerane vysoké pH, prednostne majúce pH merané ako 1 % roztok v destilovanej vode od 8,0 do 12,5, prednostnejšie od 9,0 do 11,8, najprednostnejšie od 9,5 do 11,5.

Spôsob umývania v umývačke riadu

Predpokladané sú všetky vhodné spôsoby umývania alebo čistenia zašpineného riadu v umývačke.



Prednostný spôsob umývania v umývačke zahrňuje pôsobenie zašpineného riadu vybraného z kameniny, skla, striebra kovových položiek, príborov a ich zmiešania, s vodnou kvapalinou majúcou rozpustené alebo dávkované účinné množstvo detergentnej tablety v súlade s týmto vynálezom. Účinné množstvo detergentnej tablety znamená od 8 g do 60 g produktu rozpusteného alebo dávkovaného vo vodnom roztoku s objemom 3 až 10 litrov, ako sú typické dávky produktu a objemy umývacieho roztoku bežne používané u spôsobov v konvenčných umývačkách riadu. Prednostne majú detergentné tablety hmotnosť od 15 g do 40 g, prednostnejšie od 20 g do 35 g.

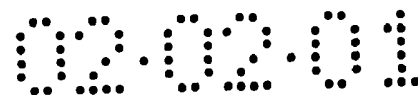
Spôsob prania v pračke

Spôsoby prania v pračke v tu uvedenom typicky zahrňujú pôsobenie zašpineného prádla s vodným prepieracím roztokom v pračke majúce rozpustené alebo dávkované účinné množstvo kompozície detergentnej tablety v pračke v súlade s vynálezom. Účinné množstvo kompozície detergentnej tablety znamená od 40 g do 300 g produktu rozpusteného alebo dispergovaného v pracom roztoku s objemom 5 až 65 litrov, ako sú typické dávky produktu a objemy pracieho roztoku bežne používané u spôsobov v konvenčných pračkách.

V prednostnom aspekte použitia dávkovacie zariadenie pracuje premývacím spôsobom. Dávkovacia jednotka je naplnená detergentným produktom a je použitá na zavedenie produktu priamo do bubna pačky pred začiatkom premývacieho cyklu. Jej objemová kapacita má byť taká, aby mohla obsahovať dostatočný detergentný produkt ako je bežne používaný u premývacích spôsobov.

Po naplnení pračky prádlom je dávkovacia jednotka obsahujúca detergentný produkt umiestnená do bubna. Na začiatku pracieho cyklu pačky je do bubna zavedená voda a bubon sa periodicky otáča. Návrh dávkovacej jednotky má byť taký, aby umožňovala obsah suchého detergentného produktu, ale potom umožnila uvoľnenie tohto produktu pri pracom cykle vzhľadom na svoje premiešanie pri rotácii bubna a tiež ako výsledok svojho kontaktu s prepieracou vodou.

Pre umožnenie uvoľnenia detergentného produktu pri praní jednotka môže mať množstvo otvorov, cez ktoré môže produkt prechádzať. Alternatívne, jednotka môže byť vyrobená z materiálu, ktorý je priepustný pre kvapalinu, ale nepriepustný pre pevné látky, ktoré umožnia uvoľňovanie rozpusteného produktu. Prednostne bude detergentný produkt rýchlo uvoľňovaný na začiatku prepieracieho cyklu, a tým sa



zabezpečia prechodne lokalizované vysoké koncentrácie produktu v bubni pračky v tomto stupni prepieracieho cyklu.

Prednostné dávkovacie jednotky sú opakovane použiteľné a sú navrhnuté takým spôsobom, že celistvosť nádoby je udržiavaná aj v sucho stave aj počas prepieracieho cyklu.

Alternatívne, dávkovacia jednotka môže byť flexibilná nádobka, ako je vrečko alebo púzdro. Vrečko môže byť konštruované z vlákna potiahnuté vodu neprepúšťajúcim ochranným materiálom tak, aby zadržalo obsah, ako je popísané v Európskej publikovanej patentovej prihláške č. 0018678. Alternatívne môže byť vytvorené z vo vode nerozpustného syntetického polymérneho materiálu vybaveného s okrajovým zatavením alebo uzáverom navrhnutým pre prasknutie vo vodnom prostredí ako bolo zverejnené v Európskych publikovaných patentových prihláškach č. 0011500, 0011501, 0011502 a 001968. Vyhovujúca forma vo vode krehkého uzáveru zahrňuje vo vode rozpustné adhezíva umiestnené po okraji a zatavujúce jeden okraj púzdra vytvoreného z vo vode nepriepustného polymérneho filmu, ako je polyetylén alebo polypropylén.

Príklady

Skratky použité v Príkladoch

V detergentných kompozíciách skratky zložiek majú nasledujúci význam:

STPP	: tripolyfosforečnan sodný
Diuhlčitan	: hydrouhlčitan sodný
Citrónová kyselina:	bezvodá kyselina citrónová
Uhličitan	: bezvodý uhličitan sodný
Kremičitan	: amorfný kremičitan sodný (pomer $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 2,0$)
SKS-6	: kryštalicky vrstvený kremičitan vzorca $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{S}_5$
PB 1	: bezvodý monohydrát perboritanu sodného
Neiónový	: $\text{C}_{13}\text{-C}_{15}$ zmiešaný etoxylátovaný/propoxylátovaný masťný alkohol s priemerným stupňom etoxylácie 3,8 a priemerným stupňom propoxylácie 4,5, predávaný pod obchodným názvom Plurafac od BASF
TAED	: tetraacetyletyléndiamín

HEDP	: etán-1-hydroxy-1,1-difosfóniová kyselina
PAAC	: kobaltová (III) soľ pentaaminacetátu
Parafín	: parafínový olej predávaný pod obchodným názvom Winog 70 od Wintershall
Proteáza	: proteolytický enzým
Amyláza	: amylolytický enzým
BTA	: benzotriazol
Síran	: bezvodý síran sodný
PEG 3000	: polyetylén glykol s molekulovou hmotnosťou približne 3000 dostupný od Hoechst
PEG 6000	: polyetylén glykol s molekulovou hmotnosťou približne 6000 Dostupný od Hoechst
pH	: merané ako 1% roztok v destilovanej vode pri 20°C

V nasledujúcich príkladoch sú všetky množstvá podielové ako časti z hmotnosti:

Príklady I-IV

Nasledovné ilustruje príklady detergentnej tablety podľa predloženého vynálezu v umývacom zariadení.

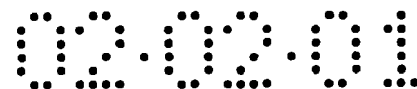
	I	II	III	IV	V	VI
Fáza 1						
STPP	9,62	9,62	10,45	9,57	9,57	11,47
Kremičitan	0,50	0,67	1,60	1,00	1,00	2,40
SKS-6	1,5	1,50		2,30	2,25	
Uhlíčitan	2,33	2,74	3,5	3,59	4,10	5,25
HEDP	0,18	0,18	0,18	0,28	0,28	0,28
PB 1	2,45	2,45	2,45	3,68	3,68	3,68
PAAC	0,002	0,002	0,002	0,003	0,004	0,004
Amyláza	0,148	0,110	0,110	0,252	0,163	0,163
Proteáza	0,06	0,06	0,06	0,09	0,09	0,09
Neiónový	0,40	0,80	0,80	1,20	1,20	1,20
PEG 6000	0,4	0,26	0,26	0,38	0,39	0,39
BTA	0,04	0,04	0,04		0,06	0,06
Parafín	0,10	0,10	0,10	0,15	0,15	0,15
Parfém	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Síran				0,502	0,05	2,843
Celkom	17,75g	18,55g	19,57g	23,0g	23,0g	23,0g



Fáza 2

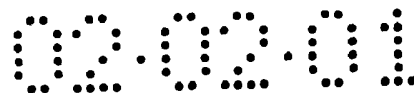
Amyláza	0,30	0,35	0,25	0,30	0,35	0,25
Proteáza	0,25	0,22	0,30	0,25	0,22	0,30
Citrónová kyselina	0,3		0,30	0,3		0,30
Sulfámová kyselina		0,3			0,3	
Dihličitan	1,09	0,45	0,45	1,09	0,45	0,45
Uhličitan		0,55			0,55	
Kremičitan			0,64			0,64
CaCl ₂		0,07			0,07	
PEG 3000	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Celkom	2,0g	2,0g	2,0g	2,0g	2,0g	2,0g

Viacfázové tabletové kompozície sú pripravené nasledovne. Detergentná aktívna kompozícia fázy 1 je pripravená premiešaním granulovanej a kvapalnej zložky a potom prechádza do zápustky konvenčného otočného lisu. Lis zahrňuje lisovník vhodne tvarovaný pre vytvorenie formy. Prierez zápustky je približne 30 x 38 mm. Kompozícia je potom podrobená kompresnej sile 940 kg/cm² a lisovník je potom zdvihnutý odokrytím prvej fázy tablety obsahujúcej formu na svojom vrchnom povrchu. Detergentná aktívna kompozícia fázy 2 je pripravená podobným spôsobom a prechádza do zápustky. Časticová aktívna kompozícia je potom podrobená kompresnej sile 170 kg/cm², lisovník je potom zdvihnutý a viacfázová tableta je vyrazená z tabletového lisu. Výsledné tablety sa rozpúšťajú alebo rozkladajú v pračke a umývačke, ako bolo popísané vyššie, do 12 minút, fáza 2 tabliet sa rozpúšťá do 5 minút. Tablety zabezpečujú vynikajúce rozpúšťanie a premývacie vlastnosti spolu s dobrou súdržnosťou a pevnosťou tablety.



PATENTOVÉ NÁROKY

1. Viacfázová detergentná tableta pre použitie v pračke zahrňujúca:
 - a) prvú fázu v tvare tvarovaného telesa majúcu v ňom aspoň jednu formu; a
 - b) druhú fázu v tvare časticovej pevnej látky stlačenú v uvedenej forme.
2. Viacfázová detergentná tableta podľa nároku 1, vyznačujúca sa tým, že druhá fáza je stlačená pri tlaku menšom než asi 350 kg/cm².
3. Viacfázová detergentná tableta pre použitie v pračke zahrňujúca:
 - a) prvú fázu v tvare stlačeného tvarovaného telesa majúcu v ňom aspoň jednu formu, tvarované teleso je pripravené pri kompresnom tlaku aspoň asi 350 kg/cm²; a
 - b) druhú fázu v tvare časticovej pevnej látky stlačenú v uvedenej forme, druhá fáza je stlačená pri tlaku menšom než asi 350 kg/cm².
4. Viacfázová detergentná tableta podľa ktoréhokoľvek z prechádzajúcich nárokov, vyznačujúca sa tým, že druhá fáza sa rozpúšťa rýchlejšie než prvá fáza.
5. Viacfázová detergentná tableta podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, vyznačujúca sa tým, že druhá fáza sa rozpúšťa v umývačke riadu do 5 minút.
6. Viacfázová detergentná tableta pre použitie v pračke zahrňujúca :
 - a) prvú fázu v tvare tvarovaného telesa majúcu v ňom aspoň jednu formu; a
 - b) druhú fázu v tvare časticovej pevnej látky stlačenú v uvedenej forme, a vyznačujúca sa tým, že tableta zahrňuje jednu detergentnú aktívnu zložku a je formulovaná tak, že aspoň 50 hmotn. %, prednostne aspoň 60 hmotn. %, prednostnejšie aspoň 80 hmotn. % detergentnej aktívnej zložky je dodané do premývania do 10 minút, prednostne do 5 minút a najprednostnejšie do 3 minút.



7. Viacfázová detergentná tableta pre použitie v pračke zahrňujúca:
 - a) prvú fázu v tvare tvarovaného telesa majúcu v ňom aspoň jednu formu; a
 - b) druhú fázu v tvare časticovej pevnej látky stlačenú v uvedenej forme,a v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že tabletová kompozícia zahrňuje jednu alebo viac detergentných aktívnych látok vybranú z enzýmov, bielidiel, bieliacich aktivátorov, bieliacich katalyzátorov, povrchovo aktívnych látok, chelátovacích činidiel, inhibítorov rastu kryštálov a ich zmesí a ktorá je prevažne koncentrovaná v druhej fáze.

8. Viacfázová detergentná tableta podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že druhá fáza ďalej zahrňuje rozrušujúce činidlo.

9. Viacfázová detergentná tableta podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že druhá fáza zahrňuje enzým.

10. Viacfázová detergentná tableta pre použitie v pračke zahrňujúca:
 - a) prvú fázu v tvare tvarovaného telesa majúcu v ňom aspoň jednu formu; a
 - b) druhú fázu v tvare časticovej pevnej látky stlačenú v uvedenej forme,a v y z n a č u j ú c u s a t ý m, že druhá fáza zahrňuje enzým.

11. Viacfázová detergentná tableta podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že prvá a/alebo druhá fáza zahrňuje spojivo.

12. Viacfázová detergentná tableta podľa nároku 11, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že spojivo je vybrané zo skupiny skladajúcej sa z cukru a derivátov cukru, škrobu a derivátov škrobu, anorganických a organických polymérov.

13. Viacfázová detergentná tableta podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov ďalej zahrňujúca bariérovú fázu medzi prvou a druhou fázou.

14. Viacfázová detergentná tableta podľa nároku 13, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že bariérová vrstva zahrňuje spojivo použité v kvapalnej forme.



15. Postup výrobenia viacfázových detergentných tabliet zahrňujúci kroky:
- a) stlačenie kompozície prvej detergentnej aktívnej zložky pre vytvorenie prvej fázy zahrňujúcej formu; a
 - b) dodanie kompozície druhej detergentnej aktívnej zložky v časticovom tvare do formy;
 - c) stlačenie časticovej detergentnej kompozície v uvedenej forme.
16. Postup podľa nároku 15, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že druhá detergentná kompozícia je stlačená pri tlaku menšom než 350 kg/cm^2 .
17. Spôsob premývania v pračke zahrňujúci naplnenie pračky jednou alebo viacerými viacfázovými tabletami podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov.
18. Spôsob podľa nároku 17, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že viacfázová detergentná tableta sa rozpúšťa alebo rozdrobuje v umývačke za menej než 15 minút v súlade s tu popísaným spôsobom testovania rozpustnosti.