

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

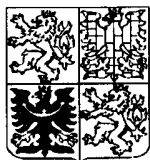
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

873-99

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **10. 09. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **13.09.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/96870117**

(33) Země priority: **EP**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11. 08. 99**
(Věstník č. 8/99)

(86) PCT číslo: **PCT/US97/16380**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 98/11191**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 11 D 7/08

C 11 D 7/18

C 11 D 7/38

(71) Přihlašovatel:

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

(72) Původce:

Sciella Stefano, Rome, IT;
Masotti Valentina, Casalecchio di Reno, IT;

(74) Zástupce:

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

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Bělící prostředek, vodný bělící
prostředek a způsob předběžné úpravy
textilu**

(57) Anotace:

Řešení se dotýká vodních acidických
prostředků obsahujících peroxidové bělidlo a
ATMP. Řešení dále zahrnuje způsob předběž-
né úpravy znečištěného textilu, ve kterém
jsou sníženy ztráty tahového napětí uvedené-
ho textilu a poškození zbarvení/barvy uve-
ného textilu.

CZ 873-99 A3

BĚLÍCÍ PROSTŘEDEK, VODNÝ BĚLÍCÍ PROSTŘEDEK A ZPŮSOB PŘEDBĚŽNÉ ÚPRAVY TEXTILU

Oblast techniky

Předložený vynález se dotýká prostředků obsahujících bělidlo vhodných pro použití jako prostředků předběžné úpravy a způsobu předběžné úpravy s vylepšením ochrany textilií a jejich barvy. Tekuté prostředky jsou velmi stálé a výhodné bělicí prostředky vynálezu jsou acidické.

Dosavadní stav techniky

Bělicí prostředky byly rozsáhle popsány jako prací čistící prostředky aplikací praní, prací doplňkové prostředky nebo také jako prací prostředky předběžné úpravy.

Samozřejmě, použití uvedených prostředků obsahujících bělidlo zvyšujících účinky odstranění zaschlých skvrn/špíny a řešících „problém“ odstranění skvrn, např. mastných, od kávy, čaje, travin, bláta/jílu, které jinak odstranit běžným praním v pračce je velmi obtížné, v aplikacích předběžné úpravy praní je známé. Avšak, nevýhodou spojenou s použitím uvedených prostředků obsahujících bělidlo je možné poškození textilie uvedenými prostředky vedoucí ke ztrátě barvy a/nebo ztrátě pevnosti textilních vláken, zejména jestliže prostředky jsou použity v aplikacích předběžné úpravy při podmínkách napjatosti, např. pokud jsou prostředky aplikovány přímo na textilie a ponechány působit na uvedené textilii delší dobu, dříve než je uvedená textilie prána, zejména pokud upravovaná textilie zadržuje kovové ionty, takové jako měď, železo, mangan nebo chrom. Domněnkou je, aniž bychom byly vázány pouze na teorii, že uváděné bělicí prostředky mohou způsobit poškození barvy a textilie. Další domněnkou je, že kovové ionty na povrchu textilií, zejména na vláknech celulózy, katalyzují rozklad peroxidových bělidel, takových jako peroxid vodík. Rozklad peroxidu vodíku může tedy vést k poškození textilie a/nebo barvy.

Různé složky uvedených prostředků se rozptylují nebo pohybují skrze vlákna textilií možně v různých rychlostech, jestliže uvedené prostředky jsou aplikovány přímo na textilie. Tato reakce je také platná pro peroxidovou bělicí složku bělicích prostředků určených pro předběžnou úpravu textilií.

Dodání určitého činidla ochraňujícího textilie, snižujícího poškození textilie a/nebo barvy, řeší problém možného poškození textilií vznikající při předběžné úpravě textilií bělicími prostředky obsahujícími peroxidové bělidlo. Bylo zjištěno, že toto činidlo ochraňující textilii, aminotri(methylenfosfonová kyselina) - dále v textu ATMP, výrazně snižuje poškození spojené

s úpravou textilií prostředky obsahujícími peroxidové bělidlo, zejména takových textilií, které jsou znečištěné kovovými ionty.

V souladu s tím, předložený vynález řeší nutnost dlouhodobého uskladnění efektivního bělicího prostředku vhodného pro použití jako prostředku předběžné úpravy, který nezpůsobuje poškození textilií. Více, prostředky předloženého vynálezu zajišťují vynikající účinky, pokud jsou také použity v jiných aplikacích než je aplikace předběžné úpravy praní, takových jako při jiných aplikacích praní, jako prací čistící prostředky nebo pomocné prací prostředky nebo také při aplikacích čištění pevných ploch nebo aplikacích čištění koberců.

ATMP ve výhodných prostředcích vynálezu, které představují tekuté prostředky, dále zajišťuje přínos mimořádné chemické stability peroxidového bělidla.

Podstata vynálezu

Předložený vynález zahrnuje prostředky obsahující peroxidové bělidlo, takové jako peroxid vodíku nebo jeho zdroj, a ATMP. Tekuté vodné prostředky jsou velmi výhodné, tyto mají pH v rozmezí od 0 přibližně do 6 a hodnotu viskozity při teplotě 20 °C 1 cps nebo vyšší, výhodně přibližně od 50 přibližně do 2000 cps, měřeno Brookfieldovým viskozimetrem při rychlosti 50 rpm (otáčky za minutu) hřídelí č. 3.

Předložený vynález dále zahrnuje způsob předběžné úpravy textilií tekutým vodným prostředkem obsahujícím peroxidové bělidlo a ATMP, výhodně naneseného na textilii v jeho neředěné formě, dovolující ponechat uvedený prostředek působit na uvedenou textilii, uvedený prostředek není výhodně ponechán zaschnout na textilii, dříve než je uvedená textilie prána.

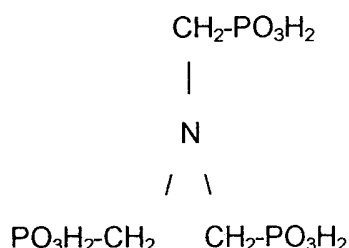
Pojem „předběžná úprava znečištěné textilie“ označuje aplikaci vodného prostředku v jeho neředěné formě na znečištěnou textilii, na které je ponechán působit, dříve než je uvedená textilie prána. Vodné prostředky mohou být případně aplikovány na textilii spolu s dostatečným množstvím vody zvlhčujícím textilii.

Všechny procentní podíly, poměry a podíly v textu jsou určeny podle hmotnosti celkového tekutého prostředku, pokud není specifikováno jinak. Všechny citované dokumenty jsou v textu uvedeny poznámkami.

Předložený vynález zahrnuje prostředek obsahující peroxidové bělidlo a ATMP. Bylo zjištěno, že ATMP výrazně snižuje poškození způsobená předběžnou úpravou textilií prostředky obsahujícími peroxidové bělidlo, zejména textilií, které zadržují kovové ionty, takové jako měď, železo, chrom a mangan.

Činidlo ochraňující textilie

Prostředky vynálezu obsahují ATMP jako ochranné činidlo textilií, tj. sloučeninu vzorce:



Prostředky vynálezu budou výhodně obsahovat přibližně od 0,005 % přibližně do 5,0 % hmotn., výhodněji přibližně od 0,01 % přibližně do 1,0 % hmotn. celkového bělicího prostředku ATMP.

Výhodné prostředky v souladu s předloženým vynálezem představují vodné tekuté čisticí prostředky. Uvedené vodné prostředky by měly být formulované na acidické rozmezí hodnot pH, výhodně na pH vyšší než 0 až 6 a výhodněji na pH od 3 do 5. Formulace prostředků předloženého vynálezu na acidické hodnoty pH přispívá ke stabilitě uvedených prostředků. Hodnota pH prostředků předloženého vynálezu může být upravena použitím organických nebo anorganických kyselin nebo bází.

Metoda zkoušky napětí - pojem „poškození textilie“ označuje stupeň ztrát napětí textilie. Ztráta napětí textilií může být určena následovně: Krefeldovy bavlněné pásy (rozměr 12,5 x 5 cm²) mající (měďnatou (2+)) koncentraci mědi 30 ppm na gram bavlny jsou upraveny 2 ml testovaného prostředku podle příkladu 1. Testovaný prostředek je ponechán působit na pásy po dobu 24 hodin. Pásy jsou poté opláchnuty vodou a následně je měřena ztráta napětí přístrojem INSTRON, model č. 4411. Poškození bavlněných pásků je ohodnoceno napínáním uvedených pásků až do okamžiku jejich roztržení. Síla nezbytná k protržení pásků, tj. mezni napětí, je měřena zatímco pásy jsou zvlhčovány použitím přístroje INSTRON, model 4411. Nižší síla potřebná k roztržení bavlněných pásků = vážnější poškození vzniklé na textiliích. Dobrá spolehlivost (standardní odchylka = 2 až 4 kg) výsledků je získána použitím 5 opakování pro každou zkoušku.

Peroxidové bělidlo

Základním prvkem prostředků předloženého vynálezu je peroxidové bělidlo. Peroxidové bělidlo výhodné pro účely vynálezu představuje peroxid vodíku nebo jeho zdroj rozpustný ve vodě nebo jeho směsi. Nejvýhodnějším je peroxid vodíku. Samozřejmě, přítomnost peroxidového bělidla,

výhodně peroxidu vodíku, zajišťuje silné čistící účinky, které jsou velmi výrazné při aplikacích praní. Zdroj peroxidu vodíku, tak jak je použit v textu, označuje jakoukoliv sloučeninu, která vytváří peroxid vodíku, v okamžiku kdy uvedená sloučenina je sloučena s vodou.

Zdroje peroxidu vodíku rozpustné ve vodě vhodné pro použití ve vynálezu zahrnují peroxyhydrát uhličitanu sodného nebo ekvivalentní peruhličitanové soli, perkřemičitany, perboritany, např. perboritan sodný (jakýkoliv hydrát, výhodně však mono- nebo tetra- hydrát), peroxyhydrát pyrofosfátu sodného, peroxyhydrát močoviny, peroxid sodný a jejich směsi. Případné peroxidové zdroje zahrnují persírany, takové jako monopersíran, perkyseliny, takové jako diperoxydodekandiová kyselina (DPDA), perftalová kyselina hořčíku, kyselina perbenzoová a kyselina alkylperbenzoová a jejich směsi.

„Efektivní množství“ peroxidového bělidla je jakékoliv množství schopné měřitelně zvýšit účinky odstranění špíny/skvrn ze znečištěného textilního podkladu v porovnání s prostředkem neobsahujícím peroxidové bělidlo, pokud je znečištěný substrát prán uživatelem za přítomnosti alkálie. Prostředky předloženého vynálezu obvykle obsahují od 0,5 % do 20 % hmotn. celkového prostředku uvedené peroxidové bělidlo, výhodně od 1 % do 15 % hmotn. a nejvýhodněji od 2 % do 6 % hmotn.

Aktivátor bělidla

Prostředky obsahující peroxid podle vynálezu mohou volitelně, ale výhodně, dále obsahovat aktivátor bělidla. Pojem „aktivátor bělidla“ označuje pro účely vynálezu sloučeninu, která reaguje s peroxidem vodíku za vzniku perkyseliny. Takto připravená perkyselina tvoří aktivované bělidlo. Velmi výhodným je acetyltriethylcitrát. Uvedené bělicí aktivátory, pokud jsou přítomné, budou obvykle tvořit přibližně od 0,5 % přibližně do 20 % hmotn., výhodně od 2 % do 10 % hmotn., nejvýhodněji od 3 % do 7 % hmotn. celkového prostředku.

Aktivátory bělidel vhodné pro použití ve vynálezu představují jakékoliv známé aktivátory doložené příklady NOBS (nonanoyloxybenzensulfonát), TAED (tetraacetylethylendiamin) nebo ATC (acetyltriethylcitrát). Řada dalších bělicích aktivátorů je známá. Viz např. aktivátory uvedené v U.S. Patentu 4 915 854, vydaném 10. dubna, 1990 od Mao a spol. a U.S. Patentu 4 412 934. Viz také U.S. Patent 4 634 551, ve kterém jsou uvedeny obvyklé běžné aktivátory bělidel. Známé jsou také aktivátory bělidel odvozené z amino vzorce $R^1N(R^5)C(O)R^2C(O)L$ nebo $R^1C(O)N(R^5)R^2C(O)L$, ve kterých R^1 je alkylová skupina obsahující od přibližně 6 přibližně do 12 atomů uhlíku, R^2 je alken obsahující od 1 přibližně do 6 atomů uhlíku, R^5 je vodík nebo alkyl, aryl nebo alkaryl obsahující přibližně od 1 přibližně do 10 atomů uhlíku a L je jakákoliv vhodná odstupující skupina. Další příklady aktivátorů bělidel výše uvedených vzorců zahrnují (6-oktanamidokaproyl)-oxybenzensulfonát, (6-nonanamidokaproyl)-oxybenzensulfonát, (6-

dekanamidokaproyl)-oxybenzensulfonát a jejich směsi uvedené v U.S. Patentu 4 634 551. Další třída aktivátorů bělidel zahrnuje benzoxazinové typy aktivátorů popsané v U.S. Patentu 4 966 723 od Hodge a spol., vydaném 30. října, 1990. Další třída aktivátorů bělidel zahrnuje acyllaktamové typy aktivátorů, takové jako substituovaný a nesubstituovaný benzoylkaprolaktam, terc.butylbenzoylkaprolaktam, n-oktanoylkaprolaktam, 3,5,5-trimethylhexanoylkaprolaktam, nonanoylkaprolaktam, dekanoylkaprolaktam, undecenoylkaprolaktam, oktanoylvalerolaktam, dekanoylvalerolaktam, undecenoylvalerolaktam, nonanoylvalerolaktam, 3,5,5-trimethylhexanoylvalerolaktam, terc.butylbenzoylvalerolaktam a jejich směsi.

Aktivátory bělidel výhodné pro použití ve vynálezu zahrnují aktivátory volené ze skupiny zahrnující acetyltriethylcitrát, n-oktanoylkaprolaktam, 3,5,5-trimethylhexanoylkaprolaktam, nonanoylkaprolaktam, dekanoylkaprolaktam, n-oktanoylvalerolaktam, 3,5,5-trimethylhexanoylvalerolaktam, nonanoylvalerolaktam, dekanoylvalerolaktam, nitrobenzoylkaprolaktam, nitrobenzoylvalerolaktam a jejich směsi. Velmi výhodné jsou aktivátory bělidel, které jsou při pokojové teplotě tekuté nebo olejové. Příklady tekutých aktivátorů bělidel zahrnují acetyltriethylcitrát, n-oktanoylkaprolaktam, 3,5,5-trimethylhexanoylkaprolaktam, nonanoylkaprolaktam, dekanoylkaprolaktam a jejich směsi. Uváděné prostředky mohou volitelně obsahovat arylbenzoáty, takové jako fenylbenzoát.

Způsob předběžné úpravy

Ačkoliv výhodnou aplikací prostředků popsanych ve vynálezu je předběžná úprava praní, prostředky v souladu s předloženým vynálezem mohou být také použity jako prací čistící prostředky nebo jako podpůrné prací čistící prostředky a také jako čistící prostředky domácností určené pro koupelny nebo kuchyně, pro mytí nádobí nebo čištění koberců.

Uvedený tekutý prostředek může být ponechán působit na textilií obvykle po dobu od 1 minuty do 24 hodin, výhodně od 1 minuty do 1 hodiny a výhodněji od 5 minut do 30 minut nebo podobně, aby nedošlo k zaschnutí tekutého prostředku na textilií. Pokud je textilie znečištěna zaschlými skvrnami/špínou, kterou jinak odstranit by bylo velmi obtížné, tekuté prostředky v souladu s předloženým vynálezem mohou být volitelně drhnuty a/nebo kartáčovány, např. použitím houby nebo kartáče nebo jednoduše vzájemným drhnutím dvou kusů proti sobě.

Pojem „praní“ v textu označuje jednoduché opláchnutí textilií vodou nebo praní textilií obvyklými prostředky obsahujícími alespoň jednu povrchově aktivní látku v pračce nebo jednoduše při ručním praní.

Pojem „v jeho neřaděné formě“ v textu označuje aplikace tekutých prostředků popsanych podle vynálezu na předem upravované textilie bez provedení jakéhokoliv ředění, tj. prostředky jsou nanášeny podle popisu vynálezu.

Další obvyklé příměsi čisticích prostředků

Bělící prostředky vynálezu budou obvykle také obsahovat jiné běžné volitelné příměsi zvyšující nebo upravující jejich účinky. Obvyklé příklady takových příměsí, které nejsou ve svém rozsahu nikterak omezeny, jsou uvedeny dále v textu, tyto mohou být použity podle potřeb výrobce prostředků a jejich přípravy.

Organické stabilizátory

Prostředky podle vynálezu mohou dále volitelně obsahovat organické stabilizátory zvyšující chemickou stabilitu prostředku za předpokladu, že takové materiály jsou slučitelné nebo vhodně formulované. Organické stabilizátory mohou být voleny z následujících skupin: monofenoly, takové jako 2,6-di-terc.butylfenol nebo 2,6-di-terc.butyl-4-methylfenol; difenoly, takové jako 2,2'-metylenbis(4-methyl-6-terc.butylfenol) nebo 4,4'-metylenbis(2,6-di-terc.butylfenol); polyfenoly, takové jako 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3',5'-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)benzen; hydrochinony, takové jako 2,5-di-terc.amylhydrochinon nebo terc.butylhydrochinon; aromatické aminy, takové jako N-fenyl-N'-(1,3-dimethylbutyl)-p-fenylendiamin nebo N-fenyl- α -naftylamin; dihydrochinoliny, takové jako 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydrochinolin; ethan-1-hydroxy-1,1-difosfonát a jiné známé fosfonáty (viz např. U.S. Patent 3 159 581; 3 213 030; 3 422 021; 3 400 148 a 3 422 137) a jejich směsi.

Organické stabilizátory jsou použity v uváděných prostředcích obvykle v úrovních od 0,01 % do 5,0 % hmotn., výhodněji od 0,05 % do 0,5 % hmotn.

Prostředky obsahující peroxidové bělidlo v souladu s předloženým vynálezem mohou dále obsahovat od 0,5 % do 5 % hmotn., výhodně od 2 % do 4 % hmotn. celkového prostředku alkohol znázorněný vzorcem $\text{HO-CR}^{\text{a}}\text{R}^{\text{b}}\text{-OH}$, ve kterém R^{a} a R^{b} nezávisle představují vodík nebo $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ uhlovodíkový řetězec a/nebo kruh. Výhodným alkoholem podle tohoto vzorce je propandiol.

Anorganické stabilizátory

Příklady anorganických stabilizátorů zahrnují ciničitan sodný a různé alkalické kovové fosfáty, např. velmi známé tripolyfosfáty sodné, pyrofosfát sodný a orthofosfát sodný.

Povrchově aktivní látky

Povrchově aktivní látky jsou pro použití ve vynálezu výhodné pro jejich běžné deterdivní účinky, tyto mohou být obsaženy ve výhodných složeních přímých prostředků v běžných úrovních vhodných pro tyto deterdivní účely. Všeobecně budou povrchově aktivní látky tvořit přibližně od 0,1 % přibližně do 50 % hmotn, výhodně přibližně od 1 % přibližně do 30 % hmotn., výhodněji přibližně od 5 % přibližně do 25 % hmotn. uváděných bělicích prostředků.

Neomezené příklady povrchově aktivních látek použitelných pro účely vynálezu zahrnují obvyklé C_{11} - C_{18} alkylbenzensulfonáty („LAS“) a primární, větvené a neuspořádané C_{10} - C_{20} alkylsírany („AS“); C_{10} - C_{18} sekundární alkylsírany vzorců $CH_3(CH_2)_x(CHOSO_3^-M^+)CH_3$ a $CH_3(CH_2)_y(CHOSO_3^-M^+)CH_2CH_3$, ve kterých x a $(y+1)$ jsou celá čísla alespoň přibližně 7, výhodně alespoň přibližně 9 a M je kation rozpustný ve vodě, především sodík; nenasycené sírany, takové jako olejsírany; C_{10} - C_{18} alkylalkoxysírany („AES“), především sírany, ve kterých x je od 1 přibližně do 7; C_{10} - C_{18} alkylalkoxykarboxyláty (především EO 1 až 5 ethoxykarboxyláty); C_{10} - C_{18} glycerolethery; C_{10} - C_{18} alkylpolyglykosidy a jejich odpovídající sulfátované polyglykosidy; a C_{12} - C_{18} α -sulfonované estery mastných kyselin. Deterdivní povrchově aktivní látky mohou být promíchány v různých podílech s cílem zvýšit povrchově aktivní účinky, což je v současném stavu techniky velmi dobře známé. Prostředky mohou také volitelně zahrnovat neiontové a amfoterní povrchově aktivní látky, takové jako C_{12} - C_{18} alkylethoxy sloučeniny („AE“), včetně tzv. alkylethoxy látek s „úzkými píky“, a C_6 - C_{12} alkylfenolalkoxy sloučeniny (zejména ethoxy sloučeniny a smíšené ethoxy/propoxy sloučeniny). V čistících prostředcích mohou být také zahrnuty C_{12} - C_{18} betainy a sulfobetainy („sultainy“), C_{10} - C_{18} aminoxidy a podobné. C_{10} - C_{18} N-alkylamidy polyhydroxy mastných kyselin mohou být také použity. Běžné příklady zahrnují C_{12} - C_{18} N-methylglukamidy. Viz WO 9 206 154. Další povrchově aktivní látky odvozené z cukrů zahrnují N-alkoxyamidy polyhydroxy mastných kyselin, takové jako C_{10} - C_{18} N-(3-methoxypropyl)glukamidy. N-propyl- až N-hexyl- C_{12} - C_{18} glukamidy mohou být použity pro nízkou pěnovost. C_{10} - C_{20} běžná mýdla mohou být také použita. Jestliže je požadována vysoká pěnovost mohou být použita větvená C_{10} - C_{16} mýdla. Směsi aniontových a neiontových povrchově aktivních látek jsou velmi výhodné.

Plnidla

V prostředcích podle vynálezu mohou být volitelně použita detergentní plnidla sloužící pro kontrolu minerální tvrdosti. Použita mohou být anorganická stejně jako organická plnidla. Plnidla jsou obvykle použita v pracích prostředcích textilu pro účely odstranění částeczek špíny.

Úroveň plnila se může široce měnit podle konečného použití prostředku a jeho požadované fyzikální formě. Pokud jsou přítomna, prostředky budou obvykle obsahovat alespoň přibližně 0,1 % hmotn. plnidel.

Organická detergentní plnidla vhodná pro účely předloženého vynálezu zahrnují, ale nejsou tímto seznamem nikterak omezena, širokou řadu polykarboxylátových sloučenin. Pojem „polykarboxylát“, jak je použit v textu, označuje sloučeniny obsahující množství karboxylátových skupin, výhodně alespoň 3 karboxyláty. Polykarboxylátová plnidla mohou být všeobecně dodávána do prostředku ve formě kyseliny, ale mohou být také dodávána ve formě neutralizovaných solí nebo „velmi zásaditých“. Pokud jsou použity ve formě solí, alkalické kovy, takové jako sodík, draslík a lithium nebo alkanolamonné soli jsou výhodné.

Mezi polykarboxylátovými plnidly jsou zahrnuty různé druhy použitelných materiálů. Důležitou třídou polykarboxylátových plnidel jsou etherpolykarboxyláty, např. oxydijantaran, viz U.S. Patent 3 128 287, od Berg, vydaný 7. dubna, 1964 a U.S. Patent 3 635 830, od Lamberti a spol., vydaný 18. ledna, 1972. Viz také „TMS/TDS“ plnidla uvedená v U.S. Patentu 4 663 071, od Bush a spol., vydaném 5. května, 1987. Vhodné etherpolykarboxyláty také zahrnují cyklické sloučeniny, především alicyklické sloučeniny, např. sloučeniny uvedené v U.S. Patentech 3 923 679; 3 835 163; 4 158 635; 4 120 874 a 4 102 903.

Další vhodná detergentní plnidla zahrnují etherhydroxypolykarboxyláty, kopolymery anhydridu kyseliny maleinové s ethylenem nebo vinylmethyletherem, kyselinu 1,3,5-trihydroxybenzen-2,4,6-trisulfonovou a kyselinu karboxymethyloxyjantarovou, různé alkalické kovové, amonné a substituované amonné soli kyselin polyoctových, takové jako kyselina nitrilotrioctová, stejně jako polykarboxyláty, takové jako kyselina mellitová, kyselina jantarová, kyselina oxydijantarová, kyselina polymaleinová, kyselina benzen-1,3,5-trikarboxylová, kyselina karboxymethyloxyjantarová a jejich rozpustné soli.

Citrátová plnidla, např. kyselina citronová a její rozpustné soli (především sodná sůl), představují velmi důležitá polykarboxylátová plnidla díky jejich dostupnosti z obnovitelných zdrojů a jejich biologické rozložitelnosti. Oxydijantarany jsou také zvlášť použitelné v uvedených prostředcích a kombinacích.

V čisticích prostředcích předloženého vynálezu jsou také vhodné soli kyseliny 3,3-dikarboxy-4-oxa-1,6-adipové a související sloučeniny uvedené v U.S. Patentu 4 566 984, od Bush, vydaném 28. ledna, 1986. Použitelná plnidla kyseliny jantarové zahrnují C_5 - C_{20} alkyl a alkenyl kyseliny jantarové a jejich soli. Specifické příklady jantaranových plnidel zahrnují: lauryljantaran, myristyljantaran, palmityljantaran, 2-dodecenylijantaran (výhodný), 2-pentadecenylijantaran a podobné. Výhodná plnidla této skupiny představují lauryljantarany, které jsou uvedeny v Evropské Patentové Žádosti 86200690.5/0 200 263, vydané 5. listopadu, 1986.

Další vhodné polykarboxyláty jsou uvedeny v U.S. Patentu 4 144 226, od Crutchfield a spol., vydaném 13. března, 1979 a v U.S. Patentu 3 308 067, od Diehl, vydaném 7. března, 1967. Viz také U.S. Patent 3 723 322.

Mastné kyseliny, např. C_{12} - C_{18} monokarboxylové kyseliny, mohou být také zahrnuty v prostředcích samostatně nebo v kombinaci s výše uvedenými plnidly, zejména citrátovými a/nebo jantaranovými plnidly, pro zajištění dodatečných účinků plnidel. Takové použití mastných kyselin bude všeobecně vést ke snížení pěnivosti pracích prostředků, což může zvažováno výrobcem prostředků.

Různé alkalické kovové fosfáty, např. velmi známé tripolyfosfáty sodné, pyrofosfát sodný a orthofosfát sodný, mohou být použity, pokud v prostředcích mohou být použita plnidla založená na fosforu, zejména při nesnadném praní. Fosforitanová plnidla, taková jako ethan-1-hydroxy-1,1-difosforitan a další známé fosforitany (viz např. U.S. Patent 3 159 581; 3 213 030; 3 422 021; 3 400 148 a 3 422 137), mohou být také použita, ačkoliv takové materiály jsou běžněji použity v nízkých úrovních jako chelatační činidla nebo stabilizátory.

Anorganická plnidla čistících prostředků nebo plnidla čistících prostředků obsahující fosfor zahrnují, ale nejsou tímto seznamem nikterak omezeny, alkalické kovové, amonné a alkanolamonné soli polyfosfátů (příklady zahrnují tripolyfosfáty, pyrofosfáty a čiré (skelné) polymerické metafosfáty), fosforitany, kyselinu fytovou, křemičitany, uhličitany (zahrnující bikarbonáty a seskvikarbonáty), sírany a hlinitokřemičitany.

Chelatační činidla

Prostředky vynálezu mohou také volitelně obsahovat selektivní komplexotvorné činidlo přechodových kovů nebo „chelatační činidla“, např. železa a/nebo mědi a/nebo manganová chelatační činidla za předpokladu, že takové materiály jsou snášitelné nebo vhodně formulované. Chelatační činidla vhodná pro použití na tomto místě mohou být volena ze skupiny zahrnující aminokarboxyláty, fosforitany (zejména aminofosforitany), polyfunkčně-substituovaná aromatická chelatační činidla a jejich směsi. Domněnkou, aniž by tato otázka byla vázána pouze na teorii, zůstává, že přínos těchto materiálů je způsoben částečně díky jejich výjimečné schopnosti odstraňovat železo, měď a ionty manganu z pracích roztoků vytvářením rozpustných chelátů; další výhodou je potlačení nebo úplné zamezení vzniku povlaku. Komerční chelatační činidla vhodná pro použití ve vynálezu zahrnují DEQUEST® typy a chelatační činidla od Monsanto, DuPont a Nalco, Inc.

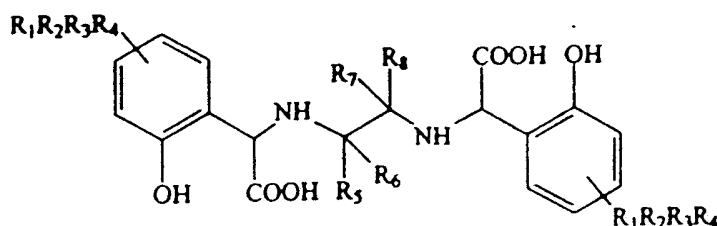
Aminokarboxyláty použitelné jako volitelná chelatační činidla představují ethylendiamintetraacetáty, N-hydroxyethylethylendiamintriacetáty, nitrilotriacetáty, ethylendiamintetrapropionany, triethylentetraaminhexaacetáty, diethylentriaminpentaacetáty a

ethanoldiglyciny a jejich alkalické kovové, amonné a substituované amonné soli. Směsi chelatačních činidel mohou být všeobecně použity pro účely kombinace funkcí, např. složenou kontrolu přechodových kovů, stabilitu během dlouhodobého skladování a/nebo kontrolu vysrážení oxidů a/nebo hydroxidů přechodových kovů.

Polyfunkčně-substituovaná aromatická chelatační činidla jsou také použitelná v prostředcích vynálezu. Viz U.S. Patent 3 812 044, vydaný 21. května, 1974 od Connor a spol. Výhodné sloučeniny tohoto typu ve formě kyseliny představují dihydroxydisulfobenzeny, takové jako 1,2-dihydroxy-3,5-disulfobenzen.

Velmi výhodným biologicky odbouratelným chelatačním činidlem vhodným pro použití ve vynálezu je ethylendiamindijantaran („EDDS“), zvláště (ale ne pouze) [S,S] isomer, který byl rozsáhle popsán v U.S. Patentu 4 704 233, 3. listopadu, 1987 od Hartman a Perkins. Trisodná sůl je výhodná, ačkoliv jiné formy, např. soli hořčiku, mohou být také použity.

Další chelatační činidlo výhodné pro použití ve vynálezu je znázorněno vzorcem:



ve kterém R_1, R_2, R_3 a R_4 jsou nezávisle voleny ze skupiny zahrnující vodík, alkyl, alkoxy, aryl, aryloxy, $-Cl$, $-Br$, $-NO_2$, $-C(O)R'$ a $-SO_2R''$; ve kterých R' je voleno ze skupiny zahrnující vodík, $-OH$, alkyl, alkoxy, aryl a aryloxy; R'' je voleno ze skupiny zahrnující alkyl, alkoxy, aryl a aryloxy; a R_5, R_6, R_7 a R_8 jsou nezávisle voleny ze skupiny zahrnující vodík a alkyl.

Aminofosforitany jsou pro použití ve vynálezu také výhodné jako chelatační činidla prostředků vynálezu, pokud jsou v čistících prostředcích povoleny alespoň nízké úrovně celkového fosforu, a zahrnují ethylendiamintetrakis(methylenfosforitany) a diethylentriaminpentakis(methylenfosforitany). Výhodné aminofosforitany tohoto typu neobsahují alkyl nebo alkenyl mající více než přibližně 6 atomů uhlíku.

Chelatační činidla nebo selektivní komplexotvorná činidla přechodových prvků, pokud jsou použita, budou výhodně tvořit přibližně od 0,001 % přibližně do 10 % hmotn., výhodněji přibližně od 0,05 % přibližně do 1 % hmotn. uváděných prostředků.

Polymerní činidla

V prostředcích a způsobech vynálezu může být volitelně použito jakékoliv polymerní činidlo uvolňující špínu pracovníkům zkušeným v oboru známé. Polymerní činidla uvolňující špínu jsou charakterizována jak hydrofilními segmenty, které zvyšují hydrofilnost povrchu hydrofobních vláken, takových jako polyester a nylon, tak i hydrofobními částmi, které se ukládají na hydrofobních vláknech kde zůstávají až do ukončení cyklů praní a máchání a takto slouží jako „uchycení“ hydrofilních částí. Toto může umožnit snadnější praní skvrn, které vznikají následně po úpravě činidlem odstraňujícím špínu v pozdějších procedurách praní.

Polymerní činidla působící proti špině použitelná ve vynálezu zahrnují zejména ty činidla působící proti špině mající: (a) jednu nebo více neiontových hydrofilních složek tvořených v podstatě z: (i) polyoxyethylenových částí se stupněm polymerizace alespoň 2 nebo (ii) oxypropylenových nebo polyoxypropylenových částí se stupněm polymerizace od 2 do 10, ve kterých uvedená hydrofilní část nezahrnuje žádnou oxypropylenovou jednotku, aniž by tato byla vázána na pomocné části v každém konci etherovou vazbou nebo (iii) směsi oxyalkenových jednotek obsahující oxyethylen a od 1 do 30 oxypropylenových jednotek, ve které uvedená směs obsahuje dostatečné množství oxyethylenových jednotek, aby hydrofilnost hydrofilní složky byla dostatečně velká pro zvýšení hydrofilnosti běžných polyesterových syntetických vláken (jejich povrchu) po nanesení činidla působícího proti špině na takový povrch, uvedené hydrofilní složky výhodně obsahují alespoň přibližně 25 % oxyethylenových jednotek a výhodněji, zejména pro takové složky mající přibližně 20 až 30 oxypropylenových jednotek, alespoň přibližně 50 % oxyethylenových jednotek; nebo (b) jednu nebo více hydrofobních složek tvořených (i) C_3 oxyalkentereftalátovými částmi, ve kterých pokud uvedené hydrofobní složky také obsahují oxyethylentereftalát, poměr oxyethylentereftalátu : C_3 oxyalkentereftalátovým jednotkám je přibližně 2:1 nebo nižší, (ii) C_4 - C_6 alkenovými nebo oxy- $(C_4$ - C_6 alkenovými) částmi nebo jejich směsmi, (iii) poly(vinylesterovými) částmi, výhodně polyvinylacetátem majícím stupeň polymerizace alespoň 2 nebo (iv) C_1 - C_4 alkyletherovými nebo C_4 hydroxyalkyletherovými substituenty nebo jejich směsmi, ve kterých uvedené substituenty jsou přítomny ve formě C_1 - C_4 alkyletherových derivátů celulózy nebo derivátů C_4 hydroxyalkylethercelulózy nebo jejich směsí, tyto deriváty celulózy jsou amfifilní, čímž tyto mají dostatečnou úroveň C_1 - C_4 alkyletheru a/nebo C_4 hydroxyalkyletherových jednotek tak, aby zůstávaly na povrchu běžných polyesterových syntetických vláken, kde zachycují dostatečnou úroveň hydroxylů, jakmile ulpívají na povrchu těchto běžných syntetických vláknech, čímž zvyšují hydrofilnost povrchu vláken nebo kombinaci (a) a (b).

Polyoxyethylenové části z (a)(i) budou mít obvykle stupeň polymerizace přibližně od 1 přibližně do 200, výhodně od 3 přibližně do 150, výhodněji od 6 přibližně do 100, ačkoliv použity mohou být i vyšší úrovně polymerizace. Vhodné oxy-(C₄-C₆ alkenové) hydrofobní části zahrnují, ale nejsou tímto výčtem omezeny, koncově uzavřená polymerní činidla působící proti špíně, taková jako MO₃S(CH₂)_nOCH₂CH₂O-, ve kterém M je sodík a n je celé číslo od 4 do 6, podle popisu U.S. Patentu 4 721 580, vydaného 26. ledna, 1988 od Gosselink.

Polymerní činidla působící proti špíně použitelná v předloženém vynálezu také zahrnují deriváty celulózy, takové jako hydroxyetherové polymery celulózy, blokové kopolymery ethyltereftalátu nebo propyltereftalátu s polyethylenoxid- nebo polypropylenoxid- tereftalátem a podobné. Taková činidla jsou obchodně dostupná a zahrnují hydroxyethery celulózy, takové jako METHOCEL (Dow). Činidla působící proti špíně na bázi derivátů celulózy vhodná pro použití ve vynálezu také zahrnují činidla volená ze skupiny zahrnující C₁-C₄ alkyl- a C₄ hydroxyalkyl-celulózu; viz U.S. patent 4 000 093, vydaný 28. prosince, 1976 od Nicol a spol.

Činidla působící proti špíně charakteristická poly(vinylesterovými) hydrofobními částmi zahrnují roubované kopolymery poly(vinylesteru), např. C₁-C₆ vinylestery, výhodně poly(vinylacetát) roubovaný do polyalkenoxidových hlavních řetězců, takové jako polyethylenoxidové hlavní řetězce. Viz Evropská Patentová Žádost 0 219 048, publikované 22. dubna, 1987 od Kud a spol. Obchodně dostupná činidla působící proti špíně tohoto typu zahrnují typ materiálu SOKALAN, např. SOKALAN HP-22, dostupný od BASF (Německo).

Výhodným typem činidla působícího proti špíně je kopolymer mající nepravidelné bloky ethyltereftalátu a polyethylenoxid- (PEO) tereftalátu. Molekulární hmotnost polymerního činidla uvolňujícího špínu se pohybuje v rozmezí přibližně od 25 000 přibližně do 55 000. Viz U.S. Patent 3 959 230 od Hays, vydaný 25. května, 1976 a U.S. Patent 3 893 929 od Basadur, vydaný 8. července, 1975.

Další výhodné polymerní činidlo uvolňující špínu představuje polyester s opakujícími se jednotkami, které jsou ethyltereftalátovými jednotkami, který obsahuje 10 % až 15 % hmotn. ethyltereftalátových jednotek společně s 90 % až 80 % hmotn. polyoxyethyltereftalátových jednotek, získané z polyoxyethylenglykolu s průměrnou molekulární hmotností 300 až 5 000. Příklady takového polymeru zahrnují materiály dostupné v obchodní síti jako ZELCON 5126 (od Dupont) a MILEASE T (od ICI). Viz také U.S. Patent 4 702 857, vydaný 27. října, 1987 od Gosselink.

Další výhodné polymerní činidlo uvolňující špínu představuje sulfonovaný produkt v podstatě lineárního oligomerního esteru tvořený oligomerním esterovým hlavním řetězcem tereftaloylu, oxyalkenoxu opakujícími se jednotkami a koncovými částmi kovalentně připojenými na hlavní řetězec. Tato činidla uvolňující špínu jsou plně popsána v U.S. Patentu 4 968 451, vydaném 6. listopadu, 1990 od J. J. Scheibel a E. P. Gosselink. Další vhodná polymerní činidla uvolňující

špínu zahrnují tereftalátové polyestery U.S. Patentu 4 711 730, vydaného 8. prosince, 1987 od Gosselink a spol., aniontové koncově uzavřené oligomerní estery U.S. Patentu 4 721 580, vydaného 26. ledna, 1988 od Gosselink a blokové polyesterové oligomerní sloučeniny popsané v U.S. Patentu 4 702 857, vydaném 27. října, 1987 od Gosselink.

Výhodná polymerní čidla uvolňující špínu také zahrnují čidla uvolňující špínu popsaná v U.S. Patentu 4 877 896, vydaném 31. října, 1989 od Maldonado a spol., ve kterém jsou popsány aniontové, především sulfoaroylové koncově uzavřené estery tereftalátu.

Další výhodné čidlo uvolňující špínu představuje oligomer tvořený opakujícími se jednotkami tereftaloylu, sulfoisotereftaloylu, oxyethylenoxy a oxy-1,2-propylenovými jednotkami. Opakující se jednotky tvoří hlavní řetězec oligomeru a jsou výhodně zakončeny modifikovanými isethionanovými koncovými uzavřeními. Velmi výhodné čidlo uvolňující špínu tohoto typu obsahuje přibližně 1 sulfoisotereftaloylovou jednotku, 5 tereftaloylových jednotek, oxyethylenoxy a oxy-1,2-propylenoxy jednotky v poměru přibližně od 1,7 přibližně do 1,8, a dvě koncové uzavírací jednotky 2-(2-hydroxyethoxy)-ethansulfonátu sodného. Uvedené čidlo uvolňující špínu také obsahuje přibližně od 0,5 % přibližně do 20 % hmotn. oligomeru stabilizátor redukující krystalizaci výhodně volený ze skupiny zahrnující xylensulfonát, kumensulfonát, toluensulfonát a jejich směsi. Viz U.S. Patent 5 415 807, vydaný 16. května, 1995 od Gosselink a spol.

Čidla uvolňující špínu, pokud jsou použita, budou všeobecně tvořit přibližně od 0,01 % přibližně do 10,0 % hmotn. čistících prostředků podle vynálezu, obvykle přibližně od 0,1 % přibližně do 5 % hmotn., výhodně přibližně od 0,2 % přibližně do 3,0 % hmotn.

Ostatní příměsi

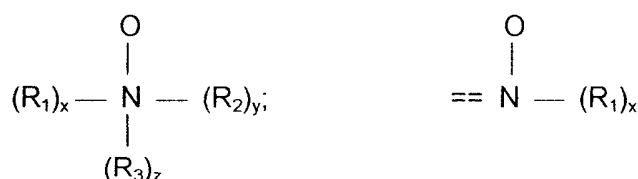
Volitelné příměsi nebo pomocné materiály přímých čistících prostředků mohou zahrnovat jeden nebo více materiálů zvyšujících účinky čištění, zvyšujících účinky předběžné úpravy substrátů nebo dodávajících estetické výhody prostředků. Uvedené materiály jsou dále znázorněny v U.S. Patentu 3 936 537, Baskerville a spol. Pomocné materiály, které mohou být zahrnuty v prostředcích předloženého vynálezu v jejich smluvených úrovních vymezených podle současného stavu techniky pro použití (všeobecně od 0 % do přibližně 20 % příměsí, výhodně přibližně od 0,5 % přibližně do 10 %), zahrnují další aktivní příměsi, takové jako disperzní polymerní čidla od BASF Corp. nebo Rohm & Haas; protimatová a protikorozní čidla, barviva, plnidla, opticky zjasňující prostředky, germicidy, hydrotropní látky, stabilizační čidla enzymů, parfémy, solubilizační čidla, čidla napomáhající odstranění jílovité špíny a působící proti jejímu opětovnému nanášení, nosiče, kyseliny, pigmenty, rozpouštědla, prostředky zjemňující textilie, statická kontrolní čidla, atd.

Ustalovače barev a činidla působící proti vzájemnému zabarvování

Prostředky předloženého vynálezu mohou také obsahovat jeden nebo více materiálů vhodných jako barevné ustalovače a činidla zabraňující vzájemnému přenosu barev z jednoho barevného povrchu na jiný během čištění. Tato inhibiční činidla zabarvování všeobecně zahrnují polyvinylpyrolidonové polymery, polyamin-N-oxidové polymery, kopolymery N-vinylpyrolidonu a N-vinylimidazolu, ftalocyanin manganu, peroxidázy a jejich směsi. Tato činidla, pokud jsou použita, obvykle tvoří přibližně od 0,01 % přibližně do 10 % hmotn. prostředku, výhodně přibližně od 0,01 % přibližně do 5 % hmotn. a výhodněji přibližně od 0,05 % přibližně do 2 % hmotn.

Podrobněji, polyamin-N-oxidové polymery výhodné pro použití ve vynálezu obsahují jednotky mající následující strukturální vzorec: $R-A_x-P$; ve kterém P je polymerizovatelná jednotka, ke které může být připojena N-O skupina nebo N-O skupina může tvořit část polymerizovatelné jednotky nebo N-O skupina může být připojena k oběma jednotkám; A představuje jednu z následujících struktur: $-NC(O)-$, $-C(O)O-$, $-S-$, $-O-$, $-N=$; x je 0 nebo 1; a R je alifatická, ethoxylovaná alifatická, aromatická, heterocyklická nebo alicyklická skupina nebo jakákoliv jejich kombinace, ke které může být připojen dusík skupiny N-O nebo je N-O skupina částí těchto skupin. Výhodné polyamin-N-oxidy jsou takové, ve kterých R je heterocyklická skupina, taková jako pyridin, pyrrol, imidazol, pyrrolidin, piperidin a jejich směsi.

N-O skupina může být popsána následujícími všeobecnými strukturami:



ve kterých R_1 , R_2 , R_3 představují alifatické, aromatické, heterocyklické nebo acyklické skupiny nebo jejich kombinace; x, y a z jsou 0 nebo 1; a dusík skupiny N-O může být připojen nebo tvořit část kterékoliv z výše uvedených skupin. Aminoxidová jednotka polyamin-N-oxidů má hodnotu $pK_a < 10$, výhodně $pK_a < 7$, výhodněji $pK_a < 6$.

Aminoxidový polymer může mít jakýkoliv hlavní řetězec, pokud zůstává jeho vlastnost - rozpustnost ve vodě a schopnosti redukce a omezení přenosu barev. Příklady vhodných hlavních řetězců polymeru zahrnují polyvinyl, polyalkeny, polyestery, polyethery, polyamidy, polyimidy, polyakryláty a jejich směsi. Polymery představují nepravidelné a blokové kopolymery, ve kterých jedním typem monomeru je amin-N-oxid a druhým typem monomeru je N-oxid. Amin-N-oxidové polymery mají obvykle poměr aminu k amin-N-oxidu od 10:1 do 1:1 000 000. Avšak

počet aminosidových skupin přítomných v polyaminosidovém polymeru se může měnit podle vhodné kopolymerizace nebo podle vhodného stupně N-oxidace. Polyaminosidy mohou být získány téměř v jakémkoliv stupni polymerizace. Průměrná molekulární hmotnost se obvykle pohybuje v rozmezí od 500 do 1 000 000; výhodněji od 1 000 do 500 000; nejvýhodněji od 5 000 do 100 000. Tato třída výhodných materiálů může být označena jako „PVNO“. Nejvýhodnějším polyamin-N-oxidem použitelným v čistících prostředcích vynálezu je poly(4-vinylpyridin-N-oxid), který má průměrnou molekulární hmotnost přibližně 50 000 a poměr aminu k amin-N-oxidu přibližně 1:4.

Pro účely vynálezu jsou také vhodné kopolymery N-vinylpyrolidonových a N-vinylimidazolových polymerů (označované jako třída „PVPVI“). PVPVI má výhodně průměrnou molekulární hmotnost pohybující se v rozmezí od 5 000 do 1 000 000, výhodněji od 5 000 do 200 000 a nejvýhodněji od 10 000 do 20 000. (Rozmezí průměrné molekulární hmotnosti je určeno rozptylem světla podle popisu v Barth a spol., Chemical Analysis (Chemická analýza), díl 113. Popis objevů v „Modern Methods of Polymer Characterization“ (Moderní metody charakterizace polymerů), které jsou v textu zahrnuty poznámkami). PVPVI kopolymery mají obvykle molární poměr N-vinylimidazolu k N-vinylpyrolidonu od 1,1 do 0,2:1, výhodněji od 0,8:1 do 0,3:1, výhodněji od 0,6:1 do 0,4:1. Tyto kopolymery mohou být lineární nebo větvené.

V prostředcích předloženého vynálezu je možné také použít polyvinylpyrolidon („PVP“) mající průměrnou molekulární hmotnost přibližně od 5 000 přibližně do 400 000, výhodně přibližně od 5 000 přibližně do 200 000 a výhodněji přibližně od 5 000 přibližně do 50 000. PVP jsou pracovníkům zkušným v oboru čistících prostředků známé; viz, např. EP-A-262 897 a EP-A-256 696, v textu zahrnuty poznámkami. Prostředky obsahující PVP mohou také obsahovat polyethylenglykol („PEG“) mající průměrnou molekulární hmotnost přibližně od 500 přibližně do 100 000, výhodně přibližně od 1 000 přibližně do 10 000. Poměr PEG k PVP na základě ppm dodávaných do vodného roztoku je výhodně přibližně od 2:1 přibližně do 50:1, výhodněji přibližně od 3:1 přibližně do 10:1.

Aktivátor pěnivosti

Aktivátory pěnivosti, takové jako C₁₀-C₁₆ alkanolamidy, mohou být inkorporovány do prostředků, pokud je vyžadována jejich vysoká pěnivost, obvykle v úrovních 1 % až 10 %. C₁₀-C₁₄ monoethanol- a diethanol- -amidy představují obvyklou třídu uvedených aktivátorů pěnivosti. Použití těchto aktivátorů pěnivosti s doplňkovou velmi pěnivou povrchově aktivní látkou, takovou jako aminosidy, betainy a sultainy poznačené výše, je také výhodné. V případě požadavku mohou být do prostředků dodávány rozpustné soli hořčíku, takové jako MgCl₂, MgSO₄ a

podobné, v úrovních, např. od 0,1 % do 2 % hmotn., zajišťující dodatečné pění a zvyšující účinky proti mastným skvrnám.

Zjasňovače

Do přímých prostředků mohou být inkorporovány jakékoliv opticky zjasňující prostředky, fluorescenční bělicí činidla nebo jiná zjasňující a bělicí činidla známá ze současného stavu techniky, jestliže tyto jsou určena pro předběžnou úpravu nebo praní textilií, v úrovních obvykle přibližně od 0,05 % přibližně do 1,2 % hmotn. uváděných čisticích prostředků. Opticky zjasňující prostředky určené pro obchodní účely a použitelné pro účely předloženého vynálezu mohou být klasifikovány do podskupin, které zahrnují, ale nejsou nutně tímto seznamem omezeny, deriváty stilbenu, pyrazolinu, kumarinu, kyselin karboxylových, methincyaninů, dibenzothiofen-5,5,-dioxidu, azolů, 5- a 6- členné kruhové heterocyklické opticky zjasňující prostředky, tento seznam je pouze ilustrativní a není nikterak ve svém rozsahu omezen. Příklady takových opticky zjasňujících prostředků jsou odhaleny v „The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents“(Produkce a aplikace fluorescenčních opticky zjasňujících činidel), od M. Zahradnik, publikováno John Wiley & Sons, New York (1982).

Specifické příklady opticky zjasňujících prostředků použitelných v předložených prostředcích zahrnují prostředky popsané v U.S. Patentu 4 790 856, vydaném 13. prosince, 1988 od Wixon. Tyto opticky zjasňující prostředky zahrnují PHORWHITE řady opticky zjasňujících prostředků od společnosti Verona. Další opticky zjasňující prostředky uvedené v těchto odkazech zahrnují: Tinopal UNPA, Tinopal CBS a Tinopal 5BM; dostupné od společnosti Ciba-Geigy; Artic White CC a Artic White CWD dostupné od společnosti Hilton-Davis, Itálie; 2-(4-styrylfenyl)-2H-naftol[1,2-d]triazoly; 4,4'-bis-(1,2,3-triazol-2-yl)stilbeny; 4,4'-bis(styryl)bisfenyly; a aminokumariny. Specifické příklady těchto opticky zjasňujících prostředků zahrnují 4-methyl-7-diethylaminokumarin; 1,2-bis(benzimidazol-2-yl)ethylen; 2,5-bis(benzoxazol-2-yl)thiofen; 2-styryl-naft-[1,2-d]oxazol; a 2-(stilben-4-yl)-2H-nafto-[1,2-d]triazol. Viz také U.S. Patent 3 646 015, vydaný 29. února, 1972 od Hamilton. Aniontové opticky zjasňující prostředky jsou obvykle pro účely vynálezu výhodné.

Prostředky vynálezu, v případě požadavku, mohou dodatečně obsahovat katalyzátor nebo „urychlovač“ dále zvyšující účinky bělení nebo uvolnění špíny. Použit může být jakýkoliv katalyzátor bělidla. Pokud jde o čisticí prostředky použité v celkové úrovni přibližně od 1 000 přibližně do 5 000 ppm ve vodě, prostředek bude obvykle dodávat koncentraci přibližně od 0,1 ppm přibližně do 700 ppm, výhodněji přibližně od 1 ppm přibližně do 50 ppm nebo nižší látek katalyzátoru v pracím roztoku.

Pro účely vynálezu mohou být také použity katalyzátory bělidel. Obvyklé katalyzátory bělidel obsahují komplex přechodových kovů, např. katalyzátor, ve kterém jsou kovové koordinační ligandy zcela odolné vůči labilitě, které při obvyklých alkalických podmínkách praní nenanáší nikterak výrazné množství kovových oxidů nebo hydroxidů. Takové katalyzátory zahrnují katalyzátory založené na manganu popsané v U.S. Patentu 5 246 621; U.S. Patentu 5 244 594; U.S. Patentu 5 194 416; U.S. Patentu 5 114 606; a EP č. 549 271 A1; 549 272 A1; 544 440 A2; a 544 490 A1; výhodné příklady těchto katalyzátorů zahrnují $\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{TACN})_2(\text{PF}_6)_2$; $\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{TACN})_2(\text{ClO}_4)_2$; $\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu\text{-O})_6(\text{TACN})_4(\text{ClO}_4)_4$; $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{TACN})_2(\text{ClO}_4)_3$; $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-(TACN)-(OCH}_3)_3(\text{PF}_6)$; a jejich směsi, ve kterých TACN je trimethyl-1,4,7-triazacyklononan nebo ekvivalentní makrocyklus; nicméně, jiné kovové koordinační ligandy, stejně jako jedno jaderné komplexy jsou také možné a mono- kovové, stejně jako di- a polykovové komplexy a komplexy jiných kovů, takových jako železo nebo ruthenium, zapadají do prezentované řady možných komplexů. Další katalyzátory bělidel založené na kovech zahrnují katalyzátory odhalené v U.S. Patentu 4 430 243 a U.S. Patentu 5 114 611. Použití manganu s různými komplexními ligandy zvyšující bělení je také uvedeno v následujících patentech Spojených států: 4 728 455; 5 284 944; 5 246 612; 5 256 779; 5 280 117; 5 274 147; 5 153 161; a 5 227 084.

Přechodové kovy mohou předem tvořit komplex nebo vytvořit komplex „na místě“ s vhodnými donorovými ligandy volenými pro podle funkce voleného kovu, jeho oxidačním stupni a „rozvětvení“ ligandů. Další komplexy, které mohou být zahrnuty v rámci vynálezu, představují komplexy uvedené v U.S. Žádosti ser. č. 08/210 186, vydané 17. března, 1994.

Formulace prostředku předběžné úpravy

Výhodné prostředky předloženého vynálezu jsou tekuté a mají hodnotu viskozity při teplotě 20 °C 1 cps nebo vyšší, měřeno Brookfieldovým viskozimetrem při rychlosti 50 rpm (otáčky za minutu) hřídeli č. 3, výhodně přibližně od 50 přibližně do 2000 cps a výhodněji přibližně od 200 přibližně do 1500 cps. K dosažení požadované viskozity může být použit jakýkoliv systém povrchově aktivních látek nebo polymerní zahušťovadlo známé v oboru zvyšující viskozitu prostředku. Povrchově aktivní látky vhodné pro použití ve vynálezu mohou tedy představovat „zahušťovací“ povrchově aktivní látky, takové jako neiontové, aniontové, kationtové, amfoterní povrchově aktivní látky a povrchově aktivní látky obojetných iontů.

Tekutý bělicí prostředek podle vynálezu obsahuje vodu v jakémkoliv množství až do 98 % hmotn. celkového prostředku. Prostředky budou výhodně obsahovat přibližně od 5 % přibližně do 98 % hmotn., výhodněji přibližně od 10 % přibližně do 95 % hmotn. bělicího prostředku vodu.

Pokud tekuté prostředky obsahující peroxidové bělidlo v souladu s předloženým vynálezem dále obsahují volitelný aktivátor bělidel, je velmi výhodné, aby uvedené prostředky byly formulované jako mikroemulze nebo jako stálé emulze.

Prostředek, pokud je formulovaný jako mikroemulze, obsahuje aktivátor bělidla v základní látce z vody, peroxidového bělidla a hydrofilní aniontové a neiontové povrchově aktivní látky. Vhodné aniontové povrchově aktivní látky pro účely vynálezu zahrnují alkylbenzensulfonáty, alkylsírany, alkoxylované alkylsírany a jejich směsi. Neiontové povrchově aktivní látky vhodné pro použití v mikroemulzích podle vynálezu zahrnují hydrofilní neiontové povrchově aktivní látky definované dále v textu pro emulze v souladu s předloženým vynálezem.

Prostředek, pokud je formulovaný jako emulze, obsahuje alespoň hydrofilní povrchově aktivní látku mající HLB (hydrofilní-lipofilní rovnováha) vyšší než 10 a alespoň hydrofobní povrchově aktivní látku mající HLB až 9, ve které je uvedený aktivátor bělidla emulzifikován uvedenými povrchově aktivními látkami. Dvě různé povrchově aktivní látky zvolené pro přípravu emulzí, které jsou stálé, musí mít různé hodnoty HLB a výhodně rozdíl hodnot HLB těchto dvou povrchově aktivních látek alespoň 1, výhodně alespoň 3. Jinými slovy, vhodnou kombinací alespoň dvou uvedených povrchově aktivních látek s různými hodnotami HLB ve vodě, mohou být připraveny stálé emulze, tj. emulze, které v podstatě po uskladnění alespoň dva týdny při teplotě 40 °C, výhodně 50 °C, nevytváří různé vrstvy. Emulze obsahují přibližně od 2 % přibližně do 50 % hmotn. celkového prostředku uvedené hydrofilní a hydrofobní povrchově aktivní látky, výhodně přibližně od 5 % přibližně do 40 % hmotn. a výhodněji přibližně od 8 % přibližně do 30 % hmotn. Emulze obsahují alespoň přibližně 0,1 %, výhodně alespoň 3 %, výhodněji alespoň 5 % hmotn. celkové emulze, jednu nebo více hydrofobních povrchově aktivních látek a alespoň přibližně 0,1 %, výhodně alespoň 3 %, výhodněji alespoň 5 % hmotn. celkové emulze jednu nebo více hydrofilních povrchově aktivních látek. Pro použití ve vynálezu jsou výhodné hydrofobní neiontové povrchově aktivní látky a hydrofilní neiontové povrchově aktivní látky. Uvedené hydrofobní neiontové povrchově aktivní látky vhodné pro použití ve vynálezu mají HLB až 9, výhodně nižší než 9, výhodněji nižší než 8 a uvedené hydrofilní povrchově aktivní látky mají hodnotu HLB vyšší než 10, výhodně vyšší než 11, výhodněji vyšší než 12. Neiontové povrchově aktivní látky vhodné pro použití ve vynálezu zahrnují alkoxylované mastné alkoholy, výhodně ethoxylované mastné alkoholy a/nebo propoxylované mastné alkoholy. Řada různých alkoxylovaných masných alkoholů je dostupná v obchodní síti s různými hodnotami HLB, pro další diskusi o teorii HLB a povrchově aktivních látek a hydrofilních neiontových povrchově aktivních látkách. Uvedené hydrofobní neiontové povrchově aktivní látky vhodné pro použití ve vynálezu mají HLB až 9, výhodně nižší než 8 a uvedené hydrofilní povrchově aktivní látky mají HLB vyšší než 10, výhodněji vyšší než 11, výhodněji vyšší než 12. Neiontové povrchově aktivní látky vhodné pro použití ve vynálezu zahrnují alkoxylované mastné alkoholy, výhodně

ethoxylované a/nebo propoxylované mastné alkoholy. Řada různých alkoxylovaných mastných alkoholů je dostupná v obchodní síti s různými hodnotami HLB. Pro další diskusi teorie HLB a její aplikaci při přípravě emulzí, viz. „Encyclopedia of Emulsion Technology (Encyklopedie technologie emulzí)“; Becher, P., vydavatel: Marcel Dekker, Inc.: New York, 1985; oddíl 1 a 2 a poznámky citované v textu.

Ve zvláště výhodném složení emulze, ve kterém emulze obsahují acetyltriethylcitrát jako aktivátor bělidla, pokud je přítomný, odpovídající systém neiontových povrchově aktivních látek bude obsahovat neiontovou povrchově aktivní látku mající např. hodnotu HLB 6, takovou jako Dobanol® 23-2, a hydrofilní neiontovou povrchově aktivní látku mající např. HLB 15, takovou jako Dobanol® 91-10. Další vhodné systémy neiontových povrchově aktivních látek obsahují např. Dobanol® 23-6.5 (HLB přibližně 12) a Dobanol® 23 (HLB nižší než 6) nebo Dobanol® 45-7 (HLB = 11,6) a Lutensol® TO3 (HLB = 8). Dobanol® jsou dostupné neiontové povrchově aktivní látky v obchodní síti od společnosti Shell Corp. Lutensol® jsou obchodně dostupné neiontové povrchově aktivní látky od společnosti BASF Corp.

Prostředky obsahující peroxidové bělidlo v souladu s předloženým vynálezem mohou dále obsahovat aminoxidovou povrchově aktivní látku vzorce $R^1R^2R^3NO$, ve kterém R^1 , R^2 a R^3 nezávisle představují C_6 - C_{30} , výhodně C_{10} - C_{20} , nejvýhodněji C_{12} - C_{16} uhlovodíkový řetězec. Dále bylo pozorováno, že při předběžné úpravě, přítomnost uvedeného aminoxidu dále přispívá k čistícím účinkům na jednotlivé a/nebo mastné skvrny. Domněnkou je, že vylepšení čistících účinků je nezávislé na základní látce. Pro získání některé z těchto výhod mohou být aminoxidy přítomny v množství od 0,1 % do 10 % hmotn. celkového prostředku, výhodněji od 1 % do 3 % hmotn.

Následující příklady ilustrují prostředky předloženého vynálezu, ale nejsou ve svém rozsahu nikterak omezeny. Všechny materiály použité v příkladech vyhovují funkčním omezením vynálezu.

Příklady provedení vynálezu**Příklad 1: Formulace I**

Formulace I	% hmotn.
Na alkylsírán	2,0
Dobanol® 45-7	6,5
Dobanol® 23-3	8,5
ATC	3,5
H ₂ O ₂	4,0
BHT	0,05
ATMP	0,015
H ₂ SO ₄ až na hodnotu pH 4	
Voda	do rovnováhy 100 %

Příklad 2: Formulace II

Formulace II	% hmotn.
Na alkylsírán	12,0
Dobanol® 45-7	6,0
Dobanol® 23-6.5	6,0
ATC	3,5
H ₂ O ₂	6,0
BHT	0,05
ATMP	0,15
Propandiol	3,0
H ₂ SO ₄ až na hodnotu pH 4	
Voda	do rovnováhy 100 %

21.04.99

Příklad 3: Formulace III

Formulace I	% hmotn.
Na alkylsírán	1,5
Dobanol® 45-7	1,5
Dobanol® 91-10	1,5
H ₂ O ₂	7,0
BHT	0,02
ATMP	0,02
Kyselina citronová	0,02
H ₂ SO ₄ až na hodnotu pH 4	
Voda	do rovnováhy 100 %

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Bělící prostředek obsahující efektivní množství peroxidového bělidla a ATMP.
2. Prostředek podle nároku 1 vyznačující se tím, že představuje tekutý prostředek, výhodně vodný tekutý prostředek.
3. Prostředek podle nároku 2 vyznačující se tím, že má pH od 0 do 6 a hodnotu viskozity při teplotě 20 °C 1 cps nebo vyšší, výhodně přibližně od 50 cps přibližně do 2000 cps, měřeno Brookfieldovým viskozimetrem při otáčkách 50 rpm hřídelí č. 3.
4. Prostředek podle kteréhokoliv z předcházejících nároků vyznačující se tím, že obsahuje přibližně od 0,005 % přibližně do 5 % hmotn. celkového prostředku ATMP.
5. Prostředek podle kteréhokoliv z předcházejících nároků vyznačující se tím, že uvedené peroxidové bělidlo představuje peroxid vodíku nebo jeho zdroj rozpustný ve vodě, který je přítomný v množství přibližně od 0,5 % přibližně do 20 % hmotn. celkového prostředku.
6. Prostředek podle kteréhokoliv z předcházejících nároků vyznačující se tím, že dále obsahuje přibližně od 0,5 % přibližně do 20 % hmotn. celkového prostředku aktivátor bělidla.
7. Prostředek podle nároku 6 vyznačující se tím, že uvedený aktivátor bělidla je volený ze skupiny zahrnující ATC, NOBS, n-oktanoylkaprolaktam, 3,5,5-trimethylhexanoylkaprolaktam, nonanoylkaprolaktam, dekanoylkaprolaktam, n-oktanoylvalerolaktam, 3,5,5-trimethylhexanoylvalerolaktam, nonanoylvalerolaktam a jejich směsi.
8. Prostředek podle nároku 6 nebo 7 vyznačující se tím, že uvedený prostředek je formulovaný jako mikroemulze uvedeného aktivátoru bělidla v základní látce obsahující vodu, uvedené peroxidové bělidlo a hydrofilní systém povrchově aktivních látek tvořený aniontovou a neiontovou povrchově aktivní látkou.
9. Vodný bělící prostředek podle nároku 6 nebo 7 vyznačující se tím, že uvedený prostředek je formulovaný jako vodná emulze obsahující alespoň hydrofilní povrchově aktivní látku mající HLB vyšší než 10 a alespoň hydrofobní povrchově aktivní látku mající HLB až 9, ve které je uvedený aktivátor bělidla emulzifikovaný uvedenými povrchově aktivními látkami.

10. Způsob předběžné úpravy znečištěného textilu prostředkem podle kteréhokoliv z nároků 2 až 9 vyznačující se tím, že uvedený způsob zahrnuje kroky aplikace uvedeného prostředku na textilie a působení uvedeného prostředku na uvedené textili, dříve než je uvedená textilie prána.