

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

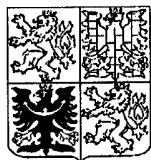
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1347-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **30. 10. 95**

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

(31) Číslo prioritní přihlášky: **94/9422378**

(33) Země priority: **GB**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15. 10. 97**
(Věstník č. 10/97)

(86) PCT číslo: **PCT/US95/14077**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 96/14384**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁶:

C 11 D	3/12
C 11 D	3/39
C 11 D	3/395
C 11 D	17/04
C 11 D	17/06
D 06 L	3/02
D 06 L	3/16

(71) Přihlášovatel:

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

(72) Původce:

Baillely Gerard Marcel, Newcastle upon
Tyne, GB;
Guedira Nour Eddine, Newcastle upon Tyne,
GB;
Hall Robin Gibson, Newcastle upon Tyne,
GB;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1273,
Praha 4, 14000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob praní prádla za použití způsobu
dávkování tuhého bělicího detergentu**

(57) Anotace:

Způsob praní prádla v pračkách v do-
mácnostech, kde je dávkování účinného
množství pevného pracího prostředku zaruče-
no dávkováním prostředku přímo do bubnu
pračky ještě před zahájením cyklu praní.
Tento prací prostředek obsahuje bělicí systém.
typu organické peroxykyseliny uváděný do
pracího roztoku. V tomto prostředku jsou v
dobře promíchané směsi prekursor organické
peroxykyseliny nebo tabletovaná organická
peroxykyselina s ne-trojrozměrnou fylosiliká-
tovou minerální sloučeninou.

CZ 1347-97 A3

Způsob praní prádla za použití způsobu dávkování tuhého bělicího detergentu

Oblast techniky

Tento vynález se týká způsobu praní prádla v automatických pračkách v domácnostech nebo v průmyslu a zvláště takového způsobu praní, kdy se dávkuje tuhý prací prostředek, zejména o vysoké hustotě, který obsahuje v těsném kontaktu bělicí systém, který je schopný poskytnout bělidlo typu organických peroxykyselin do pracího roztoku, a také obsahuje ne-trojměrnou fylosilikátovou minerální sloučeninu. Tento prací prostředek se dávkuje způsobem přímo do pracího roztoku.

Dosavadní stav techniky

Úspěšné odstranění bělitelného znečištění nebo skvrn jako znečištění od čaje, ovocné šťávy a zeleniny z potřísněných textilií je výzvou tvůrci bělicího prostředku pro použití při praní prádla. Tradičně se k odstranění takových bělitelných skvrn používají bělicí prostředky jako jsou kyslíkatá bělidla, která zahrnují peroxid vodíku a organické peroxykyseliny. Organické peroxykyseliny se často získávají in situ perhydrolyzou mezi peroxidem vodíku a prekursorem organické peroxykyseliny. Dále mohou být organické peroxykyseliny obsaženy v prostředcích jako tabletované bělicí komponenty.

Vzrůst použití prekursorů organických peroxykyselin byl umožněn používáním nižší teploty při praní textilií, společně se vzrůstem podílu barevných textilií v běžném objemu praného prádla.

V tomto oboru se zjistilo, že účinek v odstraňování skvrn se docílí při způsobu praní prádla, kdy je umožněna tvorba lokalizované přechodné vysoké koncentrace určitých detergentních látek, které zahrnují plniva a tenzidy, na začátku cyklu praní. J. Bland v článku, který byl uveřejněn v Manufacturing Chemist, listopad 1989, str. 41 - 46, popisuje tyto úspěchy mnohem podrobněji. Vysoké přechodné koncentrace vzrůstají z několika důvodů. Detergentní látky mají samy velmi malou rozpustnost, tato rozpustnost se může zvýšit přítomností dalších materiálů jako jsou viskozní tenzidové fáze, nebo se

může zvýšit za pomoci režimu míchání v bezprostředním okolí detergentních látek, který nemusí stačit k dávkování rozpuštěného detergentu.

Dává se přednost takovým způsobům, které umožňují tvorbu lokalizované přechodné vysoké koncentrace a které dovolují použití způsobu dávkování, který doručí detergent přímo do pracího roztoku. Jeden vhodný způsob dovoluje použití dávkovacího zařízení. Dávkovací zařízení je typicky naplněno účinným množstvím pracího prostředku a pak vloženo do bubnu automatické pračky před zahájením cyklu praní. Na začátku cyklu praní se progresivně uvolňuje detergent v důsledku míchání zařízení, které se otáčí s bubnem a tak se výsledně dostává do kontaktu detergent v zařízení s prací vodou.

Tvorba lokalizovaných vysokých koncentrací jistých detergentních látek je úspěšná, je ale spojena s problémem tvorby lokalizovaných vysokých koncentrací bělicích látek, hlavně organických peroxykyselin, a tím s poškozením barev textilií a materiálů, které jsou vystaveny účinkům lokalizovaných vysokých koncentrací bělidla. Přeplnění pračky textiliemi a pomalý přívod vody do bubnu může způsobit vzrůst tvorby lokalizovaných vysokých koncentrací bělidla. Další problém, který se může připojit je lokalizované skvrnité odbarvení barviv na textiliích. Zejména jistá barviva jsou citlivá ke skvrnitému odbarvení.

Tam, kde prekursor peroxykyselin tvoří složku prostředku, potenciální problém vzrůstá, zejména jestliže prací prostředek obsahuje vysoké koncentrace (např. >3% hmotnostní) prekursoru organických peroxykyselin a/nebo jestliže se používá jako zdroj peroxidu vodíku peruhličitán sodný v rychle rozpustné formě.

Přihlašovatelé shledali, že problém "skvrnitého" poškození je zejména problematický u prekursorů peroxykyselin, ze kterých se perhydrolyzou uvolňuje jako peroxykyselina kyselina benzoová nebo její nekationaktivně substituované deriváty nebo kationaktivní peroxykyselina. Shledalo se že, prekursor benzooxazinového typu také umocňuje tento problém.

Vývoj výrobků o vysoké hustotě a jejich dávkování dávkovacím zařízením, které je umístěné v bubnu pračky společně s náplní prádla, pouze slouží k obnovení těchto problémů. Nyní je třeba poskytnout způsob praní prádla, při kterém jsou organické peroxykyseliny uvolňovány do pracího roztoku způsobem, který

minimalizuje a s výhodou eliminuje poškození barev textilií a materiálů během svého rozpouštění a perhydrolyzy v prací kapalině a ještě přijatelně odstraňuje bělitelné znečištění a skvrny z textilií.

Předchozí práce obsahují množství příkladů prekursorů peroxykyselin, které jsou potažené nebo tvoří aglomeráty tak, aby vzrostla jejich stabilita při skladování pracího prostředku a/nebo aby měly vliv na jejich chování v roztoku.

EP-A-0070474 popisuje granulované prekursory organické peroxykyseliny, které byly připraveny sušením spreje pumpovatelné vodné disperze, která obsahovala N-acyl nebo O-acyl sloučeninu společně s nejméně jedním vodorozpustným etherem celulosy, škrobem nebo škrobovým derivátem v hmotnostním poměru aktivátor : potah od 98:2 do 90:10.

GB-A-1507312 popisuje potahování prekursorů organických perkyselein směsí alkalických solí C₈₋₂₂ mastných kyselin s odpovídajícími mastnými kyselinami. GB-A-1381121 uvádí potahování roztavenou směsí inter alia C₁₄₋₁₈ mastných kyselin k ochraně pevných prekursorů organických peroxykyselin. GB-A-1441416 uvádí jednoduchý způsob, který využívá směs C₁₂₋₁₄ mastných kyselin a C₁₀₋₂₀ alifatických alkoholů. EP-A-0375241 popisuje stabilizovaný extrudát prekursoru organických peroxykyselin, ve kterém jsou prekursory alkylperoxykarboxylových kyselin smíseny s pojivem, které se volí anionaktivních nebo neionogenních tenzidů, polymerů mastných kyselin, které tvoří film a nebo ze směsí takových pojiv.

EP-A- 0356700 popisuje prostředky, které obsahují prekursory organických peroxykyselin, vodorozpustný polymer, který tvoří film a 2-5% C₃₋₆ polyvalentní karboxylové kyseliny nebo hydroxykarboxylové kyseliny pro zvýšení stability a usnadnění disperze/rozpustnosti. Karboxylová kyselina, s výhodou kyselina citronová, se za sucha smísí s prekursorem organické peroxykyseliny a pak se granuluje za pomoci polymeru, který tvoří film. Kyselina citronová se uplatňuje při zvýšení rychlosti rozpouštění granulí prekursoru organických peroxykyselin.

EP-A-0382464 zahrnuje způsob potahování nebo kapslování pevných částic, které obsahují bělicí sloučeniny a prekursory organických peroxykyselin. Při tomto způsobu se vytvoří

tavenina potahového materiálu, ve kterém tyto částice tvoří disperzní fázi, tavenina ztuhne a pak se rozdrobí na sypký materiál, ve kterém jsou částice zality v kontinuální (potahové) fázi. Jsou zde popsány různé potahové materiály a o určitých materiálech jako je kyselina polyakrylová a ftalát acetátu celulosy, se tvrdí, že jsou užitečné je-li uvolňování potahovaného materiálu závislé na pH.

Všeobecný důraz se nyní v tomto oboru klade na ochranu prekursorů organických peroxykyselin proti nepříznivému prostředí při skladování a relativně malá pozornost se klade na charakteristiky rozpouštění používaných potahovaných nebo aglomerovaných materiálů. Jestliže je potahování a/nebo aglomerace provedena za pomoci špatně rozpustných materiálů jako jsou mastné kyseliny, má to vliv na výslednou rychlost perhydrolýzy prekursorů organických peroxykyselin, zde je rychlost perhydrolýzy nižší než v případě takto nechráněného prekursoru. Při jiném použití v kontextu aglomerované sloučeniny, kdy se využívají rychleji rozpustné materiály jako je kyselina citronová, se objektivně rychleji tvoří roztok prekursoru organických peroxykyselin. V obou případech je perhydrolýza zahájena, když se prací prostředek začíná rozpouštět a tvoří se roztok alkalického peroxidu vodíku, problém zvláště vysokých lokalizovaných koncentrací bělidla typu organických peroxykyselin se takto nevyřeší.

EP-A-0,028,432 popisuje granule, které obsahují prací prostředek, který obsahuje od 5 do 80% prekursoru organických peroxykyselin, od 5 do 60% vodorozpustného křemičitanu a od 5 do 40% neionogenního pojiva v pevném pracovním prostředí. Vodorozpustná křemičitanová sloučenina, jejímž preferovaným příkladem je smektitová hlínka, se smísí s prekursorem organické peroxykyseliny a pak se váže neionogenním tenzidem. O této kombinaci se tvrdí, že rychle tvoří peroxykarboxylové anionty, jestliže se přidává ke zdroji peroxidu vodíku.

EP-A-0,028,432 nepopisuje žádné použití dávkovacího zařízení ve způsobu praní nebo jakýkoli problém, který se tohoto problému týká.

JP5-7296 řeší základní problém světlání barev textilií, ale nespecifikuje problém skvrnitého odbarvování. Je zde popsán prostředek, ve kterém se vodorozpustná minerální sloučenina, prekursor organické peroxykyseliny a bělicí sloučenina spolu

smísí v poměru minerální sloučenina k prekursoru a bělicí sloučenině od 1:99 do 90:10, s výhodou od 20:80 do 65:35. Vodorozpustná minerální látka se volí z kyselé hlínky, aktivované hlínky, kaolinu, bentonitu, křemeliny a perlitu. Tvrdí se, že tento prostředek zastavuje světlání bez inhibice bělicího účinku. JP5-7290 nepopisuje žádné použití, které se týká použití dávkovacího zařízení ve způsobu praní prádla a ani jakéhokoli problém, který se toho týká.

WO 92/13798 popisuje použití kyselých materiálů, které mají specifické charakteristiky jako potahové materiály pro prekursory organických peroxykyselin k pozastavení začátku perhydrolyzy během počátečních stadií rozpouštění/disperse produktu ve vodné předpírací kapalině.

Přihlašovatelé zjistili, že problém poškození tkanin a zejména skvrnitě odbarvení textilií, které bylo pozorováno při způsobu praní prádla, ve kterém se detergent dávkoval do roztoku na praní přes dávkovací zařízení, se může snížit přidávkem definovaných hodnot minerální hlínky do dobře promíchané směsi k bělidlu typu organických peroxykyselin, která tvoří bělicí systém. Zjistilo se, že inkluze minerální hlínky významně neohroží schopnost prostředku odstraňovat bělitelné skvrny a také neohroží stabilitu bělicí složky v produktu při skladování.

Přitom je nezbytné, aby minerální hlínka a organická peroxykyselina nebo její prekursor byly v těsném kontaktu, není ale nezbytné aby bělicí složka byla hlínkou potažena. Takové potahy jsou méně preferované z důvodů komplexity výroby a vyšších nákladů.

Na všechny dokumenty, které jsou citované v popise, jsou v příslušných částech odkazy.

Podstata vynálezu

V tomto vynálezu je uveden způsob praní prádla v domácích nebo v průmyslových pračkách, který je založen na způsobu dávkování účinného množství pevného pracího prostředku, který obsahuje bělicí prostředek typu peroxykyseliny, přímo do bubnu pračky před začátkem praní a kde tento způsob dávkování umožňuje uvolňování pracího prostředku do kapaliny během praní a kde zmíněný bělicí prostředek typu peroxykyseliny obsahuje:

(a) bělicí systém, který je schopný poskytnout bělidlo typu organické peroxykyseliny do pracího roztoku, a kde se bělicí systém volí z

(i) zdroje peroxidu vodíku v kombinaci s prekursorem organické peroxykyseliny

(ii) tableťované organická peroxykyseliny
a jakékoli jejich směsi a z

(b) ne-trojrozměrné fylosilikátové minerální sloučenin

kde prekursor organické peroxykyseliny nebo tableťovaná organická peroxykyselina a zmíněná ne-trojrozměrná fylosilikátová sloučenina jsou v uvedeném prostředku v těsné fyzikální blízkosti.

S výhodou je prekursor organické peroxykyseliny nebo tableťovaná organická peroxykyselina a ne-trojrozměrná fylosilikátová sloučenina v těsném kontaktu, nejvýhodněji jsou v prostředku v dobře promíchané směsi.

S výhodou je prací prostředek, který obsahuje bělicí prostředek typu peroxykyseliny, v sypké formě, výhodněji v granulované formě a prekursor organické peroxykyseliny nebo tableťovaná organická peroxykyseliny a ne-trojrozměrná fylosilikátová sloučenina jsou přítomny v téže sypké složce.

S výhodou má granulovaný prací prostředek vysokou objemovou hustotu, výhodněji má objemovou hustotu nejméně 600g/litr.

Z hlediska, kterému se dává přednost, se uplatňuje způsob dávkování, ve kterém se naplní dávkovací zařízení tuhým pracím prostředkem a toto dávkovací zařízení se umístí do bubnu pračky před začátkem praní.

V dalším upřednostňovaném pohledu se dávkování zaručí formou pevného pracího prostředku jako jsou tablety a taková tableta se umístí do bubnu pračky před začátkem praní.

Ne-trojrozměrná fylosilikátová minerální sloučenina je s výhodou minerální hlínka nebo krystalický vrstvený křemičitan.

S výhodou je minerální hlínka smektitová hlínka.

Hmotnostní poměr ne-trojrozměrné fylosilikátové sloučeniny k prekursoru organické peroxykyseliny nebo tableťované organické peroxykyselině je s výhodou od 1:6 do 1:99.

Příklady provedení vynálezu

Způsob praní prádla

Způsoby praní prádla, které jsou zde uváděné, typicky zahrnují úpravu špinavého prádla vodným pracím roztokem v pračce, ve které je rozpuštěné nebo nadávkované účinné množství pracího prostředku podle tohoto vynálezu. Detergent se přidává do pracího roztoku popsáním způsobem dávkování. Účinným množstvím pracího prostředku se míní od 40 do 300g produktu, který je rozpuštěn nebo nadávkován v prací vodě o objemu od 5 do 65 litrů, což jsou typické dávky produktu a typické objemy pracího roztoku, jaké se běžně používají při praní prádla v pračce.

V základním pohledu je způsob dávkování, kterého se využívá ve způsobu praní z tohoto vynálezu, takový, že přímo do bubnu pračky se přidá účinné množství detergentu před začátkem cyklu praní. Tento způsob dávkování dovoluje uvolňování detergentu do prací kapaliny, hlavně během počátečních fází praní, hlavně během prvních dvou minut praní.

V dalším pohledu je tento způsob dávkování zaručen dávkovacím zařízením. Dávkovací zařízení se naplní detergentem a použije se k dávkování produktu přímo do bubnu pračky. Objemová kapacita tohoto zařízení by měla tak být schopná obsáhnout dostatečné množství detergentu, které se běžně používá při praní.

Dále se pračka naplní prádlem a dávkovací zařízení, které obsahuje detergent, se umístí přímo do bubnu. Na počátku cyklu praní pračky se do bubnu přivádí voda a buben se periodicky otáčí. Tvar dávkovacího zařízení by měl být takový, aby dovoloval naplnění suchým detergentem, ale umožňoval uvolňování produktu během cyklu praní v závislosti na míchání při rotaci bubnu a také jako výsledek kontaktu zařízení s prací vodou.

Aby se umožnilo uvolňování detergentu během praní, zařízení musí obsahovat množství otvorů, kterými bude produkt procházet. Alternativně může být zařízení vyrobeno z materiálu, který je propustný pro kapalinu, ale nepropustný pro pevný produkt a který dovolí uvolňování rozpuštěného produktu. S výhodou se bude detergent uvolňovat rychle na začátku cyklu praní a tak poskytne vysoké přechodné lokalizované koncentrace produktu

v bubnu pračky v tomto stadiu praní. Dává se přednost dávkovacím zařízením, které jsou znova použitelné a jsou navrženy takovým způsobem, že celistvost nádoby se udržuje jak v suché stavu, tak během cyklu praní. Zvláště se dává pro použití podle tohoto vynálezu přednost dávkovacím zařízením, které jsou popsány v následujících patentech:

GB-B-2,157,717, GB-B-2,157,718, EP-A-0201376, EP-A-0288345 a EP-A-0288346. V článku J. Blanda, který je publikován v Manufacturing Chemist, listopad 1989, str. 41-46, je také popsáno zvláště preferované zařízení pro použití pro granulované výrobky na prádlo, které je typu, který je běžně známý jako "granulette". Další preferované dávkovací zařízení pro použití podle tohoto vynálezu je popsáno v PCT patentové přihlášce č. WO 94/11562.

Zvláště se dává přednost dávkovacím zařízením, které jsou popsány v Evropských patentových přihláškách č. 0343069 & 0343070. Pozdější přihláška popisuje zařízení, které se skládá z ohebného obalu ve tvaru sáčku, který je natažený na pomocný kroužek, který slouží jako ústí, ústí je přizpůsobeno k vpustění dostatečného produktu do sáčku pro jeden cyklus praní při tomto způsobu praní. Část pracího media vtéká skrz ústí do sáčku, rozpouští produkt a roztok pak prochází vnějškem ústí do pracího media. Pomocný kroužek je uspořádán tak, že brání východu vlhkého a nerozpuštěného produktu. Toto uspořádání typicky zahrnuje radiálně se rozšiřující stěny, které se rozšiřují ze středu ve zmíněném kruhovém uspořádání nebo zahrnuje jednodušší konstrukci, kde stěny mají šroubovitý tvar.

Dále se jako dávkovací zařízení používá ohebná nádoba, jako je taška nebo vak. Taška je vláknitá konstrukce, která je potažená vodonepropustným ochranným materiálem, a tak zadržuje obsah. Takové zařízení je popsáno v Evropě publikované patentové přihlášce č. 0018678. Dále je toto dávkovací zařízení vyrobeno z vodonerozpustného syntetického materiálu a je opatřeno koncovým těsněním nebo uzávěrem, které je uzpůsobeno k protržení ve vodném mediu. Tato zařízení jsou popsána v evropských patentových přihláškách č. 0011500, 0011501, 011502 a 0011968. Takové uzávěry, které se protrhnou ve vodě, obsahují vodorozpustné lepidlo a těsnění na jednom konci sáčku, které je tvořeno vodonepropustným filmem jako je polyethylen

nebo polypropylen.

V dalším pohledu se dávkování provádí samotným kompaktním pracím prostředkem, který je ve formě tablet. Tablety se pak dávkují přímo do bubnu pračky před zahájením pracího cyklu. Jejich kompaktní forma dovoluje vzrůst lokalizovaných vysokých koncentrací bělicích látek během rozpouštění tablet v prací vodě během prvních stadií cyklu praní.

Bělicí systém typu organických peroxykyselin

Základní charakteristikou tohoto vynálezu je bělicí systém typu organických peroxykyselin. Provedení bělicího systému, kterému se dává přednost, obsahuje zdroj peroxidu vodíku a prekursor organické peroxykyseliny. Organická peroxykyselina vzniká in situ reakcí prekursoru se zdrojem peroxidu vodíku. Přednost se dává zdrojům peroxidu vodíku, které zahrnují anorganická perhydrátová bělidla. V alternativním preferovaném provedení se tabletovaná organická peroxykyselina vmíchává přímo do prostředku. Zkoumají se také prostředky, které obsahují směs zdroje peroxidu vodíku a prekursoru organické peroxykyseliny v kombinaci s tabletovanou organickou peroxykyselinou.

Anorganická perhydrátová bělidla

Anorganické perhydrátové soli jsou preferovaným zdrojem peroxidu vodíku. Tyto soli se běžně přidávají do prostředku ve formě solí s alkalickým kovem, s výhodou sodné soli v hodnotách od 1 do 40% hmotnostních, výhodněji od 2 do 30% hmotnostních a nejvýhodněji od 5 do 25% hmotnostních.

Příklady anorganických perhydrátových solí zahrnují perboritanové, peruhličitanové, perfosforečnanové, persíranové a peroxokřemičitanové soli. Anorganické perhydrátové soli jsou běžně soli alkalických kovů. Anorganické perhydrátové soli mohou být použity ve formě krystalické pevné látky bez dodatečné ochrany. Pro jisté perhydrátové soli se v preferovaných provedeních granulovaných prostředků používá forma potahovaná materiálem, který poskytuje lepší stabilitu při skladování těchto perhydrátových solí v granulovaném produktu.

Perboritan sodný může být ve formě monohydrátu vzorce $\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2$ nebo tetrahydrátu $\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Peruhličitanům alkalických kovů, zvláště peruhličitanu sodnému, se dává přednost, pro použití v prostředcích podle tohoto vynálezu. Peruhličitan sodný je adiční sloučenina, která má vzorec, který odpovídá složení $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ a běžně je dostupná jako krystalická pevná látka. Peruhličitan sodný, jako adiční sloučenina s peroxidem vodíku, má schopnost docela rychle uvolňovat při rozpouštění peroxid vodíku a tak vzrůstá tendence k vzniku lokalizované vysoké koncentrace bělidla. Peruhličitanu se nejvíce dává přednost v potahované formě v prostředcích, tato forma je v produktu stabilnější.

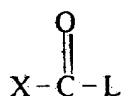
Vhodný potahový materiál, který zaručuje stabilitu produktu, zahrnuje směsnou sůl vodorozpuštěného síranu alkalického kovu a uhličitanu alkalického kovu. Takovéto potahy společně se způsobem potahování již byly popsány v GB-1,466,799, udělený firmě Interlox, 9. března 1977. Hmotnostní poměr směsné soli potahového materiálu k peruhličitanu leží v rozmezí od 1:200 do 1:4, výhodněji od 1:99 do 1:9 a nejvýhodněji od 1:49 do 1:19. S výhodou je směsná sůl síran sodný a uhličitan sodný, který má základní vzorec $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$, kde n je od 0,1 do 3, s výhodou od 0,3 do 1,0 a nejvýhodněji je n od 0,2 do 0,5.

V tomto vynálezu se používají s výhodou i další potahy, které zahrnují křemičitan (samotný nebo se solením boritanu nebo s kyselinou boritou nebo jinými anorganickými látkami), vosky, oleje a mastná mýdla.

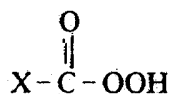
Monoperoxosíran draselný je další perhydrátová sůl, která se používá v těchto pracích prostředcích.

Prekursor peroxykyseliny

Prekursory peroxykyseliny jsou sloučeniny, které reagují s peroxidem vodíku perhydrolyticky a poskytují peroxykyselinu. V základě mohou být prekursory peroxykyseliny reprezentovány jako



kde L je odstupující skupina a X je v základě nějaká funkční skupina, ze které perhydrolyzou vzniká peroxykyselina:



Prekursory peroxykyselin jsou do pracích prostředků s výhodou přidávány v hodnotách od 0,5 do 20% hmotnostních, výhodněji od 3 do 15% hmotnostních a nejvýhodněji od 5 do 10% hmotnostních.

Tendence tvořit lokalizované vysoké koncentrace peroxykyseliny je však větší, jestliže prací prostředek obsahuje více než 3% hmotnostní, výhodněji více než 5% hmotnostních prekursoru peroxykyseliny.

Vhodné prekursory peroxykyselin obsahují typicky jednu nebo více N- nebo O-acyl skupin, takové prekursory se volí z širokého rozmezí tříd. Vhodné třídy zahrnují anhydridy, estery, imidy, laktamy a acylované deriváty imidazolů a oximů. Příklady vhodných materiálů z těchto tříd jsou popsány v GB-A-1586789. Vhodné estery jsou popsány v GB-A-836988, 864798, 1147871, 2143231 a EP-A-0170386.

Přihlašovatelé zjistili, že skvrnitě poškození je zejména spojeno s prekursory peroxykyselin, které perhydrolyzou dávají peroxykyselinu, která je

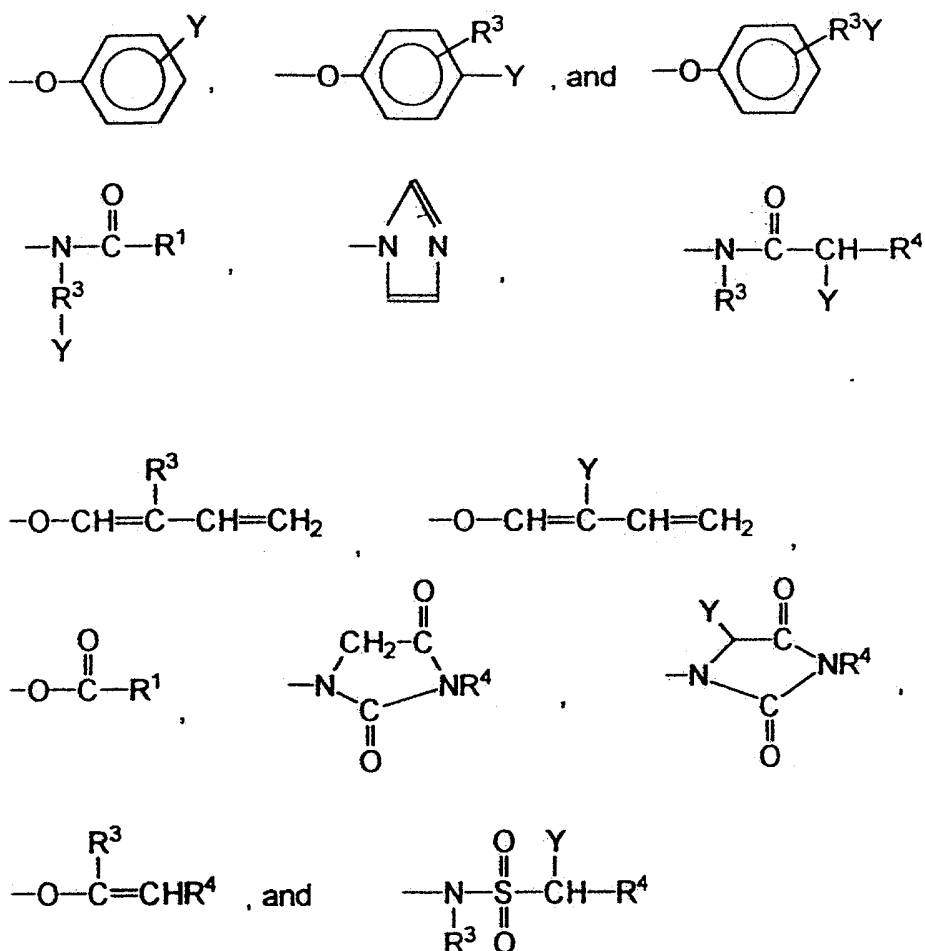
- (i) kyselina perbenzoová nebo její nekationaktivně substituovaný derivát
- nebo
- (ii) kationaktivní peroxykyselina

Zjistilo se, že benzoxazinové prekursory jsou k tomuto problému také citlivé.

Odstupující skupiny

Odstupující skupiny, dále jen L skupiny, musí být reaktivní při perhydrolytické reakci a musí jí podlehnout v optimálním časovém úseku (např. v cyklu praní). Jestliže je ale L skupina tak reaktivní, bude se tento aktivátor obtížně stabilizovat při použití v bělicím prostředku.

L skupiny, kterým se dává přednost, se volí ze skupiny, která se skládá z :



a jejich směsí, kde R¹ je alkyl, aryl nebo alkaryl skupina, která se skládá z 1 až 14 uhlíkových atomů, R³ je alkylový řetězec, který se skládá z 1 až 8 uhlíkových atomů, R⁴ je vodík nebo R³ a Y je vodík nebo skupina, která podporuje rozpouštění. Jakákoli skupina z R¹, R³ a R⁴ může být v základě substituovaná jakoukoli funkční skupinou, která zahrnuje například alkyl,

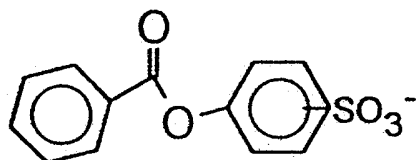
hydroxy, alkoxy, halogen, amin, nitrosyl, amido a amoniovou skupinu.

Preferované skupiny, které podporují rozpouštění, jsou $-SO_3^-M^+$, $-CO_2^-M^+$, $-SO_4^-M^+$, $-N^+(R^3)_4X^-$, a $O<-N(R^3)_3$ a nejvýhodnější jsou $-SO_3^-M^+$ a $-CO_2^-M^+$, kde R^3 je alkylový řetězec, který obsahuje od 1 do 4 uhlíkových atomů, M je kation, který zaručuje rozpustnost bělicího aktivátoru a X je anion, který zaručuje rozpustnost bělicího aktivátoru. S výhodou je M kation alkalického kovu, amoniový nebo substituovaný amoniový kation, přednost se dává sodnému a draselnému kationtu, X je halogenid, hydroxid, methylsulfát nebo acetát.

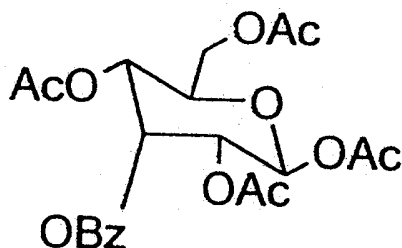
Prekursor perbenzoové kyseliny

Prekursor perbenzoové kyseliny poskytuje perhydrolyzou kyselinu perbenzoovou.

Vhodné prekursory O-acylované kyseliny perbenzoové zahrnují substituované nebo nesubstituované sulfonáty benzoyloxybenzenu a zahrnují například sulfonát benzoyloxybenzenu:



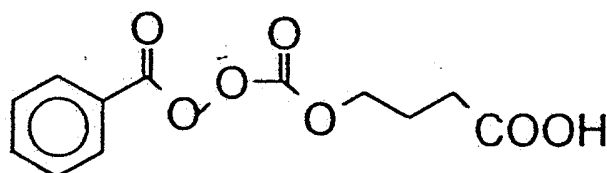
Vhodné jsou také benzoylované produkty sorbitolu, glukosy a všech cukrů benzoylačními činidly, včetně příkladu:



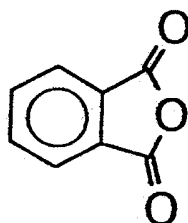
Ac = $COCH_3$, Bz = benzoyl

Prekursory sloučenin kyseliny perbenzoové imidového typu zahrnují N-benzoylsukcinimid, tetrabenzoylethylendiamin a N-benzoyl substituované močoviny. Další vhodné precursory kyseliny perbenzoové imidazolového typu zahrnují N-benzoylimidazol a N-benzoylbenzimidazol a další precursory kyseliny perbenzoové, které obsahují N-acylskupinu, zahrnují N-benzoylpyrrolidon, dibenzoyltaurin a kyselinu benzoylpyroglutamovou.

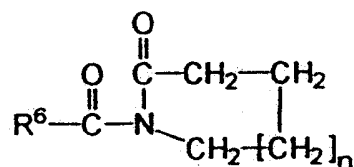
Jiné precursory kyseliny perbenzoové zahrnují benzoyldiacylperoxydy, benzoyltetraacylperoxydy a sloučeniny, které mají vzorec :



Ftalanhydrid je dalším vhodným precursorem kyseliny perbenzoové pro toto použití:



Vhodné N-acyllaktamové precursory kyseliny perbenzoové mají vzorec:



kde n je od 0 do 8, s výhodou od 0 do 2, a R^6 je benzoylová skupina.

Prekursory derivátů kyseliny perbenzoové

Prekursory derivátů kyseliny perbenzoové poskytují perhydrolyzou substituované kyseliny perbenzoové.

Vhodné precursory derivátů kyseliny perbenzoové zahrnují jakýkoli zde popsany precursor kyseliny perbenzoové, ve kterém je benzoylová skupina substituovaná jakoukoli ne-kladně nabitou např. nekationaktivní) funkční skupinou, jako je například alkyl, hydroxy, alkoxy, halogen, amino, nitrosyl a amidová skupina.

Preferovaná třída precursorů substituovaných kyselin perbenzoových jsou substituované amidy následujícího strukturního vzorce:



kde R^1 je aryl nebo alkaryl skupina s 1 až 14 uhlíkovými atomy, R^2 je arylen nebo alkarylen skupina, která obsahuje od 1 do 14 uhlíkových atomů a R^5 je vodík nebo alkyl, aryl nebo alkaryl skupina, která má od 1 do 10 uhlíkových atomů a L je v základě jakákoli odstupující skupina. R^1 s výhodou obsahuje od 6 do 12 uhlíkových atomů. R^2 s výhodou obsahuje od 4 do 8 uhlíkových atomů. R^1 je aryl, substituovaný aryl nebo alkylarylskupinu, která je může být rozvětvená nebo substituovaná nebo zároveň substituovaná i rozvětvená a získává se jednak ze syntetických zdrojů, ale i z přírodních zdrojů, které zahrnují např. lůj. Analogické strukturní variace jsou možné i pro R^2 . Substituce zahrnuje substituce alkylem, arylem, halogenem, dusíkem, sírou a jinými typickými skupinami substituentů nebo organických sloučenin. R^5 je s výhodou vodík nebo methyl. R^1 a R^5 nemohou mít celkově více než 18 uhlíkových atomů. Substituované amidové sloučeniny jako bělicí aktivátory tohoto typu jsou popsány v EP-A-0170386.

Prekursory kationaktivních peroxykyselin

Prekursory kationaktivních peroxykyselin dávají perhydrolyzou

kationaktivní peroxykyseliny.

Typicky se prekursory kationaktivních peroxykyselin tvoří substitucí části peroxykyseliny ve vhodném prekursoru peroxokyseliny kladně nabitou funkční skupinou, jako je amoniová nebo alkylamoniová skupina, s výhodou ethyl nebo methyl amoniová skupina. Prekursory kationaktivních peroxykyselin jsou typicky přítomny v pevných pracích prostředcích jako soli s vhodným aniontem, jako je halogenidový ion.

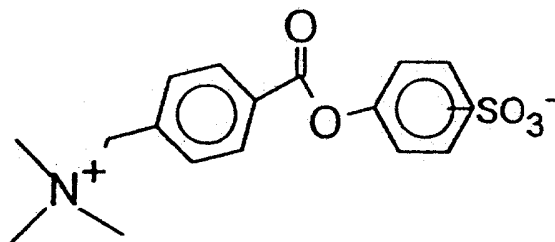
Prekursor peroxykyseliny, který je takto kationaktivně substituován, je kyselina perbenzoová nebo její substituovaný derivát a prekursor sloučeniny, který je výše popsán. Alternativně prekursor peroxykyseliny je prekursor kyseliny alkylperoxykarboxylové nebo prekursor amidu, který je substituovaný alkylperoxykyselinou, které jsou popsány dále.

Prekursory kationaktivních peroxykyselin jsou popsány v US patentech 4,904,406, 4,751,015, 4,988,451, 4,397,757, 5,269,962, 5,127,852, 5,093,022, 5,106,528, v UK 1,382,594, EP 475,512, 458,396 a 284,292 a v JP 87-318,332.

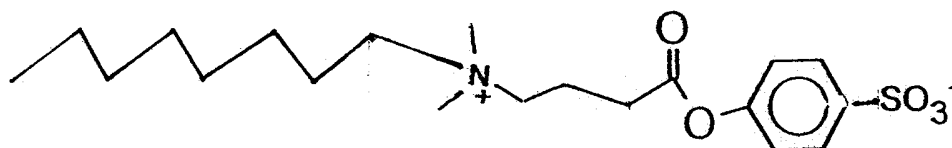
Příklady prekursorů kationaktivních peroxykyselin, kterým se dává přednost, jsou uvedeny v UK patentové přihlášce č. 9407944.9 a US patentových přihláškách č. 08/298903, 08/298650, 08/298904 a 08/298906.

Vhodné prekursory kationaktivních peroxykyselin zahrnují jakékoli sulfonáty alkyl nebo benzoyloxybenzenu, které jsou substituované amoniovou nebo alkylamoniovou skupinou, N-acylované kaprolaktamy, a monobenzoyltetraacetylglukosobenzoyl peroxidy.

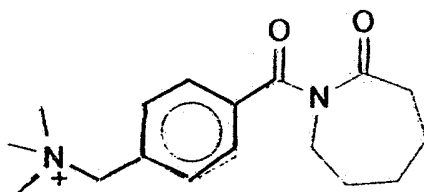
Preferovaným kationaktivně substituovaným sulfonátem benzoyloxybenzenu je 4-(trimethylamonium)methyl derivát sulfonátu benzoyloxybenzenu:



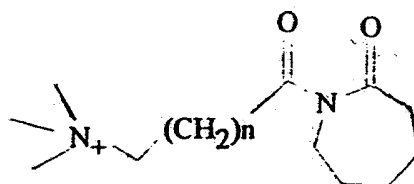
Preferovaný kationaktivně substituovaný sulfonát alkyloxybenzenu má vzorec:



Preferované prekursory kationaktivních peroxykyselin typu N-acylovaného kaprolaktamu zahrnují trialkylamonium methylenbenzoylkaprolaktamy, zejména trimethylamonium methylenbenzoylkaprolaktam:



Další preferovaná třída prekursorů kationaktivních peroxykyselin typu N-acylovaných kaprolaktamů zahrnuje trialkylamonium methylenalkylkaprolaktamy, zejména trimethylamonium methylenbenzoylkaprolaktam:



kde n je od 0 do 12.

Dále se dává přednost prekursoru kationaktivních peroxykyselin, což je chlorid sodné soli 2-(N,N,N-trimethylamonium)ethyl- 4-sulfofenyl karbonátu.

Prekursory kyselin alkylperoxykarboxylových

Prekursory kyselin alkylperoxykarboxylových tvoří

perhydrolyzou kyseliny peroxykarboxylové. Dává se přednost prekursorům takového typu, který poskytuje perhydrolyzou kyselinu peroctovou.

Dává se přednost prekursorům kyselin alkylperoxykarboxylových imidového typu, které zahrnují N-N,N,¹N¹-tetraacetylované alkylendiaminy, ve kterých alkylenová skupina obsahuje od 1 do 6 uhlíkových atomů, a zahrnují zejména takové sloučeniny, ve kterých alkylenová skupina obsahuje 1, 2 a 6 uhlíkových atomů. Zejména se dává přednost tetraacetylethylendiaminu (TAED).

K dalším preferovaným prekursorům alkylperoxykyselin patří 3,5,5-trimethyl-hexanoyloxybenzensulfonát sodný (iso-NOBS), nonanoyloxybenzensulfonát sodný (NOBS), oxybenzensulfonát sodný (ABS) a pentaacetylglukosa.

Prekursory amidů substituovaných alkylperoxykyselinami

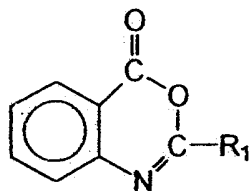
Vhodné jsou i prekursory amidů substituovaných alkylperoxykyselinami, které mají následující základní vzorec:



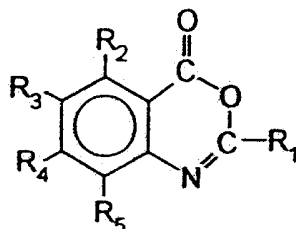
kde R¹ je alkylskupina s 1 až 14 uhlíkovými atomy, R² je alkylenová skupina, která obsahuje od 1 do 14 uhlíkových atomů, a R⁵ je vodík nebo alkylskupina, která obsahuje od 1 do 10 uhlíkových atomů a L je v základě jakákoliv odstupující skupina. R¹ s výhodou obsahuje od 6 do 12 uhlíkových atomů. R² s výhodou obsahuje od 4 do 8 uhlíkových atomů. R¹ má buď lineární nebo rozvětvený alkylový řetězec, který buď obsahuje nebo neobsahuje substituci a získává se ze syntetických nebo přírodních zdrojů, které zahrnují např. lůj. Analogické strukturní variace jsou možné i pro R². Substituce zahrnuje substituci alkylem, halogenem, dusíkem, sírou a dalšími typickými skupinami substituentů nebo organických sloučenin. R⁵ je s výhodou vodík nebo methyl. R¹ a R⁵ nemohou obsahovat celkově více než 18 uhlíkových atomů. Bělící aktivátory typu substituovaných amidů tohoto typu jsou popsány v EP-A-0170386.

Prekursory benzooxazinových organických peroxykyselin

Vhodné jsou také prekursory benzoxazinového typu, které jsou například popsány v EP-A-332,294 a EP-A-482,807, zejména jsou vhodné ty, které mají vzorec :

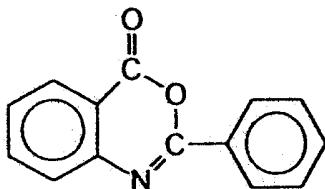


a zahrnují také substituované benzoxaziny typu:



kde R_1 je alkyl, alkaryl, aryl, arylalkyl a kde R_2 , R_3 , R_4 a R_5 jsou stejné nebo rozdílné substituenty, které se volí vodíku, halogenu, alkylu, alkenylu, arylu, hydroxylu, alkoxy, amino, alkylamino, $COOR_6$ (kde R_6 je vodík nebo alkylskupina) a karbonyl skupin.

Zvláště se dává přednost prekursorům benzoxazinového typu:

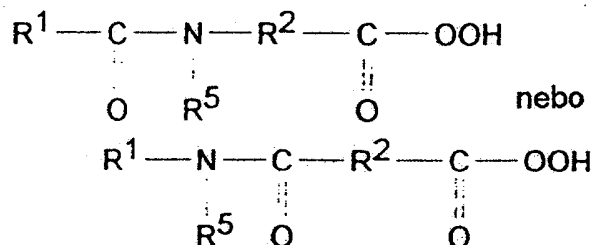


Tabletované organické peroxykyseliny

Bělící systém typu organických peroxykyselin může obsahovat buď v dodatku k nebo alternativně k prekursoru organických peroxykyselin tabletované organické peroxykyseliny, typicky

v hodnotách od 1 do 15 hmotnostních, výhodněji od 1 do 10 hmotnostních prostředku.

Preferovanou třídou jsou substituované amidy následujícího základního vzorce:



kde R^1 je alkyl, aryl nebo alkarylová skupina s 1 až 14 uhlíkovými atomy, R^2 je alkylen, arylen, alkarylen skupina, která obsahuje od 1 do 14 uhlíkových atomů a R^5 je vodík nebo alkyl, aryl nebo alkaryl skupina, která obsahuje od 1 do 10 uhlíkových atomů. R^1 s výhodou obsahuje od 6 do 12 uhlíkových atomů. R^2 s výhodou obsahuje od 4 do 8 uhlíkových atomů. R^1 obsahuje lineární nebo rozvětvený alkyl řetězec, substituovaný arylem nebo alkarylem, který obsahuje buď rozvětvení nebo substituci a nebo oboje a získává se jak ze syntetických, tak z přírodních zdrojů, které zahrnují například lůj. Analogické strukturní variace jsou možné i pro R^2 . Substituce zahrnuje substituci alkylem, arylem, halogenem, dusíkem, sírou a jinými typickými skupinami substituentů nebo organických sloučenin. R^5 je s výhodou vodík nebo methyl. R^1 a R^5 nemohou obsahovat celkově více než 18 uhlíkových atomů. Amidy substituované organickými peroxykyselinami jsou popsány v EP-A-0170386.

Další organické peroxykyseliny zahrnují diacyl a tetraacylperoxydy, zvláště kyselinu diperoxydodekanovou, kyselinu diperoxytetradekanovou a kyselinu diperoxyhexadekanovou. Vhodné pro toto použití jsou také kyseliny mono a dipernonandiová, 1,11-monoperundekandikarboxylová a 1,11-diperundekandikarboxylová a N-ftaloylaminoperoxykapronová.

Ne-trojrozměrná fylosilikátová minerální sloučenina

Prací prostředky pro použití podle tohoto vynálezu obsahují ne-trojrozměrnou fylosilikátovou minerální sloučeninu. V hlavním pohledu jsou ne-trojrozměrná fylosilikátová minerální sloučenina a prekursor organické peroxykyseliny s těsné fyzikální blízkostí, výhodněji v těsném kontaktu a nejvýhodněji v dobře promísené směsi ve zmíněném prostředku.

Ne-trojrozměrná fylosilikátová minerální sloučenina je s výhodou přítomna v takovém množství, aby hmotnostní poměr ne-trojrozměrné fylosilikátové minerální sloučeniny k prekursoru organické peroxykyseliny nebo k uvedené tabletované organické peroxykyselině byl v bělicím prostředku od 1:1 do 1:99, s výhodou od 1:3 do 1:49 a ještě výhodněji od 1:4 do 1:19.

Ne-trojrozměrnou fylosilikátovou minerální sloučeninou se zde rozumí silikátová minerální sloučenina, ve které jsou ploché desky (dvourozměrné) tvořeny hlavně sdílením tří ze čtyř kyslíkových atomů v každém tetrahedronu silikátu se sousedními tetrahedrony. Tato definice vylučuje ty silikáty, které mají větší komplex trojrozměrných silikátů pospojovaných ve struktuře, a příležitostně se na ně odkazuje jako na "framework minerals". Zde se dává přednost ne-trojrozměrným fylosilikátovým minerálním sloučeninám, které zahrnují hlinkové minerální sloučeniny a krystalické vrstvené silikáty. Pro jasnost, poznamenáváme, že termín ne-trojrozměrná fylosilikátová minerální sloučenina, jak se zde používá, vylučuje sodné hlinitokřemičitanové zeolity jako plnidla, které však mohou být obsaženy v prostředcích z tohoto vynálezu jako volitelná plnidla.

Ne-trojrozměrná fylosilikátová minerální sloučenina je s výhodou přítomna jako složka aglomerovaných částic, které obsahují prekursor organické peroxykyseliny nebo tabletovanou organickou peroxykyselinu a volitelně další detergentové sloučeniny, které zahrnují polymerní organická pojiva.

Hlinkovou minerální sloučeninou (zkráceně hlinkou) se zde rozumí vodný fylosilikát, který má typicky dvou nebo třívrstvou krystalickou strukturu. Další popis hlinek lze nalézt v Kirk-Othmer, Encyclopaedia od Chemical Technology, 4. vydání, svazek 6, str. 381, která byla vydána John Wiley and Sons.

Hlinka je s výhodou smektitová hlinka.

Smektitové hlinky jsou popsány v US patentech č. 3,862,058, 3,948,790, 3,954,632 a 4,062,647 a v Evropských patentech č. EP-A-299,575 a EP-A-313,146 všechny pod hlavičkou Procter and Gamble Company.

Termín smektitové hlinky zde zahrnuje jak hlinky, které mají v silikátové mřížce přítomen oxid hlinitý, tak hlinky, které mají v silikátové mřížce přítomen oxid hořečnatý. Typické smektitové hlinky zahrnují sloučeniny, které mají základní vzorec $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ a sloučeniny, které mají základní vzorec $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Smektitové hlinky mají tendenci zaujmout expandovatelnou třívrstvou strukturu.

Specifické příklady vhodných smektitových hlinek zahrnují ty hlinky, které se volí ze tříd montmorilonitů, hektronitů, volchonskoitů, nontronitů, saponitů a saukonitů, a zejména se volí ty, které v krystalické mřížce přítomen ion alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin. Přednost se dává zejména montmorilonitům sodným a vápenatým.

Vhodné smektitové hlinky prodávají dodavatelé, kteří zahrnují English China Clays, Laviosa, Fordamin, Georgia Kaolin a Colin Stewart Minerals.

Dává se přednost smektitovým hlinkám, které se prodávají pod obchodními názvy White Bentonit STP od Fordaminu a Detercal P7 od Laviosa Chemical Mineraria SPA.

Hlinky pro toto použití se mohou kysele upravovat vypíráním s jakoukoli vhodnou minerální nebo organickou kyselinou. Takové hlinky zvyšují kyselé pH při rozpouštění v destilované vodě. Běžně komerčně dostupné "kyselé hlinky", se prodávají pod obchodním názvem Tonsil P od Sud Chemie AG.

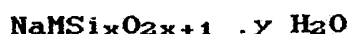
Substitucí malých iontů jako jsou protony, sodné, draselné, hořečnaté a vápenaté ionty, mohou být určité organické molekuly, které zahrnují ty molekuly, které mají kladně nabitě funkční skupiny, včleněny do krystalické mřížky smektitové hlinky

Krystalická mřížková struktura minerálních hlinkových sloučenin v preferovaném provedení, má v sobě obsaženou kationaktivní látku pro změkčování textilií. Takové substituované hlinky se nazývají "hydrofobně aktivované hlinky". Kationaktivní látky pro změkčování textilií jsou typicky přítomné v hmotnostním poměru kationaktivní látka pro

změkčování textilií k hlince od 1:200 do 1:10, s výhodou od 1:100 do 1:20. Vhodné kationaktivní látky na změkčování textilií zahrnují vodorozpustné terciární aminy nebo amidové materiály s dvěma dlouhými řetězci, které jsou popsány v GB-A-1 514 276 a EP-B-0 011 340.

Preferovaná komerčně dostupná "hydrofobně aktivovaná" hlínka je bentonitová hlínka, která obsahuje 40% hmotnostních dimethyl-di-lůj-kvarterní amoniové soli a prodává ji pod obchodním názvem Claytone EM English China Clays International.

Krystalické vrstvené křemičitany, kterým se dává přednost, mají základní vzorec:



kde M je sodík nebo vodík, x je číslo od 1,9 do 4 a y je číslo od 0 do 20. Krystalické vrstvené sodné křemičitany tohoto typu jsou posané v EP-A-0164514 a způsoby pro jejich přípravu jsou popsány v DE-A-3417649 a DE-A-3742043. V základním výše zmíněném vzorci má x s výhodou hodnotu 2, 3 nebo 4 a je s výhodou 2. Nejvýhodnějším materiálem je delta- $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, který se získává od Hoechst AG jako NaSKS-6.

Krystalický vrstvený silikátový materiál je s výhodou přítomen v granulovaných pracích prostředcích jako sypký v dobře promíchané směsi s pevným vodorozpustným ionizovatelným materiálem. Pevný vodorozpustný ionizovatelný materiál se vybírá z organických kyselin, solí organických a anorganických kyselin a z jejich směsí.

Dodatečné složky detergentu

Prací prostředky z tohoto vynálezu také obsahují dodatečné složky. Přesná povaha těchto dodatečných složek a jejich obsah v prostředku závisí na fyzikální formě prostředku a ne přesné povaze operace praní, při které se použije.

Prostředky z tohoto vynálezu s výhodou obsahují jednu nebo více dodatečných složek, které se volí z tenzidů, plnidel, organických polymerních sloučenin, dodatkových enzymů, látek, které potlačují pěnivost, dávkovačů vápenatých mýdel, látek, které suspendují špínu, látek, které zabraňují jejímu znovusazování a inhibitorů koroze.

Tenzid

Prací prostředky z tohoto vynálezu s výhodou obsahují dodatečnou složku tenzidu, který se vybírá z anionaktivních, kationaktivních, neionogenních amfolytických, amfoterních a obojetných tenzidů a jejich směsí.

Tenzid je typicky přítomen v hodnotách od 0,1 do 60% hmotnostních. Ještě více se dává přednost obsahům tenzidu od 1 do 35% hmotnostních a nejvýhodnější jsou obsahy od 1 do 20% hmotnostních.

Typický seznam anionaktivních, neionogenních, amfolytických a obojetných tříd těchto tenzidů je uveden v US patentu 3,929,678, vydaném Lauglinu a Heuringu 30. září 1975. Další příklady jsou uvedeny v "Surface Active Agents a Detergents" (Svazek I a II od Schwartz, Perry a Berch). Seznam vhodných kationaktivních tenzidů je uveden v USP 4,259,217, vydaném Murphymu 31. března, 1981.

Amfolytické, amfoterní a obojetné tenzidy se, tam kde jsou přítomny, v základě používají v kombinaci s jedním nebo více anionaktivními a/nebo neionogenními tenzidy.

Anionaktivní tenzid

V zásadě jakékoli anionaktivní tenzidy pro čistící účely se mohou v těchto prostředcích použít. Prostředky obsahují soli (včetně například soli sodné, draselné, amoniové a substituované amoniové, stejně jako mono-, di-, triethanolaminové soli) anionaktivních sulfátů, sulfonátů, karboxylátů a sarkosinátů tenzidů.

Další anionaktivní tenzidy zahrnují 2-hydroxyethansulfonáty jako je acyl-2-hydroxyethansulfonát, N-acyltauráty, amidy mastných kyselin s methyltauridem, alkylsukcináty a sulfosukcináty, monoestery sulfosukcinátu (zvláště nasycené a nenasycené C₁₂₋₁₈ monoestery), diestery sulfosukcinátu (zvláště nasycené a nenasycené C₆₋₁₄ diestery), N-acylsarkosináty. Vhodné jsou také pryskyřičné kyseliny a hydrogenované pryskyřičné kyseliny jako je kalafuna, hydrogenovaná kalafuna a pryskyřičné kyseliny a hydrogenované pryskyřičné kyseliny, které jsou obsaženy v nebo jsou odvozené z loje.

Tenzid typu anionaktivního sulfátu

Tenzidy typu anioaktivního sulfátu, které jsou vhodné pro toto použití, zahrnují lineární a rozvětvené primární alkylsulfáty, alkylethoxysulfáty, mastné oleoylglycerolsulfáty, alkylfenoletylenoxidethersulfáty, C_5-17 acyl-N-(C_{1-4} alkyl) a -N-(C_{1-2} hydroxyalkyl)glukaminsulfáty a sulfáty alkylpolysacharidů jako jsou sulfáty alkylpolyglukosidů (neionogenní nesulfátované sloučeniny jsou zde popsány).

Alkylethoxysulfátové tenzidy se s výhodou volí z skupiny, která se skládá z C_6-18 alkylsulfátů, které jsou ethoxylované od 0,5 do 20 moly ethylenoxidu na molekulu. Výhodněji je alkylethoxysulfátový tenzid C_6-18 alkylsulfát, který je ethoxylován od 0,5 do 20, s výhodou od 0,5 do 5 moly ethylenoxidu na molekulu.

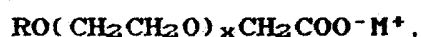
Tenzid typu anionaktivního sulfonátu

Tenzidy typu anionaktivního sulfonátu, které jsou vhodné pro toto použití, zahrnují soli C_5-20 lineárních alkylbenzensulfonátů, alkylestersulfonátů, C_6-22 primárních nebo sekundárních alkansulfonátů, C_6-24 olefinsulfonátů, sulfonovaných polykarboxylových kyselin, soli alkylglycerolsulfonátů, mastných acylglycerolsulfonátů, mastných oleylglycerolsulfonátů a jakékoli jejich směsi.

Tenzid typu anionaktivních karboxylátů

Tenzidy typu anionaktivních karboxylátů, které jsou vhodné pro toto použití, zahrnují alkylethoxykarboxyláty, alkylpolyethoxypolykarboxylátové tenzidy a mýdla ("alkylkarboxyly"), zvláště určitá sekundární mýdla, která jsou zde popsána.

Pro toto použití se dává přednost alkylethoxykarboxylátům, které zahrnují karboxyláty vzorce:



kde R je C_6-18 alkyl skupina, x je v rozmezí od 0 do 10, rozdělení ethoxylátu je na hmotnostním základě. Množství materiálu, kde x je 0 je menší než 20% a množství materiálu, kde x je větší než 7 je menší než 25%. Průměrná hodnota x je od

2 do 4, jestliže je průměrné R C_{13} nebo menší a průměrná hodnota x je od 3 do 10, jestliže je průměrné R větší než C_{13} . M je kation, s výhodou se volí z alkalického kovu, kovů alkalických zemin, amoniového a mono-, di-, a triethanolamoniového kationtu, nejvýhodněji se volí z sodných, draselných, amoniových iontů a jejich směsí s hořečnatými ionty. Preferované jsou alkylethoxykarboxyláty, kde R je C_{12-18} alkyl skupina.

Alkylpolyethoxypolykarboxylátové tenzidy, které jsou vhodné pro toto použití mají vzorec:



kde R je C_{6-18} alkyl skupina, x je od 1 do 25, R^1 a R^2 se volí ze skupiny, která se skládá z vodíku, radikálu kyseliny octové, jantarové a hydroxyjantarové a jejich směsí. Nejméně jedna R^1 nebo R^2 skupina je radikál kyseliny jantarové nebo hydroxyjantarové. R^3 se volí ze skupiny, která obsahuje vodík, substituovaný nebo nesubstituovaný uhlovodík, který má od 1 do 8 uhlíkových atomů a jejich směsí.

Tenzid typu anionaktivních sekundárních mýdel

Preferované tenzidy typu mýdel jsou tenzidy typu sekundárních mýdel, které obsahují karboxylovou jednotku připojenou k sekundárnímu uhlíkovému atomu. Sekundární uhlík může být v cyklické struktuře jako je například v *p*-oktylbenzoové kyselině nebo v alkylsubstituovaných cyklohexylkarboxylátech. Tenzidy typu sekundárních mýdel s výhodou neobsahují žádné etherové vazby, esterové vazby a ani žádné hydroxylové skupiny. V hlavní funkční skupině (amfilitické části) s výhodou není obsažen žádný dusíkový atom. Tenzidy typu sekundárních mýdel obvykle obsahují celkově 11-15 uhlíkových atomů, ačkoli o trochu více (např. až do 16) je možné tolerovat, např. u *p*-oktylbenzoové kyseliny.

Některé z preferovaných tenzidů typu sekundárních mýdel jsou charakterizovány následujícími základními strukturami:

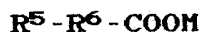
A. Vysoce preferovanou třídou sekundárních mýdel jsou sekundární karboxylové materiály vzorce :



kde R^3 je $CH_3(CH_2)_x$ a R^4 je $CH_3(CH_2)_y$, kde y je 0 nebo celé číslo od 1 do 4, x je celé číslo od 4 do 10 a součet

(x + y) je 6-10, s výhodou 7-9 a nejvýhodněji 8.

B. Další preferovaná třída sekundárních mýdel obsahuje karboxylové sloučeniny, kde karboxylová jednotka je připojena k uhlovodíkovému kruhu, např. sekundární mýdla vzorce:



kde R^5 je C_{7-10} skupina, s výhodou C_{8-9} alkyl nebo alkenyl a R^6 je cyklická struktura jako je benzen, cyklopentan a cyklohexan. (poznámka R^5 může být v relativní poloze ortho, meta nebo para ke karboxylu na cyklu.)

C. Další preferovaná třída sekundárních mýdel zahrnuje sekundární karboxylové sloučeniny vzorce:



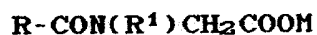
kde každé R je C_{1-4} alkyl, k, n, o, q jsou celá čísla v rozmezí od 0 do 8, a mají takové hodnoty, aby celkový počet uhlíkových atomů (včetně karboxylu) byl v rozmezí od 10 do 18.

V každém výše zmíněném vzorci A, B a C symbol M znamená jakýkoli vhodný, hlavně vodorozpustný párový ion.

Zvláště se pro toto použití dává přednost vodorozpustným tenzidům typu sekundárních mýdel, které se volí ze skupiny, která se skládá z vodorozpustných solí kyseliny 2-methyl-1-undekanové, 2-ethyl-1-dekanové, 2-propyl-1-nonanové, 2-butyl-1-oktanové a 2-pentyl-1-heptanové.

Tenzid typu sarkosinátu alkalického kovu

Další vhodné anionaktivní tenzidy jsou sarkosináty alkalického kovu vzorce:



kde R je C_{5-17} lineární nebo rozvětvená alkyl nebo alkenyl skupina, R^1 je C_{1-4} alkyl skupina a M ion alkalického kovu. Přednost se dává myristyl a oleoyl methylsarkosinátům ve formě jejich sodných solí.

Neionogenní tenzid

V zásadě se může v těchto prostředcích použít jakýkoli anionaktivní tenzid pro čistící účely. Nelimitující příklady tříd použitelných neionogenních tenzidů jsou uvedeny níže.

Neionogenní tenzid typu amidu polyhydroxymastné kyseliny

Amidy polyhydroxymastných kyselin, které jsou vhodné pro toto použití, mají strukturní vzorec:



kde R^1 je vodík, C_{1-4} uhlovodík, 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl nebo jejich směsi, výhodný je C_{1-4} alkyl, výhodnější C_1 nebo C_2 alkyl a nejvýhodnější je C_1 alkyl (např. methyl). R^2 je C_{5-31} uhlovodík, s výhodou lineární C_{5-19} alkyl nebo alkenyl, výhodnější je lineární C_{9-17} alkyl nebo alkenyl a nejvýhodnější je lineární C_{11-17} alkyl nebo alkenyl nebo jejich směsi a Y je polyhydroxyuhlovodík, který má lineární uhlovodíkový řetězec a nejméně 3 hydroxyly přímo vázané k řetězci nebo jeho alkoxylované deriváty (s výhodou ethoxylované nebo propoxylované). Z je s výhodou odvozeno z redukujícího cukru reduktivní aminační reakcí, výhodnější je Z glycityl.

Neionogenní kondenzáty alkylfenolů

Pro toto použití jsou vhodné kondenzáty polyethylen, polypropylen a polybutylenoxidu s alkylfenoly. V základě se dává přednost kondenzátům polyethylenoxidu. Tyto sloučeniny zahrnují kondenzační produkty alkylfenolů, které mají alkyl skupinu s 6 až 8 uhlíkovými atomy v lineárním nebo rozvětveném řetězci s alkylenoxidem.

Neionogenní tenzid typu ethoxylovaného alkoholu

Alkylethoxylátové kondenzační produkty alifatických alkoholů s 1 až 25 moly ethylenoxidu jsou vhodné pro toto použití. Alkylový řetězec alifatického alkoholu je buď lineární nebo rozvětvený, primární nebo sekundární a obsahuje od 6 do 22 uhlíkových atomů. Zvláště se dává přednost kondenzačním produktům alkoholů, které mají alkyl skupinu s 8 až 20 uhlíkovými atomy, s 2 až 10 moly ethylenoxidu na mol alkoholu.

Tenzid typu ethoxylovaného/propoxylovaného mastného alkoholu

Pro toto použití jsou vhodné ethoxylované C_{6-12} mastné

alkoholy a C₆₋₁₈ směsně ethoxylované/propoxylované mastné alkoholy, zvláště jsou-li vodorozpustné. S výhodou jsou ethoxylované mastné alkoholy C₁₀₋₁₈ ethoxylované mastné alkoholy se stupněm ethoxylace od 3 do 50, nejvýhodnější jsou to C₁₂₋₁₈ ethoxylované mastné alkoholy se stupněm ethoxylace od 3 do 40. S výhodou směsně ethoxylované/propoxylované mastné alkoholy mají délku alkylového řetězce od 10 do 18 uhlíkových atomů, stupeň ethoxylace od 3 do 30 a stupeň propoxylace od 1 do 10.

Neionogenní EO/PO kondenzáty s propylenglykolem

Kondenzační produkty ethylenoxidu s hydrofobním materiálem, který je tvořen kondenzací propylenoxidu s propylenglykolem, jsou pro toto použití také vhodné. Hydrofobní část těchto sloučenin má s výhodou molekulovou hmotnost od 1500 do 1800 a vylučuje rozpustnost ve vodě. Příklady sloučenin tohoto typu zahrnují určité komerčně dostupné PluronicTM tenzidy, které prodává BASF.

Neionogenní EO kondenzační produkty s adukty propylen/diaminu

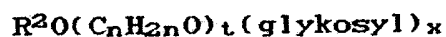
Kondenzační produkty ethylenoxidu s produktem, který vzniká reakcí propylenoxidu a ethylendiaminu, jsou také vhodné pro toto použití. Hydrofobní část v těchto produktech tvoří reakční produkt ethylendiaminu s přebytkem propylenoxidu, a má v základě molekulovou hmotnost od 2 500 do 3 000. Příklady tohoto typu neionogenního tenzidu zahrnují určité komerčně dostupné TetronicTM sloučeniny, které prodává BASF.

Neionogenní tenzid typu alkylpolysacharidu

Vhodné alkylpolysacharidy pro toto použití jsou popsány v US patentu 4,565,647, Llenado, vydaném 21. ledna 1986. Tyto alkylpolysacharidy mají hydrofobní skupinu, která obsahuje od 6 do 30 uhlíkových atomů, s výhodou od 10 do 16 uhlíkových atomů a polysacharid, např. polyglykosid. Hydrofilní skupina obsahuje od 1,3 do 10, s výhodou od 1,3 do 3 a nejvýhodněji od 1,3 do 2,7 sacharidových jednotek. Používá se jakýkoli redukující cukr, který obsahuje 5 nebo 6 uhlíkových atomů,

např. glukosa, galaktosa a galaktosyl skupiny substituované glukosyl skupinami. (Volitelně je k hydrofobní skupině vázána v poloze 2-, 3-, 4- atd. glukosa nebo galaktosa jako protiklad ke glukosidu nebo galaktosidu.) Vazby mezi cukry jsou např. mezi jednou polohou další jednotky cukru a polohou 2-, 3-, 4- a/nebo 6- předcházející cukerné jednotky.

Přednost mají alkylpolyglykosidy vzorce:



kde R^2 se volí ze skupiny, která se skládá z alkylu, alkylfenylu, hydroxyalkylu a jejich směsí, ve kterých alkyl skupina obsahuje od 10 do 18, s výhodou od 12 do 14 uhlíkových atomů, n je 2 nebo 3, t je od 0 do 10, s výhodou 0 a x je od 1,3 do 8, s výhodou od 1,3 do 3, nejvýhodněji od 1,3 do 2,7. Glykosyl je s výhodou odvozen od glukosy.

Neionogenní tenzid typu amidu mastné kyseliny

Tenzidy typu amidu mastné kyseliny, které jsou vhodné pro toto použití jsou amidy základního vzorce:



kde R^6 je alkyl skupina, která má od 7 do 21, s výhodou od 9 do 17 uhlíkových atomů a každé R^7 se volí ze skupiny, která se skládá z vodíku, C_{1-4} alkylu, C_{1-4} hydroxyalkylu a $-(C_2H_4O)_xH$, kde x je v rozmezí od 1 do 3.

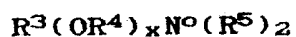
Amfoterní tenzid

Vhodné amfoterní tenzidy pro toto použití zahrnují aminoxidové tenzidy a alkylamfokarboxylové kyseliny.

Vhodný příklad alkylamfodikarboxylové kyseliny vhodné pro toto použití je Miranol(TM)C2M Conc., vyráběný Miranol, Inc., Dayton, NJ.

Aminoxidový tenzid

Zde použitelné aminoxidy zahrnují sloučeniny, vzorce:



kde R^3 se volí z alkylu, hydroxyalkylu, acylamidopropoylu a alkylfenyl skupiny nebo jejich směsí. Tyto skupiny obsahují od 8 do 26 uhlíkových atomů. s výhodou od 8 do 18 uhlíkových

atomů. R^4 je alkylen nebo hydroxyalkylen skupina, která má od 2 do 3 uhlíkových atomů, s výhodou 2 uhlíkové atomy, nebo jejich směsí. x je od 0 do 5, s výhodou od 0 do 3. Každé R^5 je alkyl nebo hydroxyalkyl skupina, která má od 1 do 3, s výhodou od 1 do 2 uhlíkových atomů nebo polyethylenoxidová skupina, která má od 1 do 3, s výhodou 1 ethylenoxidovou skupinu. R^5 skupiny mohou být připojeny k další R^5 skupině přes kyslíkový nebo dusíkový atom a mohou tvořit cyklickou strukturu.

Aminoxidové tenzidy zejména zahrnují C_{10-18} alkyldimethylaminoxidy a C_8-18 alkoxyethylhydroxyethylaminoxidy. Příkladem takových materiálů je dimethyloktylaminoxid, diethyldecylaminoxid, bis-(2-hydroxyethyl)dodecylaminoxid, dimethyldodecylaminoxid, dipropyldodecylaminoxid, methylethylhexadecylaminoxid, dodecylamidopropyldimethylaminoxid, cetylaminoxid, stearyldimethylaminoxid, lůj-dimethylaminoxid a dimethyl-2-hydroxyoktadecylaminoxid. Přednost se dává C_{10-18} alkyldimethylaminoxidu a C_{10-18} acylamidoalkyldimethylaminoxidu.

Obojetný tenzid

Obojetné tenzidy se také přidávají do pracích prostředků z tohoto vynálezu. Tyto tenzidy se obecně popisují jako deriváty sekundárních a terciárních aminů, deriváty heterocyklických sekundárních a terciárních aminů nebo deriváty kvarterních amoniových, kvarterních fosfoniových nebo terciárních sulfoniových sloučenin. Pro toto použití jsou příkladem obojetných tenzidů betainové a sultainové tenzidy.

Betainový tenzid

Betainy pro toto použití jsou sloučeniny vzorce



kde R je C_6-18 uhlovodíková skupina, s výhodou C_{10-16} alkylskupina nebo C_{10-16} acylamidoalkyl skupina, R^1 je typicky C_{1-3} alkyl, s výhodou methyl. R^2 je C_{1-5} uhlovodíková skupina, s výhodou C_{1-3} alkylen skupina, výhodněji C_{1-2} alkylen skupina. Příklady vhodných betainů zahrnují kokosový acylamidopropyldimethyl betain, hexadecyldimethyl betain,

C₁₂₋₁₄ acylamidopropyl betain, C₈₋₁₄ acylamidohexyldiethyl betain, 4[C₁₄₋₁₆acylmethylamidodiethylamonio]-1-karboxybutan, C₁₆₋₁₈ acylamidodimethyl betain, C₁₂₋₁₆ acylamidopentandiethyl betain, C₁₂₋₁₆ acylmethylamidodimethyl betain. Přednost se dává C₁₂₋₁₈ dimethylamonio hexanoátu a C₁₀₋₁₈ acylamidopropan (nebo ethan)dimethyl (nebo diethyl) betainům. Vhodné je také použít komplex betainových tenzidů.

Sultainový tenzid

Zde použitelné sultainy jsou sloučeniny vzorce:



kde R je C₆₋₁₈ uhlovodíková skupina, s výhodou C₁₀₋₁₆ alkyl skupina, výhodněji C₁₂₋₁₃ alkyl skupina. R¹ je typicky C₁₋₃ alkyl, s výhodou methyl a R² je C₁₋₆ uhlovodíková skupina, s výhodou C₁₋₃ alkylen nebo s výhodou hydroxyalkylen skupina.

Amfolytický tenzid

Amfolytické tenzidy se také přidávají do zde uvedených prací prostředků. Tyto tenzidy se obecně popisují jako alifatické deriváty sekundárních nebo terciárních aminů nebo alifatické deriváty heterocyklických sekundárních nebo terciárních aminů, ve kterých je alifatický radikál buď lineární nebo rozvětvený.

Kationaktivní tenzidy

Kationaktivní tenzidy se také používají ve zde uvedených pracích prostředcích. Vhodné kationaktivní tenzidy zahrnují kvarterní amoniové tenzidy, které se volí z mono C₆₋₁₆, s výhodou C₆₋₁₀ N-alkyl nebo alkenylamoniových tenzidů, kde zbývající N-pozice jsou obsazeny methyl, hydroxyethyl nebo hydroxypropyl skupinami.

Vodorozpustné plnivo

Prací prostředky z tohoto vynálezu s výhodou obsahují vodorozpustné plnivo, které je typicky přítomné v hodnotách od 1 do 80% hmotnostních, s výhodou od 10 do 70% hmotnostních

a nejvýhodněji od 20 do 60% hmotnostních prostředku.

Vhodná vodorozpustná plniva zahrnují vodorozpustné monomerní polykarboxyláty nebo jejich kyselé formy, homo nebo kopolymerní polykarboxylové kyseliny nebo jejich soli, kde polykarboxylové kyseliny obsahují nejméně dva karboxylové radikály, které jsou oddělené od dalšího ne více než dvěma uhlíkovými atomy a jejich uhličitany, hydrogenuhličitany, boritany, fosfáty, křemičitany a a směsi výše popsaných sloučenin.

Karboxylátová a polykarboxylátová plniva jsou buď typu oligomerního nebo monomerního, ačkoli se dává v základě přednost monomerním karboxylátům z důvodů ceny a účinku.

Vhodné karboxyláty, které obsahují jednu karboxy skupinu, zahrnují vodorozpustné soli kyseliny mléčné, glykolové a jejich etherové deriváty. Polykarboxyláty, které obsahují dvě karboxy skupiny, zahrnují vodorozpustné soli kyseliny jantarové, malonové, (ethylendioxy)dioctové, maleinové, diglykolové, vinné, tartronové a fumarové, stejně jako etherkarboxyláty a sulfinilkarboxyláty. Polykarboxyláty obsahující tři karboxylové skupiny zahrnují zejména vodorozpustné citráty, akonitráty a citrakonáty stejně jako deriváty kyseliny jantarové jako jsou karboxymethyloxysukcináty, které jsou popsány v Britském patentu č. 1,379,241, laktosukcináty popsány v Britském patentu č. 1,389,732 a aminosukcináty popsány v nizozenské přihlášce 7205873, a oxypolykarboxylátové materiály jako jsou 2-oxa-1,1,3-propantrikarboxyláty popsány v britském patentu č. 1,387,447.

Polykarboxyláty, které obsahují čtyři karboxylové skupiny, zahrnují oxydisukcináty, které jsou popsány v britském patentu č. 1,261,829, 1,1,2,2-ethantetrakarboxyláty, 1,1,3,3-propanetetrakarboxyláty a 1,1,2,3-propanetetrakarboxyláty. Polykarboxyláty, které obsahují sulfosubstituenty, zahrnují deriváty sulfosukcinátů, které jsou popsány v britském patentu č. 1,398,421 a 1,398,422 a US patentu č. 3,936,448 a sulfonované pyrolyzované citráty popsány v britském patentu č. 1,439,000.

Alicyklické a heterocyklické polykarboxyláty zahrnují cyklopentan-cis,cis,cis-tetrakarboxyláty, cyklopentadienid pentakarboxyláty, 2,3,4,5-tetrahydrofuran-cis,cis,cis-tetrakarboxyláty, 2,5-tetrahydrofuran-cis-dikarboxyláty,

2,2,5,5-tetrahydrofuran-tetrakarboxyláty,

1,2,3,4,5,6-hexan-hexakarboxyláty a karboxymethyl deriváty polyhydroxyalkoholů jako je sorbitol, mannitol a xylitol. Aromatické karboxyláty zahrnují melitovou kyselinu, pyromelitovou kyselinu a deriváty kyseliny ftalové popsané v britském patentu č. 1,425,343.

Z výše zmíněných polykarboxylátů se dává přednost hydroxykarboxylátům, které mají do tří karboxy skupin na molekulu, hlavně se dává přednost citrátům.

Výchozí kyseliny monomerních nebo oligomerních polykarboxylátových chelatačních činidel nebo jejich směsí s jejich solemi, např. kyselina citronová nebo směsi citrátu/kyseliny citronové se také uvažují jako použitelná plniva.

Boritanová plniva, stejně jako komponenty, které obsahují materiál, který uvolňuje boritan a které produkují boritan při skladování detergentu nebo za podmínek praní se také používají, ale nedává se jim přednost při podmínkách praní při méně než 50°C, zvláště při teplotě méně než 40°C.

Příkladem uhličitanových plniv jsou uhličitaný alkalických kovů a kovů alkalických zemin, které zahrnují uhličitan sodný a seskviuhličitan a jejich směsi s ultra-jemným uhličitanem vápenatým jak jsou popsány v německé patentové přihlášce č. 2,321,001, vydané 15. listopadu 1973.

Specifickým příkladem vodorozpuštěných fosforečnanových plniv jsou tripolyfosforečnany alkalického kovu, pyrofosforečnany sodný, draselný a amonný a orthofosforečnan sodný a draselný, polymeta/fosforečnan sodný, ve kterém je stupeň polymerizace v rozmezí od 6 do 21 a soli kyseliny fytové.

Vhodné křemičitany zahrnují vodorozpuštěné křemičitany sodné s poměrem $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ od 1,0 do 2,8, přednost se dává křemičitanům s poměrem od 1,6 do 2,4 a nejvýhodnější jsou s poměrem 2,0. Křemičitany jsou také ve formě bezvodých solí nebo hydratovaných solí. Nejvýhodnější je křemičitan sodný s poměrem $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 2,0.

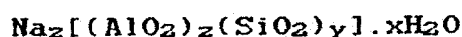
Křemičitany jsou s výhodou přítomny v pracích prostředcích podle tohoto vynálezu v hodnotách od 5 do 50% hmotnostních prostředku, výhodněji od 10 do 40% hmotnostních.

Částečně rozpustné nebo nerozpustné plnivo

Prací z tohoto vynálezu obsahují částečně nerozpustné nebo nerozpustná plniva, která jsou typicky přítomná v hodnotách od 1 do 80% hmotnostních, s výhodou od 10 do 70% hmotnostních a nejvýhodněji od 20 do 60% hmotnostních prostředku.

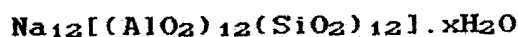
Příkladem značně ve vodě nerozpustných plniv jsou hlinitokřemičitanové sodné.

Vhodné hlinitokřemičitanové zeolity mají základní jednotku vzorce:



kde z a y jsou nejméně 6, molární poměr z k y je od 1,0 do 0,5 a x je nejméně 5, s výhodou od 7,5 do 276, výhodněji od 10 do 264. Hlinitokřemičitanové materiály jsou ve své hydratované formě a jsou s výhodou krystalické. Obsahují od 10 do 28%, výhodněji od 18 do 22% vody ve vázané formě.

Hlinitokřemičitanové zeolity jsou materiály, které se vyskytují v přírodě, ale s výhodou se synteticky derivatizují. Syntetické krystalické iontově výměnné materiály se získávají pod označeními Zeolit A, Zeolit B, Zeolit P, Zeolit X, Zeolit HS a jejich směsi. Zeolit A má vzorec:



kde x je od 20 do 30, hlavně 27.

Zeolit X má vzorec:



Chránící činidlo pro ionty těžkých kovů

Prací prostředky z tohoto vynálezu s výhodou obsahují jako volitelnou složku chránící činidlo pro těžké kovy. Chránící činidlo pro těžké kovy zde znamená složky, které slouží jako chránící (chelatující) činidlo pro ionty těžkých kovů. Tyto komponenty mohou také chelatovat vápenaté nebo hořečnaté ionty, ale přednostně vykazují selektivitu ve vazbě iontů těžkých kovů jako jsou železo, mangan a měď.

Chránící činidla pro ionty těžkých kovů jsou v základě přítomny v hodnotách od 0,005 do 20%, s výhodou od 0,1 do 10%, výhodněji od 0,25 do 7,5% a nejvýhodněji od 0,5 do 5% hmotnostních prostředku.

Chránící činidla pro ionty těžkých kovů jsou povahy kyselé

a mají na příklad jako funkční skupiny kyselinu fosfonovou nebo karboxylovou, které mohou být přítomné ve své kyselé formě nebo jako komplex/sůl s vhodným párovým kationtem jako je ion alkalického kovu, amoniový nebo substituovaný amoniový ion nebo jakékoli jejich směsi. S výhodou jsou soli/komplexy rozpustné ve vodě. Molární poměr párového kationtu k chránicímu činidlu pro ionty těžkých kovů je s výhodou nejméně 1:1.

Vhodná chránicí činidla pro ionty těžkých kovů pro toto použití zahrnují organické fosfonáty jako jsou aminoalkylenpoly(alkylenfosfonáty), methan-1-hydroxydifosfonáty alkalických kovů a nitrilotrimethylenfosfonáty.

Přednost mezi výše zmíněnými látkami se dává diethylentriaminpenta(methylenfosfonátu), ethylendiamintri(methylenfosfonátu), hexamethylendiamintetra(methylenfosfonátu) a hydroxy-ethylen-1,1-difosfonátu.

Další vhodná chránicí činidla pro ionty těžkých kovů pro toto použití zahrnují nitrilotrioctové kyseliny a polyaminokarboxylové kyseliny jako jsou kyselina ethylendiaminotetraoctová, ethylentriaminpentaoctová, ethylendiamindijantarová, ethylendiamindiglukarová, 2-hydroxypropylendiamindijantarová a jakékoli jejich soli.

Zvláště se dává přednost kyselině ethylendiamin-N,N'-dijantarové (EDDS) nebo jejím solím alkalických kovů, kovů alkalických zemin, amoniovým a substituovaným amoniovým solím nebo jejich směsím. Preferované sloučeniny EDDS jsou volné formy kyseliny a sodné nebo hořečnaté soli EDDS nebo její komplexy. Příkladem takových sodných solí EDDS, kterým se dává přednost, jsou Na_2EDDS a Na_3EDDS . Příklady preferovaných hořečnatých komplexů EDDS zahrnují MgEDDS a Mg_2EDDS .

Další vhodná chránicí činidla pro ionty těžkých kovů pro toto použití jsou deriváty iminodioctové kyseliny jako je 2-hydroxyethylidioctová kyselina nebo glyceryliminodioctová kyselina, které jsou popsány v EP-A-317,542 a EP-A-399,133.

Iminodioctová kyselina-N-2-hydroxypropylsulfonová kyselina a aspartátová kyselina-N-karboxymethyl-N-2-hydroxypropyl-3-sulfonová kyselina jako chránicí činidla jsou pro toto použití také vhodné. Tyto

kyseliny jsou popsány v EP-A-516,102. β -alanin-N,N'-dioctová kyselina, aspartátová kyselina-N,N'-dioctová kyselina, aspartátová kyselina-N-monooctová kyselina a iminodijantarová kyselina, které jsou popsány EP-A-509,382, jsou také vhodné jako chránící činidla pro toto použití.

EP-A-476,257 popisuje vhodná chránící činidla na bázi amino skupiny. EP-A-510,331 uvádí vhodná chránící činidla odvozená od kolagenu, keratinu nebo kaseinu. EP-A-528,859 popisuje alkyiminodioctovou kyselinu jako vhodné chránící činidlo. Vhodné jsou také kyseliny dipikolinová a 2-fosfonobutan-1,2,4-trikarboxylová.

Glycenamid-N,N'-dijantarová kyselina (GADS), ethylendiamin-N,N'-diglukarová kyselina (EDDG) a 2-hydroxypropylendiamin-N,N'-dijantarová kyselina (HPDDS) jsou také vhodné.

Katalyzátor bělení

Prostředky volitelně obsahují katalyzátor bělení, který obsahuje přechodový kov.

Jedním vhodným typem katalyzátorů bělení je katalytický systém, který se skládá z kationtu těžkého kovu s definovanou katalytickou aktivitou při bělení jako jsou kationty mědi, železa nebo manganu. Dále obsahují pomocný kation kovu, který má malou nebo žádnou katalytickou aktivitu při bělení, jako jsou kationty zinku nebo hliníku a chránící činidlo, které má definované konstanty stability pro katalytický a pomocný kation kovu. Zejména se jako taková chránící činidla používají kyselina ethylendiamintetraoctová, ethylendiamintetra(methylenfosfonová) a jejich vodorozpustné soli. Takové katalyzátory jsou uvedené v US patentu 4,430,243.

Jiné typy katalyzátorů bělení zahrnují komplexy na bázi manganu, které jsou popsány v US patentech 5,246,621 a 5,244,594. Příklady takových katalyzátorů, kterým se dává přednost, zahrnují

$\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{u-O})_3(1,4,7\text{-trimethyl-1,4,7-triazacyklononan})_2(\text{PF}_6)_2$,

$\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{u-O})_4(\text{u-OAc})_2(1,4,7\text{-trimethyl-1,4,7-triazacyklononan})_2-(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\text{u-O})_6(1,4,7\text{-triazacyklononan})_4-(\text{ClO}_4)_2$,

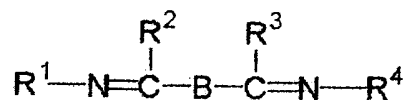
$\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\text{u-O})_4(\text{u-OAc})_2-(1,4,7\text{-trimethyl-1,4,7-triazacyklononan})_2-(\text{ClO}_4)_2$ a jejich směsi.

Další jsou popsány v evropské patentové přihlášce č. 549,272. Jiné vhodné ligandy pro toto použití zahrnují 1,5,9-trimethyl-1,5,9-triazacyklododekan, 2-methyl-1,4,7-triazacyklononan, 1,2,4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyklononan a jejich směsi.

Pro příklad vhodných katalyzátorů bělení viz US patent 4,246,612 a US patent 5,227,084. Také US patent 5,194,416 popisuje mononukleární manganičité komplexy jako je $\text{Mn}(1,4,7\text{-triazacyklononan})(\text{OCH}_3)_3(\text{PF}_6)$.

Ještě jiné typy katalyzátorů bělení jsou popsány v US patentu 5,114,606 a jsou to vodorozpustné manganité a/nebo manganičité komplexy s ligandem, kterým je nekarboxylátová polyhydroxy sloučenina, která má nejméně tři za sebou jdoucí C-OH skupiny. Preferované ligandy jsou sorbitol, iditol, dulsitol, mannitol, xylitol, arabitól, adonitol, meso-erytritol, meso-inositol, laktosa a jejich směsi.

US patent 5,114,611 uvádí katalyzátor, který obsahuje komplexy přechodových kovů, včetně Mn, Co, Fe nebo Cu s ne-(makro)-cyklickými ligandy. Tyto ligandy mají vzorec:



kde $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ a R^4 se každé volí z vodíku, substituované alkyl nebo aryl skupiny jako jsou $\text{R}^1-\text{N}=\text{C}-\text{R}^2$ a $\text{R}^3-\text{C}=\text{N}-\text{R}^4$ a tvoří pěti nebo šestičlenné cykly. Tyto cykly jsou dále substituované. B je přemostňující skupina, která se volí z O, S, CR^5R^6 , NR^7 a C=O, kde R^5, R^6 a R^7 jsou každé buď vodík, alkyl nebo aryl skupiny, které zahrnují substituované i nesubstituované skupiny. Preferované ligandy jsou pyridin, pyridazin, pyrimidin, pyrazin, imidazol, pyrazol a triazolové cykly. Volitelně mohou být tyto cykly substituované takovými substituenty jako je alkyl, aryl, alkoxy, halogen a nitro. Zejména se dává přednost 2,2'-bispyridylaminu jako ligandu. Přednost se dává katalyzátorům bělení, kterým zahrnují komplexy Co, Cu, Mn a Fe s bispyrimidylmethanem a bispyrimidylaminem. Vysoce preferované katalyzátory zahrnují $\text{Co}(2,2'\text{-bispyrimidylamin})\text{Cl}_2$, chlorečnany

di(isothiokyanato)bispyridylamin-kobaltu(II) a trispyrididylamin-kobaltu(II), $\text{Co}(2,2\text{-bispyridylamin})_2\text{O}_2\text{ClO}_4$, chlorečnan bis-(2,2-bispyridylamin)mědi (II) a tris(di-2-pydidynilamin)železa (II) a jejich směsi.

Další příklady zahrnují binukleární komplexy manganu s tetra-N-dentátem a bi-N-dentátem jako ligandy. Tyto komplexy zahrnují $\text{N}_4\text{Mn}^{\text{III}}(\text{u-O})_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{N}_4)^+$ a $[\text{Bipy}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{u-O})_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{bipy}_2]-(\text{ClO}_4)_3$.

Jiné katalyzátory bělení jsou popsány například v evropské patentové přihlášce číslo publikace 408,131 (kobaltové komplexní katalyzátory), v evropské patentové přihlášce č. publikace 384,503 a 306,089 (metalo-porfyrinové katalyzátory), v US č. 4,728,455 (katalyzátory typu mangan/multidentátového ligandu), v US 4,711,748 a evropské patentové přihlášce č. publikace 224,952 (katalyzátory typu adsorbovaný mangan na hlinitokřemičitanu), v US 4,601,845 (hlinitokřemičitanový nosič s manganatými, zinečnatými nebo hořečnatými solemi), v US 4,626,373 (mangan/ligand katalyzátor), v US 4,119,557 (železitý komplexní katalyzátor), německá patentová specifikace 2,054,019 (kobaltový chelatační katalyzátor), kanadský 866,191 (soli, které obsahují přechodové kovy), US 4,430,243 (chelatační látky s kationty manganu a ne-katalytických kovů), US 4,728,455 (glukonátové katalyzátory manganu).

Katalyzátor bělení se typicky používá v katalyticky účinném množství v prostředcích a způsobech zde popsanych. Katalyticky účinným množstvím se rozumí množství dostačující za srovnatelných testovacích podmínek k zvýšení bělení a k odstranění požadované skvrny nebo skvrn z cílové látky. Testovací podmínky budou různé a závisí na použitém typu praní a zvyklostech uživatele. Někteří uživatelé používají velmi horkou vodu, jiní používají při praní teplou až studenou vodu. Ovšem katalytický vliv katalyzátoru bělení by měl být účinný i za takových požadavků, obsah katalyzátoru, který se používá v plně formulovaných detergentech a bělicích prostředcích je odpovídajícím způsobem upraven. Z praktického hlediska nelze obsah katalyzátoru vymezit, prostředky a způsoby zde uvedené jsou upraveny, aby poskytly nejméně jednu část aktivního katalyzátoru na deset milionů částí vodných roztoků na praní, s výhodou aby poskytly od 1 ppm do 200ppm katalyzátoru v pracovním roztoku. Pro ilustraci tohoto bodu dále, 3 mikromolární roztok

katalyzátor manganu je účinný při 40°C a pH 10 v evropském způsobu praní za použití perboritanu a bělicího prekursoru. Vzrůst koncentrace na 3-5 jednotek se požaduje při US podmínkách praní, aby se dosáhlo stejných výsledků.

Enzym

Další složkou, které se dává přednost při použití v pracích prostředcích, je jeden nebo více dodatečných enzymů.

Preferované dodatečné enzymatické materiály zahrnují komerčně dostupné lipázy, amylázy, neutrální a alkalické proteázy, esterázy, celulózy, pektinázy, laktázy a peroxidázy, které se běžně přimíchávají do pracích prostředků. Vhodné enzymy jsou diskutovány v US patentech 3,519,570 a 3,533,139.

Komerčně dostupné proteázové enzymy, kterým se dává přednost, zahrnují enzymy prodávané pod obchodními názvy Alcalase, Savinase, Primase, Durazym a Esperase od Novo Industries A/S (Dánsko), enzymy prodávané pod obchodními názvy Maxatase, Maxatal a Maxapem od Gist-Brocades, dále enzymy prodávané Genencor International a enzymy prodávané pod obchodními názvy Opticlean a Optimase od Solvay Enzymes. Proteázové enzymy se přidávají do prostředků podle tohoto vynálezu v hodnotách od 0,0001 do 4% hmotnostních aktivního enzymu.

Preferované amylázy jsou například α -amylázy, které se získávají z speciálního kmene *B Licheniformis*, podrobněji jsou popsány v GB-1,269,839 (Novo). Komerčně dostupné amylázy, kterým se dává přednost, zahrnují amylázy prodávané pod obchodními názvy Rapidase od Gist-Brocades, Termamyl a BAN od Novo Industries A/S. Amylázové enzymy se přidávají do prostředku podle tohoto vynálezu v hodnotách od 0,0001 do 2% hmotnostních aktivního enzymu.

Lipolytický enzym (lipáza) je přítomen v hodnotách od 0,0001 do 2% hmotnostních aktivního enzymu, výhodněji od 0,001 do 1% hmotnostního, nejvýhodněji od 0,001 do 0,5% hmotnostních.

Lipáza je buď původu bakteriálního nebo pochází z plísní, například lipázu produkují kmeny *Humicola* sp., *Thermomyces* sp., *Pseudomonas* sp. včetně *Pseudomonas pseudoalcaligenes* nebo *Pseudomonas fluorescens*. Používají se také lipázy z chemických nebo genetických mutantů těchto kmenů.

Přednost se dává lipázám, které jsou odvozené z *Pseudomonas*

pseudoalcaligenes, které jsou popsány v evropském patentu EP-B-0218272.

Další zde preferované lipázy se získají klonováním genu z *Humicola lanuginosa* a expreseí genu v *Aspergillus oryza* jako hostitele, které jsou popsány v evropské patentové přihlášce EP-A-0258 068, a které se komerčně získávají od Novo Industries A/S, Bagsvaerd, Dánsko pod obchodním názvem Lipolase. Tato lipáza je také popsána v US patentu 4,810,414, Høge-Jensen a kol., vydaném 7. března 1989.

Organická polymerní sloučenina

Organickým polymerním sloučeninám se dává přednost jako volitelným složkám v pracích prostředcích podle tohoto vynálezu a jsou s výhodou přítomny jako složky v sypkých prostředcích, kde slouží jako pojiva sypkých složek v prostředku. Organickou polymerní sloučeninou se rozumí v zásadě jakákoli polymerní organická sloučenina, která se běžně používá jako dispergující látka, látka zabraňující znovu usazování špíny a látka suspendující špínu v pracích prostředcích a zahrnuje jakékoli vysoce molekulární organické polymerní sloučeniny, které jsou zde popsány jako látky, které flokulují hlinky.

Organické polymerní sloučeniny jsou typicky přítomny v pracích prostředcích z tohoto vynálezu v hodnotách od 0,1 do 30%, s výhodou od 0,5 do 15% a nejvýhodněji od 1 do 10% hmotnostních.

Příklady organických polymerních sloučenin zahrnují vodorozpustné homo- a kopolymerní polykarboxylové kyseliny nebo jejich soli, ve kterých polykarboxylová kyselina obsahuje nejméně dva karboxylové radikály, oddělené jeden od druhého ne více než dvěma uhlíkovými atomy. Polymery druhého typu jsou popsány v GB-A-1,596,756. Příkladem takových solí jsou polyakryláty molekulové hmotnosti 2000-5000 a jejich kopolymery s maleinovým anhydridem, které mají molekulovou hmotnost od 20 000 do 100 000, zvláště od 40 000 do 80 000.

Jiné vhodné organické polymerní sloučeniny zahrnují kopolymery akrylamidu a akrylátu, které mají molekulovou hmotnost od 3 000 do 100 000, a akrylát/fumarátové kopolymery, které mají molekulovou hmotnost od 2 000 do 80 000.

Zde použitelné polyamino sloučeniny zahrnují polyamino

deriváty aspartamové kyseliny jako jsou popsané v EP-A-305282, EP-A-305283 a EP-A-351629.

Vhodné jsou také terpolymery, které obsahují monomerní jednotky, které se vybírají z kyseliny maleinové, akrylové, polyaspartamové a z vinyl alkoholu, a zejména ty, které mají průměrnou molekulovou hmotnost od 5 000 do 10 000.

Další organické polymerní sloučeniny, které jsou vhodné pro přidávání do zde uvedených pracích prostředků, zahrnují deriváty celulosy jako je methylcelulosa, karboxymethylcelulosa, hydroxypropylmethylcelulosa a hydroxyethylcelulosa.

Další použitelné polymerní sloučeniny jsou polyethylenglykoly, zejména polyethylenglykoly o molekulové hmotnosti 1 000 až 10 000, výhodněji 2 000 až 8 000 a nejvýhodněji 4 000.

Systém, který potlačuje pěnivost

Prací prostředky z tohoto vynálezu, jestliže se formulují pro použití v automatických pračkách, s výhodou obsahují systém, který potlačuje pěnivost. Tento systém je přítomen v hodnotách od 0,01 do 15%, s výhodou od 0,05 do 10% a nejvýhodněji od 0,1 do 5% hmotnostních.

Vhodné systémy, které potlačují pěnivost pro toto použití, obsahují v základě jakoukoli známou odpěňující sloučeninu včetně silikonových odpěňujících sloučenin a 2-alkylalkanol odpěňujících sloučenin.

Odpěňující sloučeninou se zde rozumí jakákoli sloučenina nebo směs sloučenin, která snižuje pěnivost, která vzniká v roztoku pracího prostředku, zejména při míchání tohoto roztoku.

Přednost pro toto použití se dává zejména silikonovým odpěňujícím sloučeninám, které jsou zde definované jako odpěňující sloučeniny, které obsahují silikonovou složku. Takové silikonové odpěňující sloučeniny také typicky obsahují složku oxidu křemičitého. Termín "silikon", který používá zde i v průmyslu, zahrnuje různé polymery o relativně vysoké molekulové hmotnosti, které obsahují polysiloxanové jednotky a uhlovodíkovou skupinu různých typů. Preferované silikonové odpěňující sloučeniny jsou siloxany, zejména polydimethylsiloxany, které mají terminální trimethylsilyl

jednotky.

Jiné vhodné odpěňující sloučeniny zahrnují monokarboxylové mastné kyseliny a jejich rozpustné soli. Tyto materiály jsou popsány v US patentu 2,954,347, vydaném 27. září 1960 pro Wayne ST. John. Monokarboxylové mastné kyseliny a jejich soli, které se používají jako látky potlačující pěnivost, mají typicky uhlovodíkové řetězce z 10 až 24 uhlíkových atomů a s výhodou s 12 až 18 uhlíkovými atomy. Vhodné soli zahrnují soli alkalických kovů jako jsou sodné, draselné a lithné soli a soli amoniové a alkanolamoniové.

Další vhodné odpěňující sloučeniny zahrnují například mastné estery s vysokou molekulovou hmotností (např. triglyceridy mastných kyselin), estery mastných kyselin s monovalentními alkoholy, alifatické C_{18-40} ketony (např. stearon), N-alkylované aminotriaziny jako je tri- a hexaalkylmelaminy nebo di- až tetraalkyldiaminchlortriaziny, které se tvoří jako produkty reakce kyanurchloridu s dvěma nebo třemi moly primárního nebo sekundárního aminu, který obsahuje od 1 do 24 uhlíkových atomů, dále propylenoxid, bisamid kyseliny stearové a monostearyldifosfát di-alkalického kovu (např. sodný, draselný, lithný) a fosfátestery.

Vhodné odpěňující sloučeniny pro toto použití jsou také kopolymery ethylenoxidu a propylenoxidu, hlavně směsné ethoxylované/propoxylované mastné alkoholy s délkou řetězce od 10 do 16 uhlíkových atomů a stupněm ethoxylace od 3 do 30 a stupněm propoxylace od 1 do 10.

V DE 40 21 265 jsou popsány pro toto použití vhodné 2-alkylalkanoly jako odpěňující sloučeniny. 2-alkylalkanoly vhodné pro toto použití se skládají z C_6-16 alkylového řetězce, který nese terminální hydroxylovou skupinu a tento alkyl řetězec je substituovaný v této poloze C_1-10 alkylovým řetězcem. Směsi 2-alkylalkanolů se používají v prostředcích podle tohoto vynálezu.

Preferovaný systém, který potlačuje pěnivost se skládá z:

(a) odpěňující sloučeniny, s výhodou silikonové odpěňující sloučeniny, nejvýhodněji ze silikonové odpěňující sloučeniny, která se skládá z kombinace

(i) polydimethylsiloxanu v hodnotách od 50 do 99%, s výhodou od 75 do 95% hmotnostních a

- (ii) oxidu křemičitého v obsahu od 1 do 50%, s výhodou od 5 do 25% hmotnostních v odpěňující sloučenině typu silikon/oxid křemičitý

kde se tato odpěňující sloučenina typu silikon/oxid křemičitý přidává do prostředku v hodnotách od 5 do 50%, s výhodou od 10 do 40% hmotnostních.

(b) disperzní sloučeniny, která se nejvýhodněji skládá z silikon glykol kopolymeru s obsahem polyoxyalkylenu 72 až 78% a poměrem ethylenoxidu k propylenoxidu od 1:0,9 do 1:1,1 a v hodnotách od 0,5 do 10%, s výhodou od 1 do 10% hmotnostních. preferovaný silikon-glykol kopolymer tohoto typu je DC0544, který se komerčně získává od DOW Corning pod obchodním názvem DC0544,

(c) inertního kapalného nosiče, který se nejvýhodněji skládá z C₁₆₋₁₈ ethoxylovaného alkoholu se stupněm ethoxylace od 5 do 50, s výhodou od 8 do 15, v obsahu od 5 do 80%, s výhodou od 10 do 70% hmotnostních.

Přednost pro toto použití mají zejména systémy potlačující pěnivost, které se skládají ze směsi alkylovaných siloxanů výše popsaného typu a pevného oxidu křemičitého.

Pevný oxid křemičitý je buď sublimovaný oxid křemičitý, srážený nebo oxid křemičitý vyrobený z gelu. Vhodný oxid křemičitý má průměrnou velikost částic od 0,1 do 50 mikrometrů, s výhodou od 1 do 20 mikrometrů a velikost povrchu nejméně 50 m²/g. Tyto částice oxidu křemičitého vykazují hydrofobní vlastnosti jestliže se upraví dialkylsilyl skupinami a/nebo trialkylsilyl skupinami, které jsou vázané přímo na oxid křemičitý nebo pomocí silikonové pryskyřice. Dává se přednost použití částic oxidu křemičitého, které jsou hydrofobně upravené dimethyl a/nebo trimethylsilyl skupinami. Dává se přednost sypkým odpěňující sloučeninám pro použití v pracích prostředcích podle tohoto vynálezu. Tyto prostředky obsahují takové množství oxidu křemičitého, aby hmotnostní poměr oxidu křemičitého k silikonu ležel v rozmezí od 1:100 do 3:10, s výhodou od 1:50 do 1:7.

Jiné vhodné systémy, které potlačují pěnivost, jsou zejména reprezentovány hydrofobním silanovaným (nejvýhodněji trimethyl silanovaným) oxidem křemičitým, který má velikost částic od 10 nanometrů do 20 nanometrů a specifický povrch nad 50 m²/g, a který je velmi dobře smísený s dimethylsilikonovou kapalinou,

která má molekulovou hmotnost v rozmezí od 500 do 200 000 a hmotnostní poměr silikonu k silanovanému oxidu křemičitému je od 1:1 do 1:2.

Vysoce preferovaný je sypký systém potlačující pěnivost, který je popsán v EP-A-0210731 a obsahuje silikonovou odpěňující sloučeninu a organický nosič, který má teplotu tání v rozmezí od 50 do 85°C. Tento organický nosič se skládá z monoesteru glycerolu a mastné kyseliny, která má uhlíkatý řetězec z 12 až 20 uhlíkových atomů. EP-A-0210721 popisuje jiné preferované sypké systémy, které potlačují pěnivost, kde organický nosič je mastná kyselina nebo alkohol, které mají uhlíkatý řetězec s 12 až 20 uhlíkovými atomy nebo jejich směsi a které mají teplotu tání od 45 do 80°C.

Další vysoce preferované sypké systémy, které potlačují pěnivost, jsou popsány v evropské patentové přihlášce 91870007 pro Procter and Gamble Company. Tato přihláška zahrnuje systémy, které obsahují silikonovou odpěňující sloučeninu, nosič, organický potahový materiál a glycerol v hmotnostním poměru glycerol : silikonová odpěňující sloučenina od 1:2 do 3:1. Také evropská patentová přihláška 91201342 uvádí vysoce preferované sypké systémy, které potlačují pěnivost a které obsahují silikonovou odpěňující sloučeninu, nosič, organický potahový materiál a krystalický nebo amorfni hlinitokřemičitan v hmotnostním poměru hlinitokřemičitan : silikonová odpěňující sloučenina od 1:3 do 3:1. Z vysoce preferovaných nosičů se dává v obou výše uvedených příkladech přednost granulované látce, která řídí pěnivost, jako je škrob.

Příkladem systému, který potlačuje pěnivost, který je vhodný pro toto použití, je sypká aglomerovaná složka, která se vyrábí aglomerací a obsahuje v kombinaci:

- (i) od 5 do 30%, s výhodou od 8 do 15% hmotnostních silikonové odpěňující sloučeniny, která se s výhodou skládá z kombinace polydimethylsiloxanu a oxidu křemičitého,
- (ii) od 50 do 90%, s výhodou od 60 do 80% hmotnostních nosiče, s výhodou škrobu,
- (iii) od 5 do 30%, s výhodou od 10 do 20% hmotnostních aglomerátového pojiva, což je jakákoli sloučenina nebo jejich směs, která se typicky používá jako pojivo pro aglomeráty, nejvýhodněji tato aglomerátová pojiva obsahují C₁₆₋₁₈ ethoxylovaný alkohol se stupněm ethoxylace od 50 do

100 a

(iv) od 2 do 15%, s výhodou od 3 do 10% hmotnostních C₁₂₋₂₂ hydrogenované mastné kyseliny.

Vločkovací činidlo pro hlínky

Prostředky z tohoto vynálezu obsahují vločkovací činidlo pro hlínky, které je s výhodou přítomné v hodnotách od 0,005 do 10%, výhodněji od 0,05 do 5% a nejvýhodněji od 0,1 do 2% hmotnostních.

Hmotnostní poměr minerální hlínky k vločkovacímu činidlu pro hlínky je s výhodou od 300:1 do 1:1, výhodněji od 80:1 do 10:1 a nejvýhodněji od 60:1 do 20:1.

Vločkovací činidlo pro hlínky slouží k spojení částic hlínky v pracím roztoku až do té doby než se částice hlínky usadí na povrchu tkanin v praní. Tento funkční požadavek je proto rozdílný od požadavku na sloučeniny, které dispergují hlínky a které se běžně přidávají do pracích prostředků, aby pomohly odstranit znečištěné hlínky z tkanin a umožňují jejich dispersi v pracím roztoku.

Jako vločkovacím činidlům se dává přednost organickým polymerním materiálům, které mají průměrnou molekulovou hmotnost od 100 000 do 10 000 000, s výhodou od 150 000 do 5 000 000 a ještě výhodněji od 200 000 do 2 000 000.

Vhodné organické polymerní materiály zahrnují homopolymery nebo kopolymery, které obsahují monomerní jednotky, které se volí z alkylenuoxidu, zejména ethylenuoxidu, akrylamidu, kyseliny akrylové, vinylalkoholu, vinylpyrrolidonu a ethyleniminu. Homopolymerům ethylenuoxidu, akrylamidu a kyseliny akrylové se dává přednost.

Evropské patenty Procter and Gamble Company č. EP-A-299,575 a EP-A-313,146 popisují organická vločkovací činidla pro hlínky, kterým se dává v tomto použití přednost.

Anorganická vločkovací činidla pro hlínky jsou zde také vhodná a jejich typické příklady jsou kamenec a vápno.

Polymerní inhibitory přenosu barviva

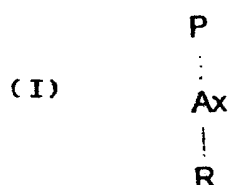
Prací prostředky také obsahují od 0,01 do 10%, s výhodou od 0,05 do 0,5% hmotnostních polymerních inhibitorů přenosu

barviva.

Polymerní inhibitory přenosu barviva se s výhodou volí z polymerů polyamin-N-oxidů, kopolymerů N-vinylpyrrolidonu a N-vinylimidazolu, polyvinylpyrrolidon polymerů nebo jejich kombinací.

a) Polymery polyamin N-oxidu

Polymery polyamin N-oxidu, které jsou vhodné pro toto použití, obsahují jednotky, které mají následující strukturní vzorec:

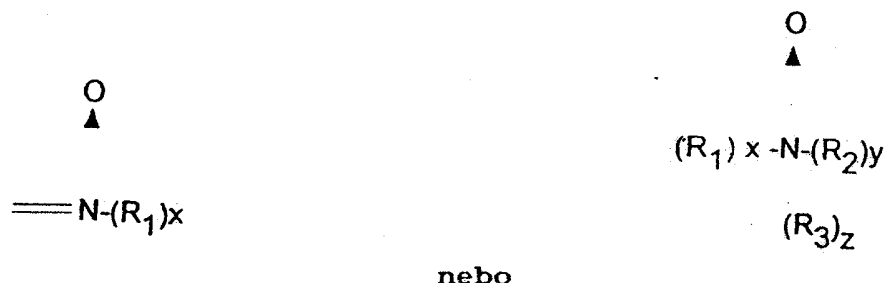


kde P je polymerační jednotka a

A je NC=O, O=CO, C=O, -S-, -N-, x je 0 nebo 1

R je alifatická, ethoxylovaná alifatická, aromatická, heterocyklická nebo alicyklická skupina nebo jejich jakákoli kombinace a kde dusík z N-O skupiny je připojen k této skupině nebo je dusík z N-O skupiny její součástí.

N-O skupina je reprezentována následujícími základními strukturami:



kde R^1 , R^2 a R^3 jsou alifatické, aromatické, heterocyklické nebo alicyklické skupiny nebo jejich kombinace, x nebo/a y a/nebo z je 0 nebo 1 a kde dusík z N-O skupiny je připojen k těmto skupinám nebo kde dusík z N-O skupiny tvoří část těchto

skupin. N-O skupina je částí polymerační jednotky (P) nebo je připojena k hlavnímu řetězci polymeru nebo se jedná o kombinaci obou.

Vhodné polyamin N-oxidy, kde N-O skupina tvoří část polymerační jednotky, zahrnují polyamin N-oxidy, kde R se volí z alifatických, aromatických, alicyklických nebo heterocyklických skupin. Jedna třída takových polyamin N-oxidů obsahuje skupinu polyamin N-oxidů, kde dusík z N-O skupiny tvoří část R-skupiny. Přednost se dává polyamin N-oxidům, ve kterých R je heterocyklická skupina jako je pyridin, pyrrol, imidazol, pyrrolidin, piperidin, chinolin, akridin a jejich deriváty.

Jiná třída polyamin N-oxidů zahrnuje skupinu polyamin N-oxidů, ve které je k N-O skupině připojena polymerační jednotka.

Přednost se dává třídě polyamin N-oxidů, které mají základní vzorec (I), kde R je aromatická, heterocyklická nebo alicyklická skupina, a kde je dusík z N-O funkční skupiny částí této R skupiny. Příkladem tříd takových polyamin N-oxidů jsou polyamin N-oxidy, kde R je heterocyklická sloučenina jako je pyridin, pyrrol, imidazol a jejich deriváty.

Jinou třídou polyamin N-oxidů, kterým se dává přednost jsou polyamin N-oxidy, které mají základní vzorec (I) a kde R aromatická, heterocyklická nebo alicyklická skupina, kde dusík z N-O funkční skupiny je připojen k této R skupině. Příkladem takových tříd polyamin oxidů jsou polyamin oxidy, kde R je aromatická skupina jako je fenyl.

Používá se tak dlouhý základní řetězec polymeru, aby aminoxidový polymer byl ve vodě rozpustný a měl vlastnosti inhibitoru přenosu barviva. Příkladem vhodných polymerních základních řetězců jsou polyvinyl, polyalkyleny, polyestery, polyethery, polyamidy, polyakryláty a jejich směsi.

Amin N-oxidové polymery z tohoto vynálezu mají typicky poměr amin k amin N-oxidu od 10:1 do 1:1 000 000. Množství aminoxidových skupin, které jsou přítomné v polyaminoxidovém polymeru, se liší typem příslušné kopolymerace nebo příslušným stupněm N-oxidace. S výhodou je poměr amin : aminoxidu od 2:3 do 1:1 000 000, výhodněji od 1:4 do 1:1 000 000 a nejvýhodněji od 1:7 do 1:1 000 000. Polymery z tohoto vynálezu aktuálně zahrnují náhodné nebo blokové kopolymery, kde jeden monomerní

typ je amin N-oxid a druhý monomerní typ je také amin N-oxid nebo také ne. Aminoxidová jednotka polyamin N-oxidů má $pK_a < 10$, s výhodou $pK_a < 7$ a ještě výhodněji $pK_a < 6$.

Polyamin N-oxidy se získávají v téměř jakémkoli stupni polymerizace. Stupeň polymerizace není kritický při poskytnutí požadované rozpustnosti ve vodě a schopnosti suspendovat barvivo. Typicky je průměrná molekulová hmotnost v rozmezí 500 až 1 000 000, s výhodou 1 000 až 50 000, ještě výhodněji 2 000 až 30 000 a nejvýhodněji 3 000 až 20 000.

b) Kopolymery N-vinylpyrrolidonu a N-vinylimidazolu

Polymery, kterým se v tomto použití dává přednost, zahrnují polymer, který se vybírá z kopolymerů N-vinylimidazolu a N-vinylpyrrolidonu, kde tento polymer má průměrnou molekulovou hmotnost v rozmezí 5 000 až 50 000, výhodněji 8 000 až 30 000 a nejvýhodněji 10 000 až 20 000. Preferované kopolymery N-vinylimidazolu a N-vinyl pyrrolidonu mají molární poměr N-vinylimidazolu k N-vinylpyrrolidonu od 1 do 0,2, výhodněji od 0,8 do 0,3 a nejvýhodněji od 0,6 do 0,4.

c) Polyvinylpyrrolidon

Prací prostředky zde uvedené také využívají polyvinylpyrrolidon ("PVP"), který má průměrnou molekulovou hmotnost od 2 500 do 400 000, s výhodou od 5 000 do 200 000, výhodněji od 5 000 do 50 000 a nejvýhodněji od 5 000 do 15 000. Vhodné polyvinylpyrrolidony jsou komerčně dostupné od ISP Corporation, New York, NY and Montreal, Kanada pod obchodním názvy PVP K-15 (průměrná molekulová hmotnost 10 000), PVP K-30 (průměrná molekulová hmotnost 40 000), PVP K-60 (průměrná molekulová hmotnost 160 000). PVP K-15 se také získá od ISP Corporation. Jiné vhodné polyvinylpyrrolidony, které jsou komerčně dostupné od BASF Cooperation, zahrnují Sokalan HP 165 a Sokalan HP 12.

Polyvinylpyrrolidon se zde přidává do pracích prostředků v hodnotách od 0,01 do 5% hmotnostních, s výhodou od 0,05 do 3% hmotnostních, ještě výhodněji od 0,1 do 2% hmotnostních. Množství polyvinylpyrrolidonu, které je obsaženo v roztoku na praní, je s výhodou od 0,5 ppm do 250 ppm, s výhodou od 2,5 ppm

do 150 ppm, výhodněji od 5 ppm do 100 ppm.

d) Polyvinylloxazolidon

Prací prostředky zde také využívají polyvinylloxazolidonů jako polymerních inhibitorů přenosu barviva. Tyto polyvinylloxazolidony mají průměrnou molekulovou hmotnost od 2 500 do 400 000, výhodněji od 5 000 do 200 000, ještě výhodněji od 5 000 do 50 000 a nejvýhodněji od 5 000 do 15 000. Množství polyvinylloxazolidonů, které se přidává do pracích prostředků, je od 0,01 do 5% hmotnostních, s výhodou od 0,05 do 3% hmotnostních a výhodněji od 0,1 do 2% hmotnostních. Množství, které je obsaženo v pracím roztoku je typicky od 0,5 do 250 ppm, s výhodou od 2,5 do 150 ppm, výhodněji od 5 do 100 ppm.

e) Polyvinylimidazol

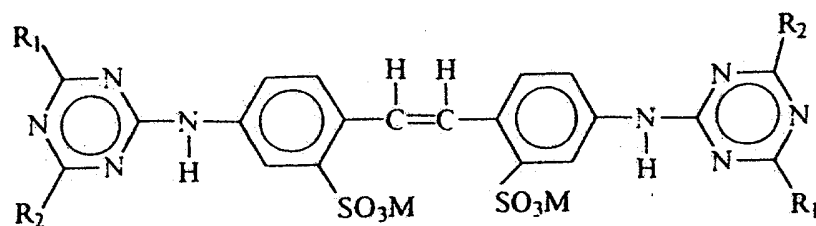
Prací prostředky zde také využívají polyvinylimidazolu jako polymerního inhibitoru přenosu barviva. Tyto polyimidazoly mají s výhodou průměrnou molekulovou hmotnost od 2 500 do 400 000, výhodněji od 5 000 do 50 000 a nejvýhodněji od 5 000 do 15 000.

Množství polyvinylimidazolu, které se přidá do pracích prostředků, je od 0,01 do 5% hmotnostních, s výhodou od 0,05 do 3% hmotnostních, výhodněji od 0,1 do 2% hmotnostních. Množství polyvinylimidazolu, které se dostane do pracího roztoku, je od 0,5 do 250 ppm, s výhodou od 2,5 do 150 ppm, výhodněji od 5 do 100 ppm.

Optické zjasňovače

Prací prostředky zde také volitelně obsahují od 0,005 do 5% hmotnostních určitého typu hydrofilních optických zjasňovačů, které také slouží jako inhibitory přenosu barviva. Jestliže se v prostředcích použijí, tyto prostředky obsahují od 0,01 do 1% hmotnostního takových optických zjasňovačů.

Hydrofilní optické zjasňovače, které se zde používají, mají strukturní vzorec:



kde R_1 se volí z anilino, N-2-bishydroxyethyl a NH-2-hydroxyethyl skupiny, R_2 se volí z N-2-bishydroxyethyl, N-2-hydroxyethyl-N-methylamino, morfilino, chlor a amino skupiny a M je kation, který tvoří sůl jako je kation sodný nebo draselný.

Je-li ve výše zmíněném vzorci R_1 anilino, R_2 N-2-bishydroxyethyl a M je kation jako je kation sodný, zjasňovač je pak disodná sůl kyseliny 4,4'-bis[(4-anilin-6-(N-2-bishydroxyethyl)-s-triazin-2-yl)amin]-2,2'-stilbensulfonové. Tato sypká látka je komerčně prodávána pod obchodním názvem Tinopal-UNPA-GX od Ciba-Geigy Corporation. V těchto pracích prostředcích se dává Tinopalu-UNPA-GX přednost jako hydrofilnímu optickému zjasňovači

Je-li ve výše uvedeném vzorci R_1 anilino, R_2 N-2-hydroxyethyl-N-2-methylamino a M je kation jako je kation sodný, zjasňovač je disodná sůl kyseliny 4,4'-bis[(4-anilin-6-(N-2-hydroxyethyl-N-methylamino)-s-triazin-2-yl)amin]-2,2'-stilbensulfonové. Tento sypký zjasňovač se komerčně prodává pod obchodním názvem Tinopal 5BM-GX od Ciba-Geigy Corporation.

Je-li ve výše uvedeném vzorci R_1 anilino, R_2 morfilino a M je kation sodný, zjasňovač je disodná sůl kyseliny 4,4'-bis[(4-anilin-6-morfilin-s-triazin-2-yl)-2,2'-stilbensulfonové. Tento sypký zjasňovač se komerčně prodává pod obchodním názvem Tinopal ASM-GX od Ciba-Geigy Corporation.

Kationaktivní látky na změkčování tkanin

Do prostředků podle tohoto vynálezu se také přidávají kationaktivní látky na změkčování tkanin. Tyto látky jsou přítomné jednak jako odlišné složky nebo jako už dříve popsané složky, hydrofobně aktivované hlínky. Vhodné kationaktivní

látky na změkčování tkanin zahrnují vodorozpustné terciární aminy nebo látky s dvěma dlouhými amidovými řetězci, které jsou popsány v GB-A-1 514 276 a EP-B-0 011 340.

Kationaktivní látky na změkčování tkanin jsou typicky přidávány v celkových hodnotách od 0,5 do 15% hmotnostních a běžně od 1 do 5% hmotnostních.

Jiné volitelné složky

Jinými volitelnými složkami v prostředcích z tohoto vynálezu jsou parfémy, barviva a plnicí soli, preferovanou plnicí solí je síran sodný.

Formování prostředků

Pevné prostředky podle tohoto vynálezu mají různé fyzikální formy včetně granulovaných a tabletovaných forem.

Granulované prostředky jsou hlavně tak zvané koncentrované prací prostředky o vysoké objemové hustotě, které jsou upravené pro přidávání do automatických praček dávkovacím zařízením, které je umístěno bubnu pračky spolu se znečištěným prádlem. Koncentrované granulované prací prostředky se dávkují do prací kapaliny dávkovacím zařízením a jsou více náchylné k problémům rozpouštění než prostředky, které jsou přidávány přes dávkovací zařízení pračky, protože v počátečních stadiích cyklu praní brání míchání v bezprostředním okolí produktu náklad textilií. To však může zajistit úspěch při vzniku vysokých přechodných koncentrací komponent. Vznik vysoké přechodné koncentrace organické peroxykyseliny může, jak bylo poznamenáno výše, vést k skvrnitému poškození barev textilií.

Střední velikost částic složek v granulovaných prostředcích podle tohoto vynálezu je taková, aby více než 5% částic nebylo větších než 1,7 mm v průměru a více než 5% částic nebylo menších než 0,15 mm v průměru.

Termín střední velikost částic, jak je zde definován, je vypočten ze síťové analýzy vzorku pro množství frakcí (typicky 5 frakcí) na sadě Tylerových sít. Takto získané hmotnosti frakcí jsou vyneseny v závislosti na velikosti ok sít. Střední velikost částic pak odpovídá velikosti ok skrz, které projde 50% hmotnosti vzorku.

Objemová hustota granulovaných pracích prostředků podle tohoto vynálezu je typicky nejméně 600 g/l, výhodněji od 650 g/l do 1200 g/l a nejvýhodněji je od 800 g/l do 1000 g/l. Objemová hustota se měří jednoduchým nálevkovým zařízením, které se skládá z konické nálevky, která je pevně umístěna na podložce a je opatřena klapkovým ventilem ve svém nejužším místě. Ventil dovoluže, aby se obsah vyprázdnil do osově symetrické cylindrické nádoby, která je umístěna pod nálevkou. Nálevka je 130 mm vysoká a má vnitřní průměry největší 130 mm a nejmenší 40 mm. Je umístěna tak, aby nejnižší část byla 140 mm nad horním povrchem podložky. Nádobka má celkovou výšku 90 mm, vnitřní výšku 87 mm a vnitřní průměr 84 mm. Její nominální objem je 500 ml.

Při měření se nálevka ručně naplní práškem, klapkový ventil se otevře a práškem se přeplní nádoba. Naplněná nádoba se odstaví z rámu a přebytek prášku se z nádoby odstraní zarovnáním horního konce nástrojem s rovným okrajem jako je např. nůž. Naplněná nádobka se pak zváží a získaná hodnota pro hmotnost se pak vynásobí dvěma a dostane se objemová hustota v g/l. Doporučuje se měření opakovat.

Prekursor částic typu hlinka/ organická peroxykyselina

S výhodou jsou prekursor organické peroxykyseliny nebo tableťovaná organická peroxykyselina a hlinková minerální sloučenina přítomny v kombinaci jako sypké složky, které s výhodou obsahují další složky, které napomáhají soudržnosti částic a optimalizují jejich stabilitu při skladování a charakteristiky schopnosti tečení. Zejména se dává přednost dodatečným složkám, které napomáhají dobré struktuře částic. Jedná se o pojiva, která například obsahují nějaké organické polymerní sloučeniny, které jsou výše popsány.

Sypké složky jsou v jakékoli vhodné formě jako jsou granule, vločky nebo nudličky, ale s výhodou jsou ve formě granulí. Samotné granule se aglomerují v misce nebo v bubnu in-line mísiči nebo se vyrábí sušením spreje, který se tvoří rozprašováním vodné suspenze složek v proudu horkého vzduchu, kde se odstraní většina vody.

Balení prostředků

Komerčně prodávané provedení bělících prostředků se balí do různých vhodných obalů, které zahrnují obaly vyrobené z papíru, lepenky, plastických materiálů a vhodných laminátů. Přednost se dává provedení obalu, jaké je popsáno v evropské přihlášce č. 93970141.4.

Zkratky použité v příkladech provedení

V pracích prostředcích mají zkratky složek následující významy:

XYAS	:	C_{1x-1y} alkylsulfát sodný
25EY	:	hlavně C_{12-15} lineární primární alkohol kondensovaný s průměrně Y moly ethylenoxidu
XYEZ	:	hlavně C_{1x-1y} lineární primární alkohol kondensovaný s průměrně Z moly ethylenoxidu
XYEXS	:	hlavně C_{1x-1y} alkylsulfát sodný kondensovaný s průměrně Z moly ethylenoxidu na mol.
TFAA	:	C_{16-18} alkyl N-glukamid
Silikát	:	amorfní křemičitan sodný (poměr $SiO_2:Na_2O = 2,0$)
NaSKS-6	:	krystalický vrstvený křemičitan vzorce β - $Na_2Si_2O_5$
Uhličitan	:	bezvodý uhličitan sodný
MA/AA	:	kopolymer 1:4 kyseliny maleinové/akrylové, průměrná molekulová hmotnost 70 000
Zeolit A	:	hydratovaný hlinitokřemičitan sodný vzorce $Na_{12}(AlO_2SiO_2)_{12.27} \cdot H_2O$, který má primární velikost částic v rozmezí od 1 do 10 mikrometrů

- Citrát : dihydrát citrátu trisodného
- Peruhličitan : bělidlo z bezvodého peruhličitanu sodného potaženého potahem z křemičitanu sodného (poměr $\text{Si}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O} = 2,1$) v hmotnostním poměru peruhličitan : křemičitanu sodnému 39:1
- TAED částice : částice tetraacetaethyldiaminu, které vznikají aglomerací TAED kopolymerem 14 kyseliny maleinové/akrylové, který má průměrnou molekulovou hmotnost 70 000 v hmotnostním poměru TAED:kopolymer 85:10. Následně se tyto aglomeráty potahují tímto kopolymerem v hmotnostním poměru aglomerát:potahu 95:5
- Proteáza : proteolytický enzym, který se prodává pod obchodním názvem Savinase od Novo Industries A/S s aktivitou 13 KNPu/g
- Amyláza : amylolytický enzym, který se prodává pod obchodním názvem Termamyl 60T od Novo Industries A/S s aktivitou 1000 CEVU/g
- Lipáza : lipolytický enzym prodáváný pod obchodním názvem Lipolase od Novo Industries A/S s aktivitou 165 KLU/g
- CMC : sodná sůl karboxymethylcelulosy
- HEDP : 1,1-hydroxyethandifosfonová kyselina
- EDDS : ethyldiamin-N,N'-dijantarová kyselina, [S,S] isomer, ve formě sodné soli
- DETPMP : ethylentriamin penta(methylenfosfonová kyselina)
- PVNO : poly(4-vinylpyridin)-N-oxidový kopolymer vinylimidazolu a vinylpyrrolidonu, který má průměrnou molekulovou hmotnost 10 000

Hlinka : montmorilonit vápenatý

Granulovaná látka potlačující pěnovost :

12% silikon/oxid křemičitý, 18% stearylalkohol,
70% škrob v granulované formě

Příklad 1:

TAED/ hlínka částice 1

Aglomerát následující formulace byl vyroben v Eirichově mísiči model RV02 (obchodní název)

	%hmotnostní
TAED	85
hlínka**	5
MA/AA*	10
	100

* Sokolan 45 (obchodní název) od BASF

** Bentonit (") od Colin Stewart Minchem Ltd

TAED a hlínka se umístily do Eirichova mísiče a předem se zamíchaly. Teplota prášku byla 25°C. Pak se do mísiče přidával během 30 sekund a za míchání Eirichových lopatek a otáčení nádoby vodný roztok MA/AA pojiva, který měl teplotu 60°C. Výsledná hmota se pak dále míchala 30 sekund. Míchání bylo zastaveno a aglomerovaný produkt byl vyjmut z Eirichova mísiče a dále sušen v sušárně s fluidním ložem až do obsahu vlhkosti 2%. Produkt byl prosát a materiál, který byl větší než 1180 mikrometrů a menší než 250 mikrometrů byl odstraněn.

TAED/hlínka částice 2

Výše zmíněný postup byl opakován s tím rozdílem, že hlínka byla nahrazena kyselou hlínkou Tonsil P (obchodní název), který prodává Sud Chemie AG), ve stejném množství.

TAED/hlínka částice 3

Aglomerát, který má následující složení, byl vyroben Eirichově mísiči model RV02 (obchodní název)

	% hmotnostní
TAED	80
hlinka**	5
MA/AA*	10
	95

* Sokolan 45 od BASF

** Bentonit od Colin Stewart Minchem Ltd

Bentonit a hlinka byly umístěny do Eirichova mísiče a předem zamíchány. Teplota prášku byla 25°C. Roztavené pojivo, které mělo teplotu 60°C, se pak během 30 sekund a za míchání Eirichovými lopatkami a otáčení nádoby přidávalo do práškové směsi. Výsledná hmota se pak míchala dalších 30 sekund. Míchání bylo zastaveno a aglomerovaný produkt byl vyjmut z Eirichova mísiče a dále byl sušen v sušárně s fluidním ložem. Produkt byl pak prosát a materiál, který byl větší než 1180 mikrometrů a menší než 250 mikrometrů, byl odstraněn. Výsledný aglomerát byl pak potažen MA/AA v hodnotě potah : aglomerátu 5:95.

Následující granulované prací prostředky A, B, C, D a E pro praní prádla o objemové hustotě 750g/l byly připraveny a udávaná čísla jsou hmotnostní části, A a B jsou srovnávací prostředky a C a E jsou prostředky připravené ve shodě s prostředky, které se používají do "granulette" dávkovacího zařízení pro způsoby praní prádla z tohoto vynálezu:

	A	B	C	D	E
45AS/25AS (3:1)	9,1	9,1	9,1	9,1	9,1
35AE3S	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
24E5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
TFAA	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Zeolite A	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2

Na SKS-6/kyse-

lina citronová (79:21)	10,6	10,6	10,6	10,6	10,6
Uhličitan	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6
TAED částice	5	6,67	-	-	-
TAED/hlinka částice 1	-	-	6,67	-	-
TAED/hlinka částice 2	-	-	-	6,67	-
TAED/hlinka částice 3	-	-	-	-	6,67
Peruhličitan	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5
DETPMP	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Proteáza	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55
Lipáza	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Celulosa	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28
Amyláza	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27
Polykarboxylát	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1
CMC	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
PVNO	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Granulovaná látka potlačující pěnovost	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

minoritní látky/příměsy do 100%

Srovnávací testování účinku

Testovací protokol 1 - testování skvrnitého odbarvení

Formulace A až E byly testovány v plném rozsahu testem v pračce. Byla použita automatická pračka 12 Miele (Model WM W698), která byla nastavena na krátký cyklus praní při 40°C pro každou formulaci. Byla použita voda o tvrdosti 12° Clarkovy tvrdosti (= 1,8 mmol Ca²⁺/litr). Textilní vzorky, které byly očíslovány, byly umístěny do pračky po párech. Textilní vzorky byly vyrobeny z kusů oděvů, které byly získané z obchodů na High Street. Podrobněji dále:

Číslo vzorku	Typ oděvu	Barva	Typ textilie
1 a 4	vlněná vesta	námořní modř	50/50% vlna/akryl
2 a 3	pánská košile	tmavě zelená	100% bavlna
5 a 8	tričko	černá	100% bavlna
6 a 7	pánské tričko	černá	10/90% bavlna/polyester
9 a 12	tričko	černá	100% bavlna
10 a 11	jeans košile	modrá	100% bavlna
13 a 16	tričko		50/50% bavlna/polyester
	s dlouhým rukávem	černá	
14 a 15	jeans	černá	100% bavlna
17 a 20	pánské kalhoty	černá	65/35% polyester/viskosa
18 a 19	pánská košile	zelená	100% bavlna
21 a 24	pánská košile	tmavě zelená	100% bavlna
22 a 23	leginy	černá	97/3% bavlna/lykra

Každá pračka byla naplněna balastním prádlem o hmotnosti 1,9 kg (4 lbs) v pořadí následujících materiálů: textilní vzorek, 100g formulace dávkované z "granulette" dávkovacího zařízení typu, který je popsán v EP-A-343,070 a běžně se získává pod obchodním názvem Ariel Ultra granulovaný detergent na praní

a prodává ho The Procter and Gamble Company a druhý textilní vzorek byl umístěn navrch. Vzorky velikosti 30x30 cm byly sbaleny dohromady pro případ zachycení dávkovacího zařízení během prvních stadií rozpouštění/disperse pracího prostředku. Na konci cyklu byly vzorky vyjmuty a sušeny na vzduchu.

U vzorků bylo vizuálně hodnoceno odbarvení textilií za použití stupnice, ve které byly tři barevné vzorky o různých stupních poškození použity jako standardy ke stanovení 6 bodové stupnice, v níž 0 odpovídá "žádnému obarvení" a 5 odpovídá "extrémnímu odbarvení". Tři standardy byly použity k definování prostředních bodů mezi různými popisy odbarvení viz

0	žádné odbarvení
1	velmi slabé odbarvení
2	slabé odbarvení
3	jasně znatelné odbarvení
4	velmi odbarveno
5	extrémní odbarvení

Vzorky hodnotili dva odborníci a jejich výsledky byly průměrovány.

Srovnávací test - skvrnité odbarvení

Za použití výše uvedeného testovacího protokolu bylo srovnáváno výsledné poškození barev po použití formulací A až E. Byly získány následující výsledky:

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

Jak je vidět prostředky C až E podle vynálezu vykazují

znatelně menší odbarvení textilií než prostředky A a B.

Testovací protokol 2 - odstranění skvrn

Tři bílá bavlněná prostěradla byla předeprána v silném detergentu bez nebiologických bělidel. Na jedno prostěradlo byly nanесeny skvrny od čaje, na druhé skvrny od vína a na třetí skvrny od kávy. Z každého prostěradla bylo vyrobeno šest testovacích vzorků o velikosti 6 x 6 cm.

Sady textilních vzorků byly testovány v jednom cyklu praní v automatické pračce. U vzorků bylo hodnoceno odstranění skvrn od čaje, kávy a vína za použití dobře prokazatelné světlocitlivé metody měření.

Podrobněji, byla použita automatická pračka Miele 756 WM, zvolen byl krátký cyklus při 40°C. Byla použita voda o tvrdosti 12° Clarkovy tvrdosti (= 1,8 mmol Ca²⁺/litr). Použito bylo 100g detergentu, který se dávkoval z "granulette" dávkovacího zařízení. Jeden vzorek každého typu textilií se pral mezi balastním nákladem 1,9 kg (4 lbs) slabě znečištěných prostěradel.

Odstranění skvrn bylo hodnoceno LAB měřeními za použití X-rite (obchodní název) barevného spektrofotometru. Jako referenční vzorek bylo použito neposkvrněné prostěradlo. Index odstranění skvrn dR byl vypočten jako následující:

$$dR = (L_{\text{praného}} - L_{\text{nepraného}}) / (L_{\text{nepraného}} - L_{\text{referenčního}}) \times 100$$

Srovnávací test - odstranění skvrn

Výše zmíněný testovací protokol 2 byl použit při srovnávání účinnosti prostředků B a C v odstraňování rozdílného typu skvrn. Byly získány následující výsledky:

dR%	B	C
čaj	78	76
víno	82	83
káva	75	74

Odstranění skvrn u prostředků B a C bylo srovnatelné.

Příklad 2

Granulované prostředky A až E z příkladu 1 byly lisovány do formy tablet o velikosti 2 x 2 x 2 cm.

Průmyslová využitelnost

Bělící prostředky na praní prádla z tohoto vynálezu a popsany způsob jejich dávkování přímo do bubnu pračky dovolují lepší odstranění bělitelných skvrn a snižují poškození barev textilií.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob praní prádla v pračkách v domácnosti a v průmyslu, v y z n a č u j í c í s e t í m, že je poskytnut prostředek pro dávkování účinného množství pevného pracího prostředku obsahujícího bělicí prostředek typu peroxykyseliny přímo do bubnu pračky, přičemž tento prostředek pro dávkování umožňuje uvolňování tohoto pracího prostředku do prací kapaliny a kde bělicí prostředek typu peroxykyseliny obsahuje

(a) bělicí systém, který je schopný poskytnout bělidlo typu organické peroxykyseliny do pracího roztoku a kde se tento bělicí systém volí z

(i) zdroje peroxidu vodíku v kombinaci s prekursorem organické peroxykyseliny

(ii) tabletované organické peroxykyseliny

a jejich směsí

(b) ne-trojrozměrnou fylosilikátovou minerální sloučeninu kde prekursor organické peroxykyseliny nebo tabletovaná peroxykyselina a ne-trojrozměrná fylosilikátová minerální sloučenina jsou v tomto prostředku v těsné fyzikální blízkosti.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že prekursor organické peroxykyseliny nebo tabletovaná organická peroxykyselina a ne-trojrozměrná fylosilikátová minerální sloučenina jsou v tomto prostředku v dobře promíchané směsi.

3. Způsob podle jakéhokoli z nároků 1 až 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že hmotnostní poměr ne-trojrozměrné fylosilikátové minerální sloučeniny k prekursoru organické peroxykyseliny nebo tabletové organické peroxykyselině je od 1:6 do 1:99.

4. Způsob podle jakéhokoli z nároků 1 až 3 v y z n a č u j í c í s e t í m, že bělicí prostředek typu peroxykyseliny je v sypké formě a prekursor organické peroxykyseliny nebo tabletovaná organická peroxykyselina a ne-trojrozměrná fylosilikátová minerální sloučenina jsou přítomny v téže sypké složce.

5. Způsob podle nároku 4 v y z n a č u j í c í s e t í m, že prací prostředek je v granulované formě a má objemovou hustotu nejméně 600g/litr.

6. Způsob podle jakéhokoli z nároků 1 až 5 v y z n a č u j í c í s e t í m, že způsob dávkování je dávkovacím zařízením naplněným pevným pracím prostředkem a toto dávkovací zařízení je umístěno do bubnu pračky před začátkem praní.

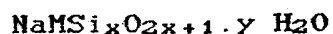
7. Způsob podle jakéhokoli z nároků 1 až 3 v y z n a č u j í c í s e t í m, že způsob dávkování je dávkování formou pevného pracího prostředku jako jsou tablety a umístění těchto tablet do bubnu pračky před začátkem praní.

8. Prací prostředek podle jakéhokoli z nároků 1 až 7 v y z n a č u j í c í s e t í m, že ne-trojměrná fylosilikátová minerální sloučenina je hlínka.

9. Způsob podle nároku 8 v y z n a č u j í c í s e t í m, že tato hlínka je smektitová hlínka.

10. Způsob podle jakéhokoli z nároků 1 až 7 v y z n a č u j í c í s e t í m, že ne-trojměrná fylosilikátová sloučenina je krystalický vrstvený křemičitan.

11. Způsob podle nároku 10 v y z n a č u j í c í s e t í m, že krystalický vrstvený křemičitan má vzorec:



kde M je sodík nebo vodík, x je číslo od 1,9 do 4 a y je číslo od 0 do 20.

12. Způsob podle jakéhokoli z nároků 1 až 11 v y z n a č u j í c í s e t í m, že zdroj peroxidu vodíku je anorganická perhydrátová sůl.

13. Způsob podle nároku 12 v y z n a č u j í c í s e t í m, že anorganická perhydrátová sůl je peruhličitan alkalického kovu.

14. Způsob podle jakéhokoli z nároků 1 až 13

v y z n a ě u j í c í s e t í m, že prekursor organické peroxykyseliny je přítomen v hodnotě větší než 3% hmotnostní pracovního prostředku.

15. Způsob podle jakéhokoli z nároků 1 až 14 v y z n a ě u j í c í s e t í m, že prekursor organické peroxykyseliny poskytuje perhydrolýzou kyselinu peroctovou.

16. Způsob podle nároku 15 v y z n a ě u j í c í s e t í m, že prekursor organické peroxykyseliny je tetraacetylethylendiamin.

17. Způsob podle jakéhokoli z nároků 1 až 14 v y z n a ě u j í c í s e t í m, že prekursor organické peroxykyseliny dává perhydrolýzou organickou peroxokyselinu, která je

- (i) kyselina perbenzoová nebo její nekationaktivně substituovaný derivát nebo
- (ii) kationaktivní peroxykyselina.