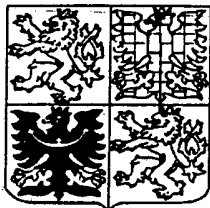


ČESKÁ  
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA  
VYNÁLEZU

(12)

(21) 47-96

(13) A3

6(51)

C 11 D 3/37

C 08 G 63/688

(22) 10.02.94

(32) 08.07.93, 17.09.93

(31) 93/088704, 93/123618

(33) US, US

(40) 15.05.96

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

(72) Gosselink Eugene Paul, Cincinnati, OH, US;  
Pan Robert Ya-Lin, Cincinnati, OH, US;  
Hall Robin Gibson, Newcastle-on-Tyne, GB;

(54) Prací detergentní prostředek

(57) Prací detergentní prostředek obsahující aniontové ethoxylo-  
vané nebo propoxylované hydroxyethan nebo propan sulfo-  
nátové estery  $\text{NaO}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$  se  
zakončovacími jednotkami vhodnými jako činidla uvolňují-  
cí špínu. Estery dále obsahují tereftalátové jednotky, oxy-  
1,2-alkylenoxyjednotky, s výhodou oxyethylenoxyjednotky  
a sulfoisofthalátové jednotky.

Prací detergentní prostředek

Oblast techniky

PRÍL. PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ	URAD	č.j.
	05. II. 96	108582
	DOŠLO	

Vynález se týká pracích detergentních prostředků obsahujících aniontové esterové sloučeniny užitečné jako přísady uvolňující špínu.

#### Dosavadní stav techniky

Ze stavu techniky jsou známa velmi rozmanitá činidla uvolňující špínu používaná v domácích procesech ošetřování textilií, jako je například praní prádla a sušení oděvů v horkovzdušných sušárnách. Různá činidla uvolňující špínu se stala obchodně dostupnými a běžně se jich používá v detergentních prostředcích a ve zvláčňovacích/antistatických prostředcích a směsích. Taková činidla uvolňující špínu sestávají z hlavního řetězce ("backbone") tvořeného oligomerním esterem a z jedné nebo několika zakončovacích ("end capping") jednotek.

Ačkoli z literatury jsou známa neiontová činidla uvolňující špínu, většina obchodně významných činidel uvolňující špínu je aniontová. Taková aniontová činidla uvolňující špínu obsahují zpravidla oligoesterový hlavní řetězec, který může sám případně obsahovat různé aniontové substituenty a je obvykle zakončen jednou nebo několika zakončovacími jednotkami, jež jsou rovněž aniontové. Známou a významnou třídou činidel uvolňujících špínu, používanou v pracích prostředcích a ve zvláčňovacích prostředcích, tvoří například různé oxyalkylen/tereftalát/sulfoizoftaloylové oligomery zakončené sulfoaroylovými substituenty.

Dostí pravděpodobně jako v případě pracích prostředků a textilních zvláčňovadel jsou z konzumních pracích produktů obtížnější z hlediska začlenění činidel uvolňujících špínu prací detergentní prostředky, obzvláště granulované detergenty. Požadavky na snášitelnost činidel uvolňujících špínu, zejména s alkalickým aniontovým detergentním prostředím běžným v případě takových de-

tergentů, představují podstatnou technickou výzvu.

Kromě toho, na rozdíl od prostředí ke zvláčňování textilií, kde se používala určitá činidla uvolňující špínu, bývají činidla uvolňující špínu v konzumních pracích prostředcích obvykle vystavena různým detergentním složkám, jako jsou například aniontová povrchově aktivní činidla a alkalické buildery. Takové chemikálie mohou snižovat účinnost činidel uvolňujících špínu, například tím, že zabraňují jejich ukládání na textilie. Naopak mohou činidla uvolňující špínu snižovat práci výhody detergentních složek. Při způsobu dokonalého vyprání ("thru-the-wash") je zvláště důležité, aby žádná složka formulace, včetně činidla uvolňujícího špínu, nepodporovala redepozici špíny suspendované v prací lázni; to by zhoršovalo vzhled vypraných textilií.

Další zábranou v používání činidel uvolňujících špínu v detergentních prostředcích je zvýšení ceny související s produktem. Výroba činidel uvolňujících špínu, majících sulfaroylové zakončovací jednotky, je nákladná vzhledem k cenám sulfaroylových surovin. Je tudíž podstatnou snahou výrobců činidel aniontového esterového typu uvolňujících špínu nalézt levnější typ aniontové zakončovací jednotky. Je také významné, obzvláště u detergentních prostředků, aby aniontové zakončovací jednotky byly kompatibilní se sulfoisofthaloylovými hlavní řetězcovými jednotkami. Použití sulfoisofthalátu v hlavní řetězci stabilizuje ester a brání tomu, aby se žádoucí amorfní forma oligomeru převedla na méně rozpustnou krystalickou formu v průběhu skladování a používání.

Nyní se překvapením zjistilo, že činidel uvolňujících špínu, sestávajících z ethoxylovaných nebo propoxylovaných hydroxyethanpropan sulfonátových zakončovacích jednotek, sulfoisofthaloylových jednotek, oxyethylenoxyjednotek a/nebo oxypropylenoxyjednotek a případně poly(oxyethylen)oxyjednotek, může být použito jako efektivních a účinných činidel uvolňujících špínu v detergentních prostředcích, obzvláště granulovaných detergentech. Dále představuje zakončovací jednotka méně nákladnou náhradu za sulfoaroylové zakončovací jednotky, používané v současné době v činidlech uvolňujících špínu a je kompatibilní se sulfoisofthaloylovými jednot-

kami v hlavním řetězci.

Úkolem vynálezu je poskytnout nová, levnější činidla uvolňující špínu, kterých lze použít jako účinných a s produktem kompatibilních činidel uvolňujících špínu ve spotřebních výrobcích jakými jsou granulované detergentní prostředky. Vynález řeší tento úkol.

V americkém patentovém spise číslo 4 721580, Gosselink z 26. ledna 1988 se popisují oligomerní estery uvolňující špínu a jejich směsi se zakončovacími jednotkami obecného vzorce  $\text{NaO}_3\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ , avšak s odlišnými hlavní řetězecovými esterovými jednotkami než podle tohoto vynálezu. Viz též americký patentový spis číslo 4 968451, Scheibel a kol.

V americkém patentovém spise číslo 4 764289, Trinh z 16. srpna 1988 se popisují prostředky pro úpravu textilií přidávané do sušárny, používající aniontových polymerních činidel uvolňujících špínu. Viz též americký patentový spis číslo 4 818569.

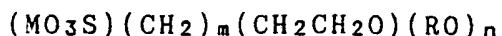
V americkém patentovém spise číslo 4 877896, Maldonado a kol. z 31. října 1989 se popisují estery se zakončovací jednotkou vhodné jako činidla uvolňující špínu v detergentních prostředcích a v prostředcích pro úpravu textilií obsahující tereftalátové estery.

Typy způsobu přípravy a analýzy, vhodných podle vynálezu, jsou popsány v knize Odian: Principles of Polymerization, Wiley, NY, 1981. Kapitola 2.8 této knihy s názvem "Process Conditions", str. 102 až 105 je zaměřena na syntésu poly(ethyltereftalátu).

#### Podstata vynálezu

Prací detergentní prostředek spočívá podle vynálezu v tom, že obsahuje hmotnostně nejméně 0,1 % ve vodě rozpustného, nebo vodou dispergovatelného oligomerního činidla uvolňujícího špínu, obsahujícího nejméně hmotnostně 10 % v podstatě lineárního esteru se zakončovací jednotkou o molekulové hmotnosti 500 až 8000, přičemž tento ester obsahuje na molární bázi:

(i) 1 až 2 mol zakončovacích jednotek obecného vzorce



kde znamená

M solitvorný kationt,

R ethylenovou a/nebo propylenovou skupinu,

m 0 nebo 1 a

n 0 až 4;

(ii) 0,5 až 66 mol jednotek volených ze souboru zahrnujícího

a) oxyethylenoxyjednotky,

b) oxy-1,2-propylenoxyjednotky a

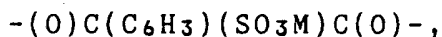
c) směsi jednotek a) a b);

(iii) 0 až 50 mol di(oxyethylen)oxyjednotek,

(iv) 0 až 50 mol poly(oxyethylen)oxyjednotek se stupněm polymerace nejméně 3,

(v) 1,5 až 40 mol tereftaloylových jednotek a

(vi) 0,05 až 26 mol sulfoisofthaloylových jednotek obecného vzorce



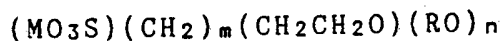
kde znamená M solitvorný kationt,

za podmínky, že souhrn jednotek ii), iii) a iv) je 0,5 až 66 mol, souhrn jednotek iii) a iv) není větší než 75 % celkových jednotek ii), iii) a iv) a hmotnostní procento iii) a iv) není větší než 50 % celkové hmotnosti oligomerního esteru.

Vynález se tedy týká pracích detergentních prostředků, obsahujících oligomerní, v podstatě lineární estery se zakončovací jednotkou, přičemž tyto estery obsahují oxyethylenoxy jednotky, tereftaloylové jednotky a sulfoisofthalátové jednotky. Výhodné estery přídavně obsahují oxy-1,2-propylenoxyjednotky. Estery případně dále obsahují poly(oxyethylen)oxyjednotky (se stupněm polymerace nejméně 2). (Směsi takových esterů například s vedlejšími reakčními produkty si uchovávají svou použitelnost jako činidla uvolňující špínu pro textiliie, obsahují-li hmotnostně nejméně 10 % uvedených lineárních esterů se zakončovacími jednotkami.) Estery podle vynálezu mají poměrně nízkou molekulovou hmotnost (to je obecně pod rozmezím vláknotvorných polyesterů), zpravidla přibližně 500 až přibližně 8 000.

Nejšířeji pojato, zahrnují činidla uvolňující špínu podle vynálezu hlavní řetězec oligomerického esteru, který má na jednom konci, případně na obou koncích podstatné zakončovací jednotky.

Podstatnými zakončovacími jednotkami jsou aniontové hydrofily, odvozené od ethoxylovaných nebo propoxylovaných hydroxyethan nebo propan sulfonátových skupin a připojené k esterům esterovou vazbou. Výhodné zakončovací jednotky mají obecný vzorec



kde znamená

M solitvorný kationt,

R ethylenovou a/nebo propylenovou skupinu,

m 0 nebo 1 a

n 0 až 4;

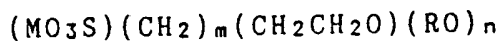
V hlavním řetězci oligoesterů podle vynálezu jsou také podstatné některé mononábojové hydrofobní aryldikarbonylové jednotky. S výhodou jsou to výlučně tereftaloylové jednotky. Jiné hydrofobní aryldikarbonylové jednotky bez náboje, jako například isoftaloylové jednotky, mohou být popřípadě též obsaženy za podmínky, že významně nesnižují schopnost esterů (zejména polyesterové substance) uvolňovat špínu.

Přídavně jsou do hlavního řetězce esterů začleněny také podstatné hydrofilní jednotky. Může se použít například aniontových hydrofilních jednotek schopných vytvářet dvě esterové vazby. Vhodnými aniontovými hydrofilními jednotkami tohoto specifického typu jsou sulfonované dikarbonylové jednotky, jako sulfoisoftaloylové jednotky vzorce  $-(\text{O})\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3)(\text{SO}_3\text{M})\text{C}(\text{O})-$ , kde znamená M solitvorný kationt, jako iont alkalického kovu nebo tetraalkylamoniový iont.

Obecně mají-li se modifikovat esterové jednotky, je výhodnější použít přídavných hydrofilních jednotek než přídavných hydrofobních jednotek bez náboje.

Estery podle vynálezu tedy obsahují:

(i) 1 až 2 mol zakončovacích jednotek obecného vzorce



kde znamená

M solitvorný kationt například sodný nebo tetraalkylamoniový,  
R ethylenovou a/nebo propylenovou skupinu,  
m 0 nebo 1 a  
n 0 až 4;

(ii) 0,5 až 66 mol jednotek volených ze souboru zahrnujícího

- a) oxyethylenoxyjedinoty,
- b) oxy-1,2-propylenoxyjedinoty a
- c) směsi jednotek a) a b);

(iii) 0 až 50 mol di(oxyethylen)oxyjedinotek,

(iv) 0 až 50 mol poly(oxyethylen)oxyjedinotek se stupněm polymerace nejméně 3,

(v) 1,5 až 40 mol tereftaloylových jednotek a

(vi) 0,05 až 26 mol sulfoisofthaloylových jednotek obecného vzorce  
 $-(O)C(C_6H_3)(SO_3M)C(O)-$ ,

kde znamená M solitvorný kationt například iont alkalického kovu nebo tetraalkylamoniový kationt,

za podmínky, že souhrn jednotek ii), iii) a iv) je 0,5 až 66 mol, souhrn jednotek iii) a iv) není větší než 75 % celkových jednotek ii), iii) a iv) a hmotnostní procento iii) a iv) není větší než 50 % celkové hmotnosti oligomerního esteru.

Výhodnými zakončovacími jednotkami použitých esterů jsou 2-(2-hydroxyethoxy)ethansulfonát sodný, 2-[2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy]ethansulfonát nebo 3-[2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy]propansulfonát sodný, jako podle odstavce i). Výhodné estery se zakončovacími jednotkami jsou podle vynálezu ve tvaru s dvojitou zakončovací jednotkou, obsahující přibližně 2 mol zakončovacích jednotek na mol esteru.

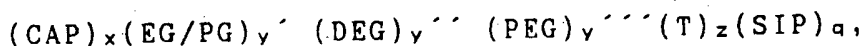
Esterový "hlavní řetězec" činidla uvolňujícího špínu podle definice je tvořen jednotkami lišícími se od zakončovacích jednotek; všechny jednotky, začleněné do těchto esterů, jsou navzájem propojeny esterovými vazbami. Tudíž podle jednoho jednoduchého provedení sestává "hlavní řetězec" esteru z pouze tereftaloylových jednotek, oxyethylenoxyjedinotek a 5-sulfoisofthaloylových jednotek. Podle jiných výhodných provedení se zabudovanými oxy-1,2-propylenoxyjedinotkami, sestává "hlavní řetězec" esteru z te-

reftaloylových jednotek, 5-sulfoisofthaloylových jednotek, oxyethylenoxyjednotek a oxy-1,2-propylenoxyjednotek; molový poměr posledních dvou typů jednotek je přibližně 0,5 :1 až přibližně 10:1.

Podle jiných výhodných provedení sestává "hlavní řetězec" esteru z tereftaloylových jednotek, z 5-sulfoisofthaloylových jednotek, z oxyethylenoxyjednotek, z oxy-1,2-propylenoxyjednotek a z di(oxyethylen)oxyjednotek.

Podle ještě jiných výhodných provedení sestává "hlavní řetězec" esteru z tereftaloylových jednotek, z 5-sulfoisofthaloylových jednotek, z oxyethylenoxyjednotek, z oxy-1,2-propylenoxyjednotek, z di(oxyethylen)oxyjednotek a z poly(oxyethylen)oxyjednotek. Poly(oxyethylen)oxyjednotky, jež napomáhají rychlosti rozpouštění esteru a snižují viskozitu taveniny, sestávají zpravidla molově z 0 až 75 %, vztaženo na všechny oxyalkylenoxyjednotky na ester v závislosti na stupni polymerace poly(oxyethylen)oxy jednotky a na délce hlavní řetězce esteru.

Činidla uvolňující špínu podle vynálezu objasňuje dobře jedno činidlo obsahující hmotnostně z přibližně 25% až 100% esteru empirického vzorce



kde znamená (CAP) formu sodné soli uvedených zakončovacích jednotek i); (EG/PG) uvedené oxyethyleoxy a oxy-1,2-propylenoxy jednotky ii); (DEG) uvedené di(oxyethylen)oxyjednotky iii); (PEG) uvedené poly(oxyethylen)oxyjednotky iv); (T) uvedené tereftaloylové jednotky v); (SIP) formu sodné soli uvedených 5-sulfoisofthaloylových jednotek vi); x přibližně 1 až 2; y' přibližně 0,5 až přibližně 66; y'' 0 až přibližně 50; y''' 0 až přibližně 50; y'+y''' přibližně 0,5 až přibližně 66; z přibližně 1,5 až přibližně 40; a q přibližně 0,05 až přibližně 26; přičemž x, y', y'', y''', z a q znamenají průměrný počet mol odpovídajících jednotek na mol uvedeného esteru. Výtečnými činidly uvolňujícími špínu jsou činidla, kde hmotnostně nejméně 50% uvedeného esteru má molekulovou hmotnost přibližně 500 až přibližně 5 000.

V činidlech uvolňujících špínu podle vynálezu je výhodněji molový poměr oxyethyloxy:oxy-1,2-propylenoxy jednotek přibližně

0,5:1 až přibližně 10:1; x je přibližně 2, y' je přibližně 2 až přibližně 27, z je přibližně 2 až přibližně 20 a q je přibližně 0,4 až přibližně 8. V nejvýhodnějších činidlech uvolňujících špínu znamená x přibližně 2, y' přibližně 5, z přibližně 5 a q přibližně 1.

Vynález zahrnuje granulované detergentní prostředky obsahující uvedená činidla uvolňující špínu a nejméně hmotnostně přibližně 1 %, výhodně přibližně 1 % až přibližně 99,9 % a nejvýhodněji přibližně 5 % až přibližně 80 % detergentních povrchově aktivních činidel. Detergentní prostředek může případně obsahovat detergentní buildery a jiné běžné složky detergentů. Činidla uvolňující špínu tvoří zpravidla hmotnostně nejméně přibližně 0,1 %, s výhodou přibližně 0,1 až přibližně 10 % a nejvýhodněji přibližně 0,2 až přibližně 3,0 % granulovaného detergentu.

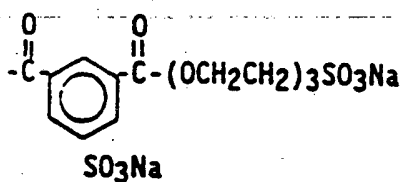
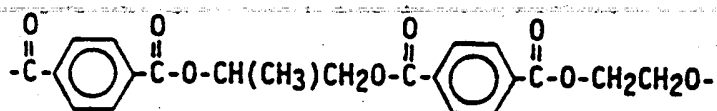
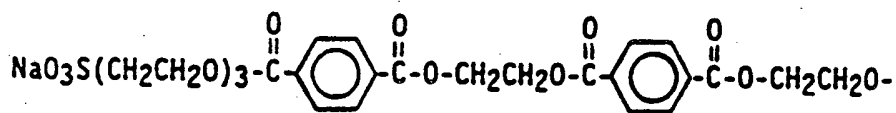
Vynález se také týká způsobů praní textilií za současné úpravy k uvolňování špíny. Výhodným způsobem praní je uvedení textilií do styku s vodným pracím roztokem obsahujícím činidlo uvolňující špínu v detergentním prostředku na dobu přibližně 5 minut až přibližně 1 hodinu. Textilie se pak mohou vymáchat ve vodě a usušit na šňůře nebo v bubnu.

Pokud není uvedeno jinak, jsou uváděné všechny proporce na hmotnostní bázi. Všechny citované dokumenty jsou míněny jako odkazy.

#### Podrobný popis vynálezu

Vynález se týká nových granulovaných pracích detergentních prostředků obsahujících činidla uvolňující špínu. Podstatnou součástí prostředků je zvláštní druh esteru vyznačujícího se určitými podstatnými zakončovacími jednotkami a jinými podstatnými jednotkami ve zvláštních poměrech a mající dále popsané strukturní uspořádání.

Následující struktura je ilustrativní a nikterak neomezuje výhodnou strukurou esterových molekul podle vynálezu:



Estery je zde možno charakterizovat jednoduše jako oligomery sestávající v podstatě z lineárního esterového hlavní řetězce a ze zakončovacích jednotek, jež jsou ethoxylovanými nebo propoxylovanými hydroxyethan a propan sulfonátovými monomery, obzvláště 2-(2-hydroxyethoxy)ethansulfonátu nebo ethoxylovaného 3-hydroxypropansulfonátu, obzvláště 3-[2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy]propansulfonátu. Výsledkem správného výběru strukturních jednotek, jež tvoří esterový hlavní řetězec, a použití dostatečného množství sulfonovaných zakončovacích jednotek jsou žádané vlastnosti uvolňující špínu těchto produktů.

#### Oligomerní estery

Je zřejmé, že činidla uvolňující špínu zde nejsou prýskyřičnými, makromolekulárními nebo vláknotvornými polyestery s vysokou molekulovou hmotností, nýbrž polyestery s poměrně malou molekulovou hmotností a zahrnují druhy vhodněji popisované jako oligomery než jako polymery. Jednotlivé esterové molekuly mohou zde mít, včetně zakončovacích jednotek, molekulovou hmotnost přibližně 500 až přibližně 8 000. Pro porovnání s glykoltereftalátovými vláknotvornými polyestery (jež mají zpravidla molekulovou hmotnost průměrně alespoň 15 000) je příslušná molekulová hmotnost přibližně 500 až přibližně 5 000, což je rozmezí platné pro molekuly výhodných esterů podle vynálezu, jež obsahují podstatné jednotky shora definované. Podle toho se činidla uvolňující špínu podle vynálezu označují jako "oligomerní estery" spíše než "polyestery", což je výraz běžně používaný k označení vysokých polymerů, jako jsou

vláknotvorné polyestery.

#### Molekulová geometrie

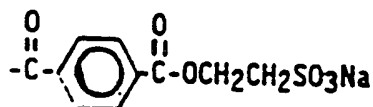
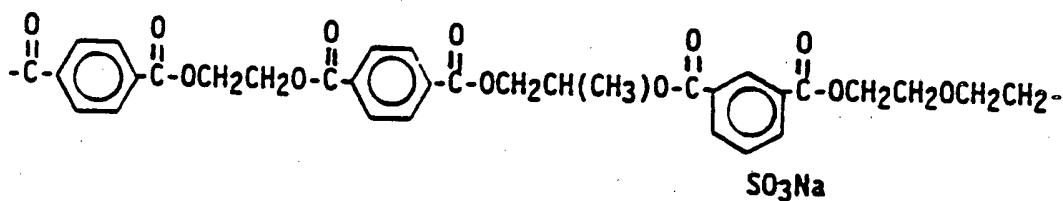
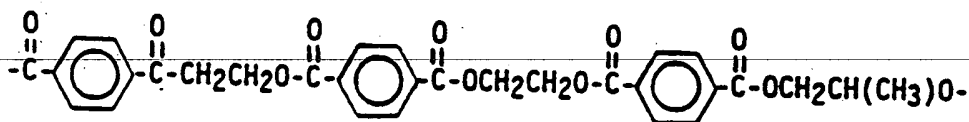
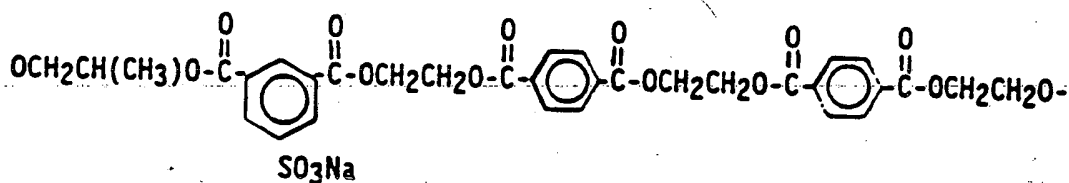
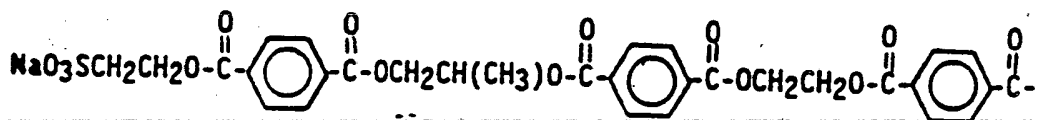
Estery podle vynálezu jsou všechny "v podstatě lineární" v tom smyslu, že nejsou významně rozvětvené nebo zesíťené vlivem začlenění do jejich struktur jednotek majících více než dvě místa vytvářející esterové vazby. (Na rozdíl od toho je typickým příkladem polyesterového rozvětvení nebo zesíťení typ vyloučený v definici esterů podle vynálezu, viz americký patentový spis číslo 4 554328 Sinker a kol. z 19. listopadu 1985). Pod účelu vynálezu nejsou dále podstatné cyklické estery, mohou však být přítomny v prostředcích podle vynálezu v nízkých koncentracích jako výsledek vedlejších reakcí v průběhu syntesy esterů. Cyklické estery s výhodou nepřesáhnou hmotnostně 2 % činidel uvolňujících špínu; nejvýhodněji se v činidlech vůbec nevyskytují.

Na rozdíl od uvedeného, zahrnuje však termín "v podstatě lineární" použitý pro estery podle vynálezu explicitně materiály, které obsahují vedlejší řetězce, jež jsou nereaktivní v reakcích vytvářejících estery nebo v transesterifikačních reakcích. Nesy-metricky substituovaným typem jsou tudíž oxy-1,2-propylenoxyjednotky; jejich methylové skupiny netvoří to, co se obvykle v technologii polymerů považuje za "větvení" (viz knihu Odian: Principles of Polymerization, Wiley, N.Y. 1981, str. 18 až 19, s níž se uvedené definice plně shodují) a jsou nereaktivní v reakcích vytvářejících estery. Případné jednotky v eterech podle vynálezu mohou mít pravděpodobně vedlejší řetězce, za předpokladu, že vyhovují téměř kritériu nereaktivnosti.

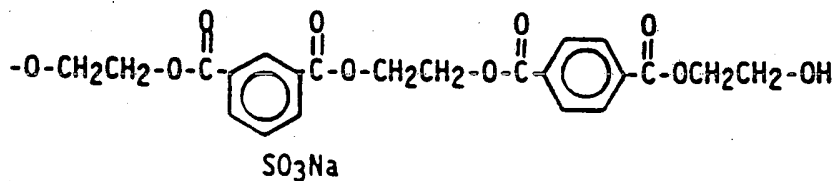
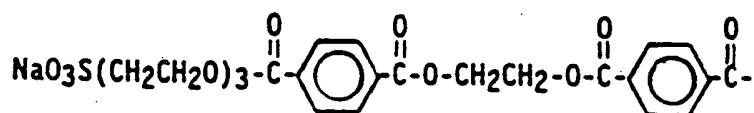
#### Struktury molekul

Následující struktury objasňují struktury esterových molekul spadajících do oboru uvedených výhodných provedení a ukazují, jak jsou jednotky propojeny.

a) Esterová molekula s dvojí zakončovací jednotkou obsahující podstatné jednotky i), ii), v) a vi);

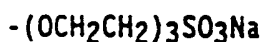
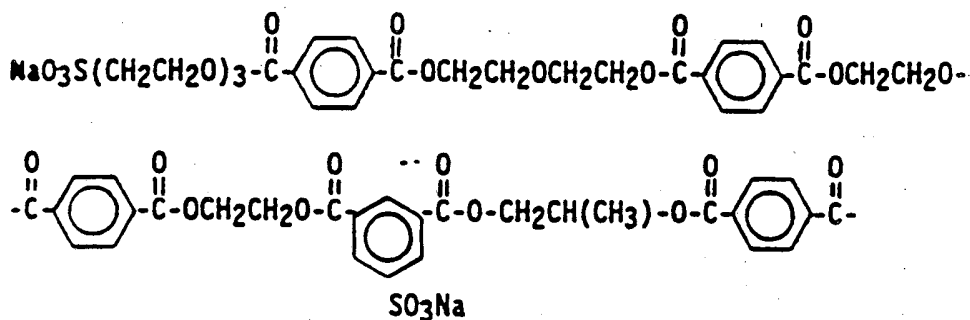


b) Esterová molekula s jednou zakončovací jednotkou obsahující podstatné jednotky i), ii), v) a vi);



c) Esterová molekula s dvojí zakončovací jednotkou (nazývaná zde "hybridní hlavní řetězcová" esterová molekula) obsahující podstatné jednotky i), ii), v) a vi). Jednotky ii) jsou směsí oxyet-hylenoxy a oxy-1,2-propylenoxy jednotek v následujícím příkladě

při molovém poměru 2:1 (v průměru esterových činidel jako celku na rozdíl od jednotlivých molekul, jak jsou zde znázorněny jsou výhodné poměry přibližně 0,5:1 až přibližně 10:1)



V kontextu se strukturami molekul podle vynálezu, je třeba vzít v úvahu, že vynález nezahrnuje pouze uspořádání jednotek na molekulové úrovni, ale také velké směsi esterů, které vzniknou podle reakčních schemat a jež mají požadovaný rozsah složení a vlastností. Podle toho, je-li dán počet monomerních jednotek nebo poměr jednotek, vztahují se čísla na průměrnou kvantitu monomerních jednotek přítomných v oligomerních činidlech uvolňujících špínu.

#### Esterový hlavní řetězec

Jak je shora ve strukturách znázorněno, je hlavní řetězec esterů podle vynálezu tvořen 5-sulfoisoftaloylovými jednotkami, tereftaloylovými jednotkami, oxyethylenoxy nebo směsí oxyethylenoxy, oxypropylenoxy, di(oxypropylen)oxy a poly(ethylen)oxy jednotek v souvislosti s alternací aryldikarboxylových a oxyalkylenoxy jednotek.

#### Skupiny na konci esterového hlavního řetězce

Podobně zahrnuje pojem "estery podle vynálezu" nové sloučeniny se dvěma nebo s jednou zakončovací jednotkou, jejich směsi a směsi uvedených materiálů se zakončovací jednotkou, jež mohou ovšem obsahovat něco nezakončených sloučenin. Také podíl takových

sloučenin bude nulový nebo minimální ve všech vysoce výhodných činidlech uvolňujících špinu. Pokud se zde tudíž hovoří jednoduše o "esteru", má se spíše na mysli, podle definice, kolektivně směs sulfonovaných esterových molekul se zakončovací jednotkou nebo bez ní, pocházející z jedné přípravy.

Veškeré esterové molekuly, jež jsou obsaženy v prostředcích podle vynálezu, jež nejsou úplně, to je dvojitě, opatřeny zakončovací jednotkou, musejí končit jednotkami, které nejsou ethoxylovanými nebo propoxylovanými hydroxyethan nebo propan sulfonátovými zakončovacími jednotkami. Tyto konce jsou zpravidla hydroxylové skupiny nebo jiné skupiny připojitelné k hlavnímu řetězci tvořícímu činidlo. Například ve shora uvedené struktuře b) koncová poloha řetězce, k níž je připojen atom vodíku tvoří hydroxylovou skupinu. V jiných strukturách, které lze konstruovat, se mohou v koncových polohách vyskytovat jednotky jako vzorce  $-(O)CC_6H_4C(O)-OCH_3-$ . Všechny nejvýhodnější esterové molekuly však budou mít, jak shora uvedeno, dvě zakončovací jednotky a žádné hlavní řetězecové jednotky zaujímající koncovou polohu.

#### Souměrnost

Je třeba zdůraznit, že u esterů, v nichž jsou také přítomny oxy-1,2-propylenoxyjednotky, mohou mít oxy-1,2-propylenoxyjednotky své methylové skupiny statisticky alternující s jedním z atomů vodíku přilehlé skupiny  $-CH_2-$ , čímž se snižuje souměrnost esterového řetězce. Může být tudíž oxy-1,2-propylenoxyjednotka znázorněna buď s orientací  $-OCH_2CH(CH_3)O-$  nebo s opačnou orientací  $-OCH(CH_3)CH_2O-$ . Atomy uhlíku v oxy-1,2-propylenoxyjednotkách, k nimž jsou připojeny methylové skupiny, jsou mimoto asymetrické, to je chirální; jsou k nim připojeny 4 neekvivalentní chemické entity.

Je třeba také připomenout, že podstatné nenabitě aryl-dikarbonylové jednotky nemusí být výlučně tereftaloylovými jednotkami za předpokladu, že není výrazně narušována polyesterová látková podstata esteru. Jsou tudíž přijatelné k začlenění do esterů například menší množství isomerních nenabitých například di-

karbonylových a isoftaloylových jednotek. Kromě toho, za předpokladu, že nezmenšují u eterů významně vlastnosti uvolňování špíny, mohou být přítomna malá množství alifatických dikarbonylových například adipoylových jednotek.

#### Di(oxydiethylen)oxy jednotky

Případné di(oxydiethylen)oxyjednotky obsahující estery podle vynálezu mohou sestávat molově z 0 až přibližně 75 % vztaženo na všechny přítomné oxyalkenyloxyjednotky. S výhodou jsou di(oxydiethylen)oxyjednotky přítomny, obsahuje-li hlavní řetězec 8 nebo více tereftaloylových jednotek; avšak v esterech s méně než 1,5 tereftaloylovými jednotkami může být přítomno alespoň něco di(oxydiethylen)oxyjednotek.

#### Poly(oxydiethylen)oxyjednotky

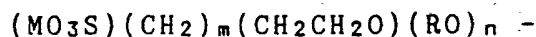
Případné poly(oxydiethylen)oxyjednotky obsahující estery podle vynálezu mají stupeň polymerace nejméně 3, s výhodou přibližně 3 až přibližně 200, nejvýhodněji přibližně 3 až přibližně 100 a mohou představovat molově z 0 až přibližně 75 % celkem obsažených oxyalkenyloxyjednotek. Celkové průměrné hmotnostní procento di(oxydiethylen)oxyjednotek a poly(oxydiethylen)oxyjednotek v prostředcích s čínidly uvolňujícími špínu musí být pod přibližně 50 % celkové hmotnosti oligomeru a vyvážen k docílení přijatelné viskozity taveniny (to je pod přibližně 40 000 mPas při teplotě 230 °C a pod přibližně 160 000 mPas při teplotě 200 °C) při zachování žádoucích fyzikálních vlastností čínidla při teplotě pod přibližně 50 °C. Podobně musí být obsah volen tak, aby se zabránilo vyvolání krystalizace hlavního řetězecového segmentu při ochlazování nebo následném skladování a používání. To je obzvláště významné, jsou-li vysokým podílem oxyalkenyloxyjednotek oxyethylenoxyjednotky. Jsou-li do esterového čínidla začleněny di- nebo poly(oxydiethylen)oxyjednotky, je celkový průměrný hmotnostní obsah přibližně 1 až přibližně 25 % u aniontových čínidel uvolňujících špínu majícími průměrně přibližně 2,5 až 5 aniontových jednotek na ester.

Množství poly(oxydiethylen)oxyjednotek, obsažených v hlavní řetězci, závisí na stupni polymerace. Například jednotky oxyethylenoxyethylenoxyethylenoxy (vytvořené z triethylenglykolu), jež mají stupně polymerace 3, mohou vytvářet molově 0 až 75 % všech oxyalkylenoxyjednotek v hlavní řetězci. V jiném příkladě, mohou poly(oxyalkylen)oxyjednotky (vytvořené z PEG-1000, který má stupeň polymerace 22) tvořit molově 0 až přibližně 33 % všech oxyalkylenoxyjednotek přítomných v hlavní řetězci.

#### Zakončovací jednotky

Zakončovací jednotky poskytují aniontově nabitá místa když jsou estery dispergovány ve vodném prostředí, jako je prací roztok. Zakončovací jednotky napomáhají transportu ve vodném prostředí a zajišťování hydrofilních míst na esterových molekulách.

Zakončovací jednotky mají obecný vzorec



kde znamená M solitvorný kationt, R ethylenovou a/nebo propylenovou skupinu, m 0 nebo 1 a n 0 až 4. Není záměrem vylučovat kyselou formu, avšak nejobvykleji jsou zde estery použity jako sodné soli, jako soli ostatních alkalických kovů, jako soli s kationty obsahujícími dusík (obzvláště tetraalkylamonium) nebo jako disociované ionty ve vodném prostředí.

Příklady zakončovacích jednotek jsou 2-[2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy]ethansulfonát sodný, 2-{2-[2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy]ethoxy}ethansulfonát sodný, 2-{2-[2-(2-{2-hydroxyethoxy}ethoxy)ethoxy]ethoxy}ethansulfonát sodný, 3-[2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy]propane-sulfonát a natrium-alfa-3-sulfopropyl-omega-hydroxy-poly(oxy-1,2-ethandiyl s průměrným stupněm ethoxylace 2 až 4 a jejich směsi.

Na molové bázi obsahují činidla uvolňující špínu s výhodou přibližně 1 až přibližně 2 mol zakončovacích jednotek na mol esteru. Nejvýhodněji jsou estery zakončeny dvojitě; to je na mol esteru připadají dva mol zakončovacích jednotek. Z hlediska hmotnostního složení je zřejmé, že podílový příspěvek zakončovacích jednotek k molekulové hmotnosti esterů se sníží s rostoucí molekulovou hmotností esterového hlavní řetězece.

Způsob přípravy esterů se zakončovacími jednotkami

Esterová činidla uvolňující špínu podle vynálezu je možno připravovat za použití kterékoli kombinace četných alternativ hlavních typů reakcí, jež jsou v oboru dobře známé. Pro přípravu jsou užitečné četné různé výchozí látky a různé dobře známé experimentální a analytické techniky.

Mechanicky je možno vhodné obecné typy reakcí pro přípravu esterů podle vynálezu klasifikovat takto:

1. alkoholysa acylhalogenidů
2. esterifikace organických kyselin
3. alkoholysa esterů (transesterifikace) a
4. reakce alkylenkarbonátů s organickými kyselinami.

Z uvedených reakcí se dává přednost reakcím typu 2 až 4, jelikož při nich odpadá použití nákladných rozpouštědel a halogenovaných reakčních činidel. Typy reakcí 2 a 3 jsou obzvláště výhodné, jelikož jsou nejekonomičtější.

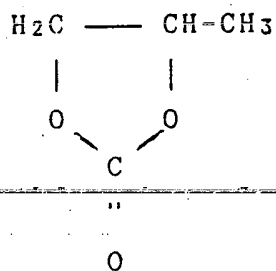
Výhodnými výchozími látkami pro přípravu esterů podle vynálezu jsou všechna činidla (obzvláště esterifikovatelná nebo transesterifikovatelná), jež jsou schopna kombinace v souladu s typem reakce 1 až 4 nebo jejich kombinací, k zajištění esterů majících správné proporce všech uvedených jednotek (i) až (iv) esterů. Taková reakční činidla je možno označit za "jednoduchá" reakční činidla, to je taková, jež jsou sama schopna poskytnout pouze jeden druh jednotky potřebné k vytvoření esteru, nebo za deriváty jednoduchých reakčních činidel, jež sama obsahují dva nebo více různých typů jednotek potřebných k vytvoření esteru. Příkladem jednoduchého reakčního činidla je dimethyltereftalát, který může poskytovat pouze tereftaloylové jednotky. Na rozdíl od toho je bis(2-hydroxypropyl)tereftalát reakčním činidlem, které může být připraveno z dimethyltereftalátu a 1,2-propylenglykolu, a které může být případně použito k zajištění dvou druhů jednotek, oxy-1,2propylenoxyjednotek a tereftaloylových jednotek k vytvoření esterů.

V zásadě je možno zde použít jako reakčních činidel také o-

ligoesterů nebo polyesterů, jako poly(ethylentereftalátu) a provést transesterifikaci v zájmu začlenění zakončovacích jednotek za snižování molekulové hmotnosti. Nicméně nejvýhodnějším postupem je vytvářet estery z nejjednodušších reakčních činidel postupem zahrnujícím zvýšení molekulové hmotnosti (do mezního rozmezí podle vynálezu) a opatřovat je zakončovacími jednotkami.

Jelikož se "jednoduchých" reakčních činidel používá nejvýhodněji a nejpohodlněji, je užitečné objasnit tento druh reakčního činidla podrobněji. Jako zdroje podstatných zakončovacích jednotek může být totiž použito 2-(2-hydroxyethoxy)ethansulfonátu. Jak patrně, může být kovový kationt nahrazen kationtem obsahujícím draslík nebo dusík, za předpokladu, že dusík obsahující kationt nenavozuje krystalizaci oligomeru a je během synthese nereaktivní, jako je například tetraalkylamonium. Je ovšem možno podrobit každý z esterů podle vynálezu po synthese katexové výměně a tím získat prostředky k zavedení více esoterických nebo reaktivních kationtů do esterových činidel.

K zajištění oxy-1,2-alkylenoxyjednotek lze použít vhodných glykolů nebo jejich cyklických karbonátových derivátů; výhodnými zdroji oxy-1,2-propylenoxyjednotek je 1,2-propylenglykol nebo (jsou-li výchozí karboxylové skupiny v kyselé formě) cyklický karbonát (III)



Oxyethyleoxyjednotky se nejpohodlněji zajistí ethylenglykolem. Také je možno alternativně použít ethylenkarbonátu, mají-li se esterifikovat skupiny karboxylových kyselin. Oxydiethyloxyjednotky se nejpohodlněji zajistí diethylenglykolem. Poly(oxyethylen)oxyjednotky se nejpohodlněji zajistí triethylenglykolem, vyššími polyethylenovými glykoly a jejich směsí. Kromě toho se mohou jako vedlejší reakce v synthese esterů vytvářet malá množ-

ství poly(oxyethylen)oxyjednotek.

K zajištění podstatných aryldikarbonylových jednotek je možno použít aryldikarboxylových kyselin nebo jejich nižších alkyl-esterů; vhodnými zdroji tereftaloylových jednotek jsou tudíž kyselina tereftalová nebo dimethyltereftalát.

Ostatní jednotky esterů se zajistí známými a snadno definovatelnými reakčními činidly; například dimethyl-5-sulfoisofthalát je příkladem reakčního činidla schopného poskytnout 5-sulfoisofthaloylové jednotky k případnému začlenění do esterů podle vynálezu.

Vyjde-li se z nejjednoduššího reakčního činidla jak shora naznačeno, sestává celková syntéza obvykle z několika kroků a zahrnuje nejméně dva stupně, jako počáteční esterifikaci nebo transesterifikaci (známou též jako výměnná) následovanou oligomerizačním stupněm, kde se molekulové hmotnosti esterů zvětší, avšak omezenou měrou, jak zajištěno podle vynálezu.

Vytváření esterových vazeb v reakcích typu 2 a 3 zahrnuje vyloučení vedlejších produktů o nízké molekulové hmotnosti, jako je voda (reakce 2) nebo jednoduchý alkohol (reakce 3). Úplné odstranění alkoholů z reakčních směsí je obvykle poněkud snazší než odstranění vody. Avšak, jelikož jsou reakce vytvářející esterové vazby vratné, je nutno "popohánět" reakci kupředu v obou případech odváděním těchto vedlejších produktů.

Prakticky v prvním stupni (esterové výměny) se reakční činidla smísí v příslušných podílech a zahřejí se k vytvoření taveniny za tlaku okolí nebo za mírně zvýšených tlaků (s výhodou v prostředí inertního plynu jako je dusík nebo argon). Voda a/nebo alkohol o malé molekulové hmotnosti se uvolní a z reaktoru se odstraní destilací při teplotách do přibližně 200 °C. (V tomto stupni je obecně výhodné rozmezí teplot 150 až 200 °C).

Ve druhém (to je oligomerizačním) stupni se aplikuje vakuum a teploty poněkud vyšší než v prvním stupni; odstraňování těkavých vedlejších produktů a přebytečných reakčních činidel pokračuje, dokud se reakce neukončí, sledována běžnými spektroskopickými technikami. Použit lze trvale vakua, zpravidla přibližně

1,333 kPa nebo nižšího.

V obou shora popsaných reakčních stupních je třeba vyvažovat jednak snahu po rychlé a úplné reakci (s výhodou vyšší teploty a kratší doby) a jednak nutnost zabránit tepelné degradaci (která by se mohla nežádoucím způsobem projevit v zabarvení a ve vedlejších produktech). Obecně je možno použít vyšších reakčních teplot obzvláště jestliže konstrukce reaktoru minimalizuje přehřátí nebo ("horká místa"); také reakce vytvářející estery, kde je přítomen ethylenglykol jsou tolerantnější vůči vyšším teplotám. Vhodná teplota pro oligomeraci je tudíž 150 až 260 °C v případě vyšších poměrů EG/PG a 150 až 240 °C v případě nižších poměrů EG/PG (za předpokladu, že nejsou jinak konána žádná zvláštní opatření, jako je konstrukce reaktoru k omezení thermolysy). Jsou-li přítomny kationty tetraalkylamonia, jsou kondenzační teploty s výhodou 150 až 240 °C.

V uvedeném postupu je velmi důležité zajistit trvalé míchání, aby rekační činidla byla vždy v dobrém styku; vysoce výhodné postupy zahrnují vztváření dobře promíchané homogenní taveniny reakčních činidel ve shora uvedených rozmezích teplot. Je také vysoce výhodné maximalizovat povrch reakční směsi, jenž je vystaven vakuu nebo inertnímu plynu k usnadnění odtahu těkavých látek, zejména v oligomeračním stupni; nejlépe se k tomu hodí typ míchadla s vysokým smykem, poskytující dobrý styk tekutiny s plynem.

Katalyzátory a koncentrace katalyzátorů vhodných pro esterifikaci, transesterifikaci, oligomeraci a jejich kombinace jsou dobře známy v chemii polyesterů a podle vynálezu se jich obecně používá; jak shora uvedeno, jeden katalyzátor postačí. Vhodné katalytické kovy jsou uvedeny v Chemical Abstracts CA83:178505v, kde je stanoveno, že katalytická aktivita iontů přechodových kovů při přímé esterifikaci karboxybenzensulfonátu draselného a sodného ethylenglykolem klesá v následující posloupnosti: cín (nejlepší), titan, olovo, zinek, mangan, kobalt (nejhorší).

Reakce se mohou nechat probíhat po dobu dostatečně dlouhou k zaručení jejich ukončení, nebo se může použít různých analytic-

kých sledovacích technik ke sledování průběhu postupující reakce; takové sledování umožňuje reakci poněkud urychlit a zastavit ji jakmile se vytvoří produkt mající minimální přijatelné složení. Obecně, pokud jsou přítomny tetraalkylamoniové kationty, je výhodné ukončit reakci při méně než úplném ukončení, v závislosti na formě sodného kationtu, ke snížení možnosti tepelné nestability.

Mezi vhodné sledovací techniky patří měření relativní a vnitřní viskozity, počtu hydroxylů, spektra (n.m.r)  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  nukleární magnetické rezonance, elektroforéza kapilární zóny a kapalínové chromatogramy.

Nejvýhodněji, při použití kombinace těkavých reakčních činidel (jako je glykol) a relativně netěkavých reakčních činidel (jako je dimethyltereftalát), se reakce iniciuje přítomným nadbytkem glykolu. Jako v případě reakcí esterové výměny popisovaných citovaným Odianem, "dosáhne se stechiometrické rovnováhy inherentně v posledních stádiích druhého kroku postupu". Nadbytek glykolu se dá odstranit z reakční směsi destilací; přesné použité množství není tudíž rozhodující.

Vzhledem k tomu, že konečná stechiometrie esterové kompozice závisí na vzájemných poměrech reakčních činidel v reakční směsi a začleněných do esterů, je žádoucí vést kondenzaci způsobem, který účinně zachytí neglykolová reakční činidla a zabrání jim v destilaci nebo sublimaci. Dimethyltereftalát a menší měrou jednoduché glykolové estery tereftalové kyseliny mají dostatečnou těkavost, aby využily příležitosti "sublimace" do chladnějších částí reakční aparatury. Aby se zajistilo dosažení žádoucí stechiometrie, je třeba, aby se tento sublimát vrátil do reakční směsi, nebo aby alternativně byly ztráty sublimací nahrazeny použitím malého nadbytku tereftalátu. Obecně mohou být ztráty typu sublimace, jako u dimethyltereftalátu, minimalizovány 1) konstrukcí aparatury; 2) dostatečně pomalým zvyšováním teploty, aby se umožnil převod velkého množství dimethyltereftalátu na méně těkavé glykolestery před dosažením horních reakčních teplot; 3) vedením počáteční fáze transesterifikace za nízkého až středního

tlaku (obzvlášť účinný je postup poskytující dostatečně dlouhou dobu k vyvinutí nejméně přibližně 90 % teoretického výtěžku methanolu před aplikací vakua); 4) regulací vakua v průběhu kondenzace k zabránění použití tlaků pod přibližně 2,666 kPa, dokud kondenzace nepostoupí do okamžiku, kdy většina tereftalátu je pod monomerním stavem. Na druhé straně "těkavé" glykolové zde použité složky musejí být skutečně těkavé, použije-li se jich v nadbytku. Používají se obecně nižší glykoly nebo jejich směsi, mající teplotu varu pod přibližně 350 °C za tlaku okolí; jsou dostatečně těkavé, aby mohly být prakticky odstranitelné za typických podmínek reakce.

Při výpočtu relativních molárních podílů použitých reakčních činidel se využívá zpravidla následující zvyklostí, jak je ukázáno na kombinaci reakčních činidel 2-[2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy]-ethansulfonátu sodného (A), ethylenglykolu (B), dimethyltereftalátu (C) a dimethyl-5-sulfoisofthalátu sodného (D):

1. zvolí se žádaný stupeň zakončování; v tomto případě se podle vynálezu nejvýhodněji volí hodnota 2;
2. volí se průměrný vypočtený počet tereftaloylových jednotek v hlavní řetězci požadovaného esteru; v tomto případě se použije hodnoty 5, která spadá do rozsahu nejvýhodnějších hodnot podle vynálezu;
3. volí se průměrný vypočtený počet 5-sulfoisofthaloylových jednotek v hlavním řetězci požadovaného esteru; v tomto případě se použije hodnoty 1, která spadá do rozsahu nejvýhodnějších hodnot podle vynálezu;
4. molový poměr (A) ku (C) ku (D) má tudíž být 2:5:1; podle toho se vezmou příslušná množství reakčních činidel (A), (C) a (D);
5. zvolí se přiměřený nadbytek glykolu; zpravidla je vhodný 2- až 10-násobek součtu počtu molů dimethylsulfoisofthalátu a dimethyltereftalátu.

Použitý glykol se vypočte jako množství postačující k propojení všech ostatních jednotek esterovými vazbami. Přidání vhodného nadbytku vede obvykle k celkovému relativnímu množství glykolu 1 až 10 mol na každý mol neglykolových organických reakčních či-

nidel společně přidaných.

Krystalizace činidla uvolňujícího špínu

Činidla uvolňujícího špínu, jež obsahují estery se zakončovacími jednotkami isethionátu sodného, 2-[2-hydroxyethoxy]ethansulfonátu sodného, nebo 3-(2-hydroxyethoxy)propansulfonátu sodného mohou podléhat nežádoucí krystalizaci v průběhu syntesy, nebo když jsou vnášena do pracích roztoků, obzvláště je-li poměr oxyethylenoxy:oxy-1,2-propylenoxy větší než přibližně 1. Ke zmenšení problému krystalizace se může během syntesy esteru přimíchat hydrotrop sulfonátového typu nebo stabilizátor, jako alkylbenzen-sulfonát nebo toluensulfonát. Do činidla uvolňujícího špínu se zpravidla přidává stabilizátor v množství hmotnostně při bližně 0,5 až přibližně 20 %, vztaženo na činidlo uvolňujícího špínu.

Typické přípravy činidel uvolňujících špínu podle vynálezu popisují a blíže objasňují příklady 1 až 7.

Použití esterů podle vynálezu jako činidel uvolňujících špínu

Estery podle vynálezu se speciálně hodí jako činidla uvolňující špínu typu použitelného v praní prádla s běžnými detergentními složkami jako u granulovaných parcích detergentů. Kromě toho se estery hodí jako přídavky nebo předzpracovací prostředky obsahující podstatná činidla uvolňující špínu a případné detergentní přísady. Činidla podle vynálezu, jež uvolňují špínu, tvoří zpravidla hmotnostně nejméně přibližně 0,1 %, s výhodou přibližně 0,1 až přibližně 10 %, nejvýhodněji přibližně 0,2 až přibližně 3,0 % detergentního prostředku.

Detergentní povrchově aktivní látky

Množství detergentních povrchově aktivních látek, začleněných do plně formulovaných detergentních prostředků podle vynálezu, může být hmotnostně přibližně 1 až přibližně 99,8 %, vztaženo na hmotnost detergentního prostředku, v závislosti na příslušných povrchově aktivních látkách a na požadovaném efektu. Povrchově aktivní látky tvoří hmotnostně s výhodou přibližně 5 až přibližně

80 % prostředku.

Detergentní povrchově aktivní látky mohou být neiontové, aniontové, amfolytické, obojetně iontové nebo kationtové. Použit lze také směsi těchto povrchově aktivních látek. Výhodné detergentní prostředky obsahují aniontové detergentní povrchově aktivní látky nebo směsi aniontových povrchově aktivních látek s jinými povrchově aktivními činidly, obzvláště neiontovými povrchově aktivními látkami.

Jakožto neomezující příklady vhodných povrchově aktivních látek se uvádějí alkylnbensulfonáty s 11 až 18 atomy uhlíku a primární, sekundární a statistické alkylsulfáty, alkylalkoxysulfáty s 10 až 18 atomy uhlíku, alkylpolyglykosidy s 10 až 18 atomy uhlíku a jejich odpovídající sulfatované polyglykosidy, estery  $\alpha$ -sulfonovaných mastných kyselin s 12 až 18 atomy uhlíku, alkyl a alkylfenolalkoxyláty s 12 až 18 atomy uhlíku (obzvláště ethoxyláty a směsné ethoxy/propoxy), betainy s 12 až 18 atomy uhlíku a sulfobetainy ("sultainy"), aminoxidy s 10 až 18 atomy uhlíku. Seznamy jiných užitečných povrchově aktivních látek obsahuje standardní literatura.

Jednou třídou neiontových povrchově aktivních látek obzvláště vhodnou v detergentních prostředcích jsou kondenzáty ethylenoxidu s hydrofobním podílem zajišťujícím povrchově aktivní látku s průměrnou hydrofilně-lipofilní rovnováhou (HLB) 5 až 17, s výhodou 6 až 14, výhodněji 7 až 12. Hydrofobní (lipofilní) podíl může být svou povahou alifatický nebo aromatický. Délka polyoxyethylenové skupiny, která kondenzuje s jakoukoli zvláštní hydrofobní skupinou může být snadno nastavena k poskytování vodou rozpustné sloučeniny mající žádaný poměr mezi hydrofilními a hydrofobními prvky.

Obzvláště výhodnými neiontovými povrchově aktivními látkami tohoto typu jsou primární alkoholethoxyláty s 9 až 15 atomy uhlíku, obsahující 3 až 8 mol ethylenoxidu na mol alkoholu, zejména primární alkoholy se 14 až 15 atomy uhlíku, obsahující 6 až 8 mol ethylenoxidu na mol alkoholu, primární alkoholy s 12 až 15 atomy uhlíku obsahující 3 až 5 mol ethylenoxidu na mol alkoholu a jejich směsi.

Jinou výhodnou třídou neiontových povrchově aktivních látek tvoří amidy polyhydroxymastných kyselin obecného vzorce:



kde znamená  $\text{R}^1$  atom vodíku, uhlovodíkovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku, skupinu 2-hydroxyethylovou, 2-hydroxypropylovou nebo jejich směs, s výhodou skupinu alkylovou s 1 až 4 atomy uhlíku, výhodněji skupinu alkylovou s 1 nebo 2 atomy uhlíku, nejvýhodněji skupinu alkylovou s 1 atomem uhlíku (to je methylovou skupinu);  $\text{R}^2$  uhlovodíkovou skupinu s 5 až 32 atomy uhlíku, s výhodou skupinu alkylovou nebo alkenylovou s přímým řetězcem a se 7 až 19 atomy uhlíku, výhodněji skupinu alkylovou nebo alkenylovou s přímým řetězcem a s 9 až 17 atomy uhlíku, nejvýhodněji skupinu alkylovou nebo alkenylovou s přímým řetězcem a s 11 až 19 atomy uhlíku nebo jejich směs; a  $\text{Z}$  polyhydroxyuhlovodíkovou skupinu s přímým uhlovodíkovým řetězcem s nejméně 2 (v případě glycerinaldehydu) nebo s nejméně 3 hydroxylovými skupinami (v případě ostatních redukujících cukrů), přímo připojený k řetězci, nebo jeho alkoxylovaný (s výhodou ethoxylovaný nebo propoxylovaný) derivát. Skupina symbolu  $\text{Z}$  je s výhodou odvozena z redukujícího cukru redukční aminační reakcí; výhodněji je  $\text{Z}$  glycitylový podíl. Mezi vhodné redukční cukry patří glukosa, fruktosa, maltosa, laktosa, galaktosa, manna a xylosa stejně jako glycerinaldehyd. Stejně jako uvedených cukrů, může být použito jako surovin, kukuřičného syropu s vysokým obsahem dextrosy, kukuřičného syropu s vysokým obsahem fruktosy a kukuřičného syropu s vysokým obsahem maltosy. Tyto kukuřičné syrupy mohou poskytovat směs cukrových složek  $\text{Z}$ . Není ovšem záměrem vyloučit jiné vhodné suroviny. Skupina symbolu  $\text{Z}$  může být s výhodou volena ze souboru zahrnujícího  $-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_n-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-(\text{CHOH})_{n-1}-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_2\text{CHOR}'(\text{CHOH})-\text{CH}_2\text{OH}$ , kde znamená  $n$  celé číslo 1 až 5 včetně a  $\text{R}'$  atom vodíku a cyklický mono- nebo poly-sacharid a jeho alkoxylované deriváty. Nejvýhod-

nější jsou glycityly, kde znamená  $n$  je 4, zejména  $-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$ .

Ve vzorci (I) může znamenat  $R^1$  například skupinu N-methylovou, N-ethylovou, N-propylovou, N-isopropylovou, N-butylovou, N-isobutylovou, N-2-hydroxyethyl nebo N-2-hydroxypropyl. Pro nejvyšší pění znamená  $R^1$  s výhodou skupinu methylovou nebo hydroxyalkylalkylovou. Požaduje-li se nižší pění znamená  $R^1$  s výhodou skupinu alkylovou s 2 až 8 atomy uhlíku, obzvláště skupinu n-propylovou, isopropylovou, n-butylovou, isobutylovou, pentylovou, hexylovou a 2-ethylhexylovou.

Skupinou vzorce  $R^2-\text{CO}-\text{N}<$  může být například kokamid, stearamid, oleamid, lauramid, myristamid, kaprikamid, palmitamid a amid kyselin loje.

#### Detergentní buildery

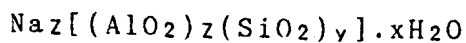
Případné detergentní přísady používané podle vynálezu zahrnují anorganické a/nebo organické detergentní buildery k řízení minerální tvrdosti. Pokud jsou použity, jsou tyto buildery obsaženy v hmotnostním přibližně 5 až přibližně 80 %, vztaženo na detergentní prostředek jako celek.

Bez záměru na jakémkoliv omezení se uvádějí jakožto anorganické buildery soli alkalických kovů, amoniové a alkanolamoniové soli polyfosfátů (například tripolyfosfátů, pyrofosfátů a sklovitých polymerních metafosfátů), fosfonáty, kyselina fytová, silikáty, uhličitany, (včetně hydrogenuhlíčanů a sesquihličitánů), sulfáty a aluminosilikáty. V některých případech jsou však požadovány nefosfátové buildery.

Příklady silikátových builderů jsou silikáty alkalických kovů, zejména jejichž poměr  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  je 1,6:1 až 3,2:1 a vrstvené silikáty, jako je vrstvený silikát sodný, popsáný v americkém patentovém spise číslo 4 664839 z 12. května 1987 (H.P. Rieck), obchodní produkt společnosti Hoechst pod obchodním názvem "SKS"; SKS-6 je obzvláště výhodný vrstvený silikátový builder.

Podle vynálezu jsou obzvláště užitečné aluminosilikátové buildery. Vhodnými aluminosilikáty jsou zeolitové buildery obec-

ného vzorce



kde znamená z a y čísla nejméně 6 a molární poměr z:y je přibližně 1,0 až přibližně 0,5 a x je číslo přibližně 15 až přibližně 264.

Vhodné aluminosilikátové iontoměničové materiály jsou obchodně dostupné. Tyto aluminosilikáty mohou být svou strukturou krystalické nebo amorfni a mohou to být přírodní nebo synteticky připravené aluminosilikáty. Způsoby přípravy aluminosilikátových iontoměničových materiálů jsou popsány v amerických patentových spisech číslo 3 985669, Krummel a kol. z 12. října 1976 a číslo 4 605509, Corkill a kol. z 12. srpna 1986. Výhodné syntetické krystalické aluminosilikátové iontoměniče nesou označení Zeolite A, Zeolite P (B) (včetně iontoměničů podle patentového spisu EPO 384070) a Zeolite X. Aluminosilikáty mají s výhodou průměr částic přibližně 0,1 až 10 mikrometrů.

Organické detergentní buildery, vhodné pro účele vynálezu, aniž se na ně omezují, zahrnují širokou škálu polykarboxylátových sloučenin, jako etherpolykarboxyláty, včetně oxydisukcinátu podle amerických patentových spisů číslo 3 128287, Berg, ze 7. dubna 1964 a číslo 3 635830, Lamberti a kol., z 18. ledna 1972. Viz též buildery "TMS/TDS" podle amerického patentového spisu číslo 4 663071, Bush a kol., z 5. května 1987.

Mezi jiné vhodné detergentní buildery patří etherhydroxypolykarboxyláty, kopolymery anhydridu kyseliny maleinové s ethylenem nebo s vinylmethyletherem, 1,3,5-trihydroxybenzen-2,4,6-trisulfonová kyselina a kyselina karboxymethyloxyjantarová, různé soli s alkalickými kovy, amoniem a substituované amoniové soli polyoctových kyselin jako je ethylendiamintetraoctové kyseliny a nitrilotrioctové kyseliny, stejně jako polykarboxyláty kyseliny mellitové, jantarové, oxydijantarové, benzen-1,3,5-trikarboxylové, karboxymethyloxyjantarové a jejich rozpustné soli.

Citrátové buildery, například kyselina citronová a její rozpustné soli (zejména sodná sůl) jsou výhodnými polykarboxylátovými buildery, kterých se může také používat v granulovaných prost-

ředcích, obzvláště v kombinaci se zeolitovými a/nebo vrstvenými silikátovými buildery.

Pro detergentní prostředky podle vynálezu jsou také vhodné 3,3-dikarboxy-4-oxa-1,6-hexandioáty a odvozené sloučeniny podle amerického patentového spisu číslo 4 566984, Bush, z 28. ledna 1986.

V situacích, kde může být použito builderů na bázi fosforu a obzvláště ve formulacích tyčinek používaných pro ruční praní, se může použít různých fosfátů alkalických kovů, jako jsou dobře známé tripolyfosfáty, pyrofosfát sodný a orthofosfát sodný. Použít lze také fosfátových builderů jako ethan-1-hydroxy-1,1-difosfonátu a jiných známých fosfonátů (viz například americké patentové spisy číslo 3 159581, 3 213030, 3 422021, 3 400148 a 3 422137).

#### Případné detergentní pomocné přísady

Podle výhodného provedení vynálezu lze běžné detergentní přísady volit ze složek typických detergentních prostředků jako jsou detergentní povrchově aktivní látky a detergentní buildery. Mezi detergentní případně přísady může patřit jedna nebo několik detergentních pomocných přísad nebo jiných materiálů napomáhajících nebo zlepšujících práci účinnost, zpracování čištěného substrátu nebo modifikování estetického složení detergentu. Obvyklými detergentními pomocnými přísadami jsou složky podle amerického patentového spisu číslo 3 936537, Baskerville a kol. Mezi pomocné přísady, jež mohou být také začleněny do detergentních prostředků použitých podle vynálezu v koncentracích v oboru běžných (obecně přibližně 0 až přibližně 20 % detergentních přísad, s výhodou přibližně 0,5 až přibližně 10 %), patří například enzymy, obzvláště proteázy, lipázy a celulózy, odbarvovače, pěnila, látky potlačující pěnění, činidla působící proti skvrnám a/nebo proti korozi, činidla suspendující špínu, barviva, plnidla, optické zjasňovače, germicidy, zdroje alkalinity, hydrotropy, antioxydanty, činidla stabilizující enzymy, parfémy, rozpouštědla, solubilizační činidla, činidla odstraňující zašpinění jílem/antidepoziční

čínidla, polymerní dispergační čínidla, čínidla bránící přenosu zabarvení, včetně polyamin-N-oxidů, jako je polyvinylpyrrolidon, a kopolymery N-vinylimidazolu a N-imidpyrrolidonu, pomocné procesní prostředky, zvláčňovadla textilií a čínidla snižující statický náboj, atd.

#### Bělicí čínidla

Detergentní prostředky podle vynálezu mohou obsahovat jedno nebo několik bělicích čínidel, aktivátorů nebo stabilizátorů, obzvláště peroxykyseliny, které nereagují s prostředky uvolňujícími špínu. Obecně formulátor zajistí, že použité bělicí prostředky jsou slučitelné s formulací detergentu. K tomu účelu mohou sloužit běžné testy, jako test bělicí aktivity při skladování v přítomnosti oddělených nebo plně formulovaných přísad.

Peroxykyselinou může být preformovaná peroxykyselina nebo kombinace anorganické předběžné soli (například perborátu sodného nebo perkarbonátu sodného) a prekursor organické peroxykyseliny, který se konvertuje na peroxykyselinu, jestliže se kombinace per soli a prekursoru rozpustí ve vodě. V literatuře se často označují prekursory organické peroxykyseliny jako bělicí aktivátory.

Příklady vhodných organických peroxykyselin obsahují americké patentové spisy číslo 4 374035, Bossu, z 15. února 1983, číslo 4 681592, Hardy a kol., z 21. července 1987, číslo 4 634551, Burns a kol., ze 6. ledna 1987, číslo 4 686063, Burns a kol., z 11. srpna 1987, číslo 4 606838, Burns a kol., z 19 srpna 1986, číslo 4 671891 Hartman, z 9. června 1987. Příklady prostředků vhodných k bělení prádla obsahující perborátová bělidla a aktivátory jsou popsány v amerických patentových spisech číslo 4 412934 Chung a Spadini, z listopadu 1983, číslo 4 536314, Hardy a kol., z 20. srpna 1985, číslo 4 681695, Divo, z 21. července 1987, a číslo 4 539130, Thompson a kol., z 3. září 1985.

Mezi specifické příklady vhodných peroxykyselin, jež mohou být začleněny do prostředků podle vynálezu patří kyselina diperoxydodekandioová (DPDA), nonylamin kyseliny peroxyjantarové (NAPSA), nonylamid kyseliny peroxyadipové (NAPAA) a kyselina de-

cyldiperoxyjantarová (DDPSA). Peroxykyselina je s výhodou začle-  
něna do rozpustných granulí podle způsobu popsaného v citovaném  
americkém patentovém spise číslo 4 374035. Výhodná bělicí granule  
obsahuje hmotnostně 1 až 5 % exotermického řídicího činidla (na-  
příklad kyseliny borité), 1 až 25 % povrchově aktivního činidla  
slučitelného s peroxykyselinou (například C13LAS), 1 až 10 % jed-  
noho nebo několika chelantových stabilizátorů (například pyrofos-  
fátů sodných) a 10 až 70 % ve vodě rozpustné zpracovací soli (na-  
příklad síranu sodného).

Peroxykyselinové bělidlo se používá v koncentraci zaručující  
obsah dostupného kyslíku (AvO) přibližně 0,1 až přibližně 10 %,  
s výhodou přibližně 0,5 až přibližně 5 % a nejvýhodněji přibližně  
1 až přibližně 4 %, vztaženo na hmotnost prostředku.

Účinná množství peroxykyselinového bělidla na jednotkovou  
dávku prostředku podle vynálezu používanou v typických pracích  
poztocích, například 65 litrů vody o teplotě 16 až 60 °C, je při-  
bližně 1 ppm až přibližně 150 ppm dostupného kyslíku (AvO), vý-  
hodněji přibližně 2 ppm až přibližně 20 ppm. Prací roztok by tu-  
díž měl mít hodnotu pH 7 až 11, s výhodou 7,5 až 10,5 pro účinné  
peroxykyselinové bělení. Viz americký patentový spis číslo  
4 374035, sloupec 6, řádky 1 až 10.

Alternativně může prostředek obsahovat vhodný organický pre-  
kursor, který generuje jednu z uvedených peroxykyselin, reaguje-  
li s alkalickým peroxidem vodíku ve vodném roztoku. Zdrojem per-  
oxidu vodíku může být kterákoli anorganická peroxidová sloučení-  
na, která se rozpouští ve vodném roztoku k vytvoření peroxidu vo-  
díku, například ~~perborát sodný (monohydrát a tetrahydrát) a per-~~  
~~karbonát sodný.~~

Obsah peroxidového bělidla v prostředcích podle vynálezu je  
přibližně 0,1 až přibližně 95 % a s výhodou přibližně 1 až při-  
bližně 60 %. Jsou-li bělicí prostředky v rámci vynálezu také plně  
formulovanými detergentními prostředky, je výhodné, je-li obsah  
peroxidového bělidla přibližně 1 až přibližně 20 %.

Obsah bělicího aktivátoru v prostředcích podle vynálezu je  
přibližně 0,1 až přibližně 60 %, s výhodou přibližně 0,5 až při-

bližně 40 %. Jsou-li bělicí prostředky v rámci vynálezu také plně formulovanými detergentními prostředky, je výhodné, je-li obsah bělicího aktivátoru přibližně 0,5 až přibližně 20 %.

Peroxykyseliny a estery uvolňující špínu jsou výhodně obsaženy v hmotnostním poměru dostupného kyslíku zajišťovaného peroxykyselinou k esterům uvolňujícím špínu přibližně 4:1 až přibližně 1:30, výhodněji přibližně 2:1 až přibližně 1:15 a nejvýhodněji přibližně 1:1 až 1:7,5. Kombinace může být začleněna do plně formulovaného samostatného produktu, nebo může být formulována jako aditiv k použití v kombinaci s pracím detergentem.

#### Cellulázový enzym

Případně mohou detergentní prostředky podle vynálezu obsahovat jeden nebo několik běžných enzymů, které nereagují s činidly uvolňujícími špínu podle vynálezu. Obzvláště výhodným enzymem je celluláza. Zde použitá celluláza může být jakákoli bakteriální nebo houbová celulóza mající optimální hodnotu pH 5 až 9,5. Vhodné cellulázy jsou popsány v americkém patentovém spise číslo 4 435307, Barbesgoard a kol. z 6. března 1984, kde je popsána houbová celluláza produkovaná kmenem *Humicola insolens*, zejména kmenem *Humicola* DSM 1800 nebo cellulázu 212 produkující houba, patřící do čeledi genus *Aeromonas* a celulóza extrahovaná z hepatopankreasu mořských živočichů (*Dolabella Auricula Solander*). Vhodné cellulázy popisují také patentové spisy číslo GB-A2-075028, GB-A-2 095275 a DE-OS-2 247832.

Výhodné cellulázy jsou popsány ve světovém patentovém spise číslo WO 91/17243. Například cellulázový prostředek vhodný v prostředcích podle vynálezu může sestávat v podstatě z homogenní endoglukanázové složky, která je imunoreaktivní s protilátkou působící proti vysoce vyčištěné celluláze 43kD, odvozené od *Humicola insolens*, DSM 1800, nebo která je homologická s uvedenou endoglukanázou 43kD.

Enzymy jsou začleněny normálně v míře postačující k zajištění hmotnostně přibližně 50 mg, typičtěji přibližně 0,01 mg až přibližně 10 mg aktivního enzymu na gram detergentního prostřed-

ku. Jinak řečeno, efektivní množství případně použitých enzymů v prostředích podle vynálezu je nejméně přibližně 0,001 %, s výhodou přibližně 0,001 až přibližně 1 %, nejvýhodněji přibližně 0,01 až přibližně 1 %, vztaženo na hmotnost detergentního prostředku.

Prostředky uvolňující špínu, při koncentracích ve vodné práci lázni přibližně 1 až přibližně 50 ppm, výhodněji přibližně 2,5 až přibližně 30 ppm zajišťují účinné kombinované čištění a uvolňování špíny z polyesterů, ze směsí polyesteru a bavlny a z jiných syntetických textilií praných ve vodných, s výhodou alkalických prostředích (s hodnotou pH přibližně 7 až přibližně 11, výhodněji přibližně 7,5 až přibližně 10,5) v přítomnosti přísad typických granulovaných detergentů. S překvapením (obzvláště pokud jde o hodnoty pH a aniontová povrchově aktivní činidla), mohou být shora uvedené složky detergentů obsaženy v práci lázni v koncentracích známých ze stavu techniky k zajištění jejich konvenčních úkolů, například čištění a bělení textilií bez nepříznivých účinků esterů na uvolňování špíny.

Vynález se tudíž týká způsobu praní textilií a současně jim propůjčuje úpravu k uvolňování špíny. Způsob spočívá jednoduše v uvedení do styku uvedené textilie s vodným pracím roztokem obsahujícím běžné shora popsané detergentní složky, jakož i příslušné shora uvedené účinné množství činidla uvolňujícího špínu (jmenovitě přibližně 1 až 50 ppm oligomerního prostředku obsahujícího nejméně hmotnostně 10 % esteru podle vynálezu). Ačkoli způsob není výrazně omezen takovými činiteli, jako je hodnota pH a typ přítomných povrchově aktivních látek, je často obzvláště žádoucí použít v pracím procesu aniontových povrchově aktivních činidel, jako jsou běžné lineární alkybenzenové sulfonáty a také použít vyšších oborů hodnoty pH než shora uvedeno. Použití těchto povrchově aktivních činidel a oborů hodnoty pH s překvapením nebrání esterům podle vynálezu působit účinně jako činidla uvolňující špínu. Výhodný způsob optimalizované kombinace čištění a úpravy k uvolňování špíny spočívá tudíž podle vynálezu v použití všech následujících složek:

- výhodné koncentrace činidla uvolňujícího špínu (2,5 až 30 ppm),
- aniontového povrchově aktivního činidla,
- hodnoty pH přibližně 7 až přibližně 11

a na působení činidla uvolňujícího špínu výhodného složení podle vynálezu, jako je oligomerní produkt reakčních sloučenin tvořený ethoxylovanými nebo propoxylovanými hydroxyethan a propan sulfonátovými zakončovacími jednotkami, dimethylftalátem, dimethylsulfoisftalátem, ethylenglykolem, propylenglykolem a diethylenglykolem.

Podle výhodného způsobu se používá polyesterových, polyester-bavlněných a jiných syntetických textilií; u nich se dosahuje nejlepších výsledků uvolňování špíny, mohou však být přítomny i jiné druhy textilií.

Nejvýhodnější způsob současného čištění a uvolňování špíny je "vícecyklová" metoda; ačkoli se účinky s překvapením dostaví po malém zpracování jako je jednocyklové praní, nejlepších výsledků se dosahuje při dvou nebo více cyklech sestávajících z uspořádané následnosti kroků:

- a) uváděním textilie do styku s vodnou prací lázní v běžné automatické pračce nebo pro ruční praní po dobu přibližně 5 minut až přibližně jedné hodiny;
- b) propláchnutí textilií vodou;
- c) usušení textilií na šňůře nebo v sušicím bubnu;
- d) vystavení textilií zašpinění normálním nošením nebo domácím použitím.

Přirozeně se uznává, že tato "vícecyklová" metoda zahrnuje způsoby začínající kterýmkoli krokem a) až d), za předpokladu, že krok uvolňování špíny (a) je použit dvakrát nebo vícekrát. Případně může být do pracího cyklu zařazeno "namáčení". Uživatelé typicky prádlo namáčejí nebo přednamáčejí na několik minut až přes noc nebo déle, přičemž nechávají textilie ve styku s uvedeným vodným pracím roztokem.

Krok (a) zahrnuje jak ruční praní, tak praní v amerických, japonských nebo evropských automatických pračkách pracujících při jejich běžných podmínkách času, teploty, náplně prádla, množství

vody a koncentrace pracího produktu. Také v kroku (c) znamená "sušení v bubnu" použití normálních domácích značek programovatelných sušiček prádla (ty jsou případně součástí pračky) při jejich normální náplni prádlem, teplotě a době sušení.

Neomezující příklady číslo 8 až 11 ilustrují použití typických esterových prostředků podle vynálezu (jako v příkladu 3) jako činidel uvolňujících špínu pro aplikaci propírání polyestrových textilií.

#### Testovací metoda

Ke stanovení "indexu doplnění" ("completion index") činidel uvolňujících špínu podle vynálezu je možno použít následující testovací metody.

1. Činidlo uvolňující špínu se smísí v podobě taveniny k zajištění reprezentativního odběru vzorku a ochladí se rychle z teploty nad teplotou tání pod teplotu zesklovatění, například na teplotu 45 °C nebo na nižší teplotu.
2. Z celku se odebere vzorek činidla uvolňujícího špínu.
3. Připraví se hmotnostně 10% roztok činidla uvolňujícího špínu v (methylsulfoxidu)- $d_6$  obsahujícím objemově 1% tetramethylsilanu (Aldrich Chemical Co.) Popřípadě se použije k v podstatě úplnému rozpuštění činidla uvolňujícího špínu ohřevu na 90 až 100 °C.
4. Roztok se vnese do trubice 180x5 mm NMR (Wilmad Scientific Glass, 507-pp-7 Royal Imperial vzorkovací tenkostěnná trubice 203,2 mm.)
5. Získá se spektrum  $^{13}\text{C}$ -NMR za následujících podmínek:
  - a. přístroj General Electric QE-300 NMR
  - b. teplota vzorku = 25 °C
  - c. jedopulzní sekvence
  - d. šířka pulsu = 6,00 mikrosekund  
= 30 stupňů
  - e. akviziční doba = 819,20 mikrosekund
  - f. recyklační doba = 1,00 sekunda
  - g. počet přírůstků = 5000

- h. míra dat = 32768
- i. rozšíření čáry = 3,00 Hz
- j. spin = 13 otáček za sekundu
- k. pozoruje se:
  - frekvence = 75,480824 MHz
  - šířka = 20 000 Hz
  - zisk = 60\*8
- l. dekupler:
  - standardní široký pás, 64 modulací
  - frekvence = 4,000 ppm
  - napětí = 2785/3000
- m. měřítko záznamu"
  - 510,64 Hz/cm
  - 6,7652 ppm/cm
  - od 225,00 do přibližně 3,99 ppm
- 6. Měří se výška nejužší rezonance pozorované v oblasti 63,0 až 63,8 ppm (označovaná jako "pík 63" a spojená s diestery ethylenglykolu). (Za specifických podmínek je to pozorováno jako jediný pík, může se však vyskytnout jako špatně rozeznatelný multiplet).
- 7. Měří se výška rezonance pozorovaná při přibližně 5,89 ppm (nazývaná jako "pík 60") a spojená s monoestery ethylenglykolu. (Pokud je dostatečně velká, aby byla k rozeznání od základny, jeví se normálně jako jediný vrchol za specifických podmínek).
- 8. Index doplnění ("the completion index") se vypočte jako poměr "píku 63" k "píku 60".

#### Příklady provedení vynálezu

Následující příklady 1 až 7 popisují typické způsoby přípravy činidel uvolňujících špinu podle vynálezu.

#### Příklad 1

### Příprava 2-[2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy]ethansulfonátu sodného

Do trojhřdlé o obsahu 1 litr baňky s kulatým dnem, opatřené magnetickou míchací tyčinkou, modifikovaným Claisenovým kondenzátorem (sestavou pro destilaci), teploměrem a regulátorem teploty (Therm-O-Watch™, I<sup>2</sup>R) se vnese sodná sůl isethionové kyseliny (Aldrich 100,0 g, 0,675 mol) a destilovaná voda (přibližně 90 ml). Po rozředění se přikápně 1 kapka peroxidu vodíku (Aldrich, hmotnostně 30% ve vodě) k oxidaci stop hydrogensířičitanu. Roztok se míchá po dobu jedné hodiny. Peroxidový indikační papírek ukazuje velmi slabý pozitivní test. Přidají se pelety hydroxidu sodného (MCB, 2,5 g, 0,0625 mol) a pak diethylenglykol (Fisher 303,3 g, 2,86 mol). Roztok se zahříváním udržuje přes noc na teplotě 190 °C v prostředí argonu, přičemž se z reakční směsi oddestiluje voda. Indikace <sup>13</sup>C-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>) ukazuje, že reakce je ukončena vymizením isethionátových píků při -53,5 ppm a -57,4 ppm. Roztok se ochladí na teplotu místnosti a neutralizuje se na hodnotu pH 7 použitím 57,4 g 16,4% roztoku monohydrátu kyseliny p-toluensulfonové v diethylenglykolu. Spektrum <sup>13</sup>C-NMR produktu vykazuje rezonance při přibližně 51 ppm (-CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na), při přibližně 60 ppm (-CH<sub>2</sub>OH) a při přibližně 69 ppm, přibližně 72 ppm a přibližně 77 ppm pro zbývající čtyři methyleny. Malé rezonance jsou také patrné pro p-toluensulfonát sodný, který se tvoří při neutralizaci. Reakce poskytuje 451 g 35,3% roztoku 2-[2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy]ethansulfonátu sodného v diethylenglykolu. Nadbytek diethylenglykolu se odstraní přísadou molově 0,8 % monobazického fosfátu draselného (Aldrich) jako pufru a udržováním zahříváním v aparatuře Kugelrohr (Aldrich) na teplotě 150 °C po dobu přibližně tří hodin za tlaku přibližně 0,133 kPa, čímž se získá požadovaný 2-[2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy]ethansulfonát sodný v podobě extrémně viskozního oleje nebo skla.

Příprava natrium- $\alpha$ -3-sulfopropyl-omega-hydroxypoly(oxy-1,2-ethandienyl)u s průměrným stupněm ethoxylace 3.

Do tříhrdlé baňky o obsahu 500 ml s kulatým dnem, opatřené míchadlem a kondenzátorem se vnese hydrogensířičitan sodný (Baker, 70,1 g, 0,675 mol) a 250 ml vody. Po rozpuštění veškeré soli se přidá hydroxid sodný (Aldrich, 6,24 g, 0,156 mol), pak  $\alpha$ -2-propenyl-omega-hydroxypoly(oxy-1,2-ethandienyl) (100,0 g 0,526 mol s průměrným stupněm ethoxylace 3) (připravený ethoxylací allylalkoholu na průměrný stupeň přibližně 2,6 s následným odehnaním neethoxylovaného allylalkoholu), persíran sodný (Aldrich, 6,4 g, 0,037 mol) a heptahydrát síranu železa (Aldrich, 0,15 g, 0,00054 mol). Po dvouhodinovém míchání roztoku se přidá dalších 7,3 g (0,031 mol) persíranu sodného a roztok se míchá při teplotě místnosti přes noc. Spektrum  $^{13}\text{C}$ -NMR( $\text{D}_2\text{O}$ ) ukazuje přítomnost zbytkových píků pro allylethoxylát při přibližně 117 ppm a přibližně 134,5 ppm. Přidá se dalších 6,3 g (0,026 mol) persíranu sodného. Roztok se při tom zbarví červeně a hodnota pH klesne na přibližně 3. Reakční směs se nastaví na hodnotu pH přibližně 7 hydroxidem sodným (50% vodný roztok) a míchá se po dobu dalších tří hodin. Spektrum  $^{13}\text{C}$ -NMR( $\text{D}_2\text{O}$ ) dokládá ukončení reakce vymizením allylethoxylátových píků a vyořením píků produktu při přibližně 24,6 ppm ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ ) a přibližně 48,2 ppm ( $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ ) s uchováním vrcholu při přibližně 60,8 ppm ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ). Při přibližně 44,4 ppm a přibližně 62,9 ppm jsou patrné také vrcholy pro sulfinát-sulfonátovou funkční skupinu  $[-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{SO}_2\text{Na})-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}]$ . Ke zoxidování malého množství sulfinát-sulfonátu na disulfonát a nadbytku bisulfitu na bisulfát se do roztoku přidá peroxid vodík (Aldrich, 39,7 g 30% roztoku ve vodě, 0,35 mol). Roztok se stane kyselým (hodnota pH přibližně 5) a neutralizuje se hydroxidem sodným. Roztok se míchá přes noc při teplotě místnosti. Spektrum  $^{13}\text{C}$ -NMR( $\text{D}_2\text{O}$ ) ukazuje, že malý sulfinát-sulfonátový pík při přibližně 44,3 ppm zmizí a objeví se malý sulfonátový pík při přibližně 56,9 ppm. Peroxidový indikační papírek ukazuje nadbytek peroxidu vodíku. Přidá se malé množství oxidu platiničitého (IV) a roztok

se míchá po dobu tří dnů při teplotě místnosti k rozložení nadbytku peroxidu. Reakční směs se pak gravitačně zfiltruje a voda se odstraní pod vakuem v rotační odparce při teplotě  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  k vysrážení anorganických solí. Za míchání se přidá methanol (přibližně jeden objem) k vytvoření sraženiny a směs se zfiltruje. Filt-rát se zahříváním v rotační odparce po dobu 4 hodin udržuje na teplotě  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , čímž se získá přibližně 125 g žádaného sulfopropo-noltriethoxylátu v podobě bílé voskovité pevné látky. Použije se ho bez dalšího čištění jako zakončovacího monomeru pro přípravu polymerů.

### Příklad 3

Příprava oligomeru 2-[2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy]ethansulfonátu sodného, dimethyltereftalátu, dimethyl-5-sulfoisofthalátu sodného, ethylenglykolu a propylenglykolu

Do třírojhrdlé baňky o obsahu 250 ml s kulatým dnem, opatře-né magnetickou míchací tyčinkou, modifikovaným Claisenovým kon-denzátorem (sestavou pro destilaci), teploměrem a regulátorem teploty (Therm-O-Watch<sup>TM</sup>, I2R) se vnese 2-[2-(2-hydroxyethoxy)et-hoxy]ethansulfonát sodný (10,3 g, 0,044 mol, připravený podle příkladu 1), dimethyltereftalát (Aldrich, 21,2 g, 0,109 mol) di-methyl-5-sulfoisofthalát sodný (Aldrich, 6,5 g, 0,022 mol), ethy-lenglykol (Baker, 23,2 g, 0,305 mol), hydratovaný monobutylcino-xid (M&T Chemicals, 0,16 g, 0,2 % celkové hmotnosti reakčních složek) a acetát sodný (MCB, 0,04 g, molově 2 % sodné soli dimet-hyl-5-sulfoisofthalátu). Směs se zahřeje na teplotu  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  a udr-žuje se na této teplotě přes noc v prostředí argonu, přičemž met-hanol a voda se oddestilovávají z reakční nádoby. Materiál se přelije do jednohrdlé 1000 ml baňky o obsahu 1000 ml s kulatým dnem a v průběhu 20 minut se postupně zahřeje na teplotu  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$  v aparatuře Kugelrohr (Aldrich) při tlaku přibližně 6,66 Pa s prodlevou 2 hodin. Reakční baňka se pak nechá dosti rychle vy-chladnout na téměř teplotu místnosti pod vakuem (přibližně 30 min). Reakce poskytne 29 g žádaného oligomeru v podobě oranžového

skla. Indikace  $^{13}\text{C}$ -NMR(DMSO- $d_6$ ) vykazuje rezonanci pro  $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{O})\text{C}-$  při přibližně 63,2 ppm (diester). Rezonance pro  $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  při přibližně 59,4 ppm (monoester) je stále zjistitelná. Naměřený poměr výšky diesterového píku k výšce monoesterovému píku je 10. Přítomna je také rezonance při přibližně 51 ppm reprezentující sulfoethoxy zakončovací jednotku ( $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ ). Indikace  $^{13}\text{C}$ -NMR(DMSO- $d_6$ ) vykazuje rezonanci při přibližně 8,4 ppm reprezentující sulfoisofthalátové aromatické vodíky a rezonanci při přibližně 7,9 ppm reprezentující tereftalátové aromatické vodíky. Měří se poměr píku pro methylenové skupiny diesterů ethylenglykolu při přibližně 4,7 ppm k ploše píku pro methylenové skupiny diesterů propylenglykolu při přibližně 5,4 ppm. Z toho se vypočte molární poměr začleněných ethylen/propylenglykolů (poměr E/P) 1,8:1. Rozpustnost se zkouší vážením malých množství materiálu ve dvou fiolách, jejich rozdrčením, přidáním dostatku destilované vody k vytvoření hmotnostně 5% a 10% roztoků a intenzivním promícháním fiol. Za těchto podmínek je materiál rozpustný.

#### Příklad 4

Příprava oligomeru natrium- $\alpha$ -3-sulfopropyl-omega-hydroxy-poly(oxy-1,2-ethandiyl)u s průměrným stupněm ethoxylace 3, dimethyltereftalátu, dimethyl-5-sulfoisofthalátu sodného, ethylenglykolu, propylenglykolu a diethylenglykolu

Do tříhrdlé baňky o obsahu 250 ml s kulatým dnem, opatřené magnetickou míchací tyčinkou, modifikovaným Claisenovým kondenzátorem (sestavou pro destilaci), teploměrem a regulátorem teploty (Therm-O-Watch<sup>TM</sup>, I<sup>2</sup>R), se vnese natrium- $\alpha$ -3-sulfopropyl-omega-hydroxypoly(oxy-1,2-ethandiyl) s průměrným stupněm ethoxylace 3, (15,3 g, 0,052 mol, připravený podle příkladu 2), dimethyltereftalát (Aldrich, 55,5 g, 0,286 mol), dimethyl-5-sulfoisofthalát sodný (Aldrich, 15,4 g, 0,052 mol), ethylenglykol (Baker, 24,8 g, 0,400 mol), propylenglykol (Baker, 27,7 g, 0,364 mol), diethylenglykol (Fischer, 6,6 g, 0,0624 mol), hydratovaný monobutylcínoxid (M&T Chemicals, 0,19 g, 0,2% celkové hmotnosti reakčních složek)

a acetát sodný (MCB, 0,09 g, molově 2 % dimethyl-5-sulfoisofthalátu sodného). Směs se zahřeje na teplotu 180 °C a udržuje se na této teplotě přes noc v prostředí argonu, přičemž methanol se z reakční nádoby oddestilovává. Materiál se přelije do jednohrdlé baňky o obsahu 1000 ml s kulatým dnem a v průběhu 20 minut se postupně zahřeje na teplotu 240 °C v aparatuře Kugelrohr (Aldrich) při tlaku přibližně 6,66 Pa s prodlevou tří hodin. Reakční baňka se pak nechá dosti rychle vychladnout na téměř teplotu místnosti pod vakuem (přibližně 30 min). Reakce poskytne přibližně 73 g zadaného oligomeru v podobě hnědého skla. Indikace  $^{13}\text{C}$ -NMR(DMSO- $d_6$ ) vykazuje rezonanci pro  $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{O})\text{C}-$  při přibližně 63,2 ppm (diester). Rezonance pro  $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  při přibližně 59,4 ppm (monoester) není zjištěitelná a je téměř 20-krát menší než diesterový pík. Přítomna je také rezonance při přibližně 48 ppm reprezentující sulfopropoxypolyethoxy zakončovací jednotku ( $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ ). Indikace  $^{13}\text{C}$ -NMR(DMSO- $d_6$ ) vykazuje rezonanci při přibližně 8,4 ppm reprezentující aromatické sulfoisofthalátové vodíky a rezonanci při přibližně 7,9 ppm reprezentující aromatické tereftalátové vodíky. Měří se poměr píku pro methylenové skupiny diesterů ethylenglykolu při přibližně 4,7 ppm k ploše píku pro methylenprotony diesterů propylenglykolu při přibližně 5,4 ppm. Z toho se vypočte molární poměr začleněných ethylen/propylenglykolů (poměr EG/PG) 2:1. Hydrolysa vzorku polymeru a plynová chromatografie ukazuje, že v polymeru je začleněno hmotnostně 5% diethylenglykolu. To odpovídá přibližně molově 12 % součtu všech začleněných glykolů. Rozpustnost se zkouší vážením malých množství materiálu ve 2 fio-lách, přidáním dostatku destilované vody k vytvoření hmotnostně 5% a 10% roztoků a intenzivním promícháním fiol. Za těchto podmínek je materiál většinou rozpustný.

#### Příklad 5

Příprava oligomeru dimethyltereftalátu, dimethyl-5-sulfoisofthalátu, ethylenglykolu a natrium- $\alpha$ -3-sulfopropyl-omega-hydroxypoly-(oxy-1,2-ethandiyl)u s průměrným stupněm ethoxylace 3

Do tříhrdlé baňky o obsahu 250 ml s kulatým dnem, opatřené magnetickou míchací tyčinkou, modifikovaným Claisenovým kondenzátorem (sestavou pro destilaci), teploměrem a regulátorem teploty (Therm-O-Watch™, I<sup>2</sup>R) se vnese natrium- $\alpha$ -3-sulfopropyl-omega-hydroxypoly(oxy-1,2-ethandiyl), s průměrným stupněm ethoxylace 3, (9 g, 0,0306 mol, připravený podle příkladu 2), dimethyltereftalát (Aldrich, 22,9 g, 0,118 mol), monosodná sůl dimethyl-5-sulfoisofthalátu (Aldrich, 7 g, 0,0236 mol), ethylenglykol (MCB 41,7 g, 0,673 mol, MCB), acetát sodný (MCB, 0,04 g) a hydratovaný butylcínoxid (M&T Chemicals, 0,16 g). Směs se zahřeje v inertním prostředí na teplotu 180 °C a udržuje se na této teplotě přes noc, přičemž methanol se z reakční nádoby oddestilovává. Materiál se přelije do jednohrdlé baňky o obsahu 500 ml s kulatým dnem, zahřeje se na teplotu 240 °C v aparatuře Kugelrohr (Aldrich) při tlaku přibližně 0,03999 kPa s prodlevou 1,5 hodin. Reakční směs se pak nechá dosti rychle vychladnout na téměř teplotu místnosti a poskytne žádaný oligomer v podobě světle hnědé sklovité pevné hmoty. Indikace <sup>13</sup>C-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>) vykazuje pík při přibližně 63,4 ppm pro diester ethylenglykolu [-C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O(O)C-] a menší pík při přibližně 59,6 ppm pro zbylé monoestery ethylenglykolu [-C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH]. Poměr výšek píků je 13:1 pro index úplnosti 13. Rozpustnost se zkouší navážením malých množství materiálu do fiol, přidáním dostatku destilované vody k vytvoření hmotnostně 5% a 10% roztoků a intenzivním promícháním fiol. Za těchto podmínek se materiál rozpouští na čirý roztok.

#### Příklad 6

Oligomer 2-(hydroxyethoxy)ethansulfonátu sodného, dimethyltereftalátu, dimethyl-5-sulfoisofthalátu sodného, ethylenglykolu a poly(ethylenglykol)u

Do jednohrdlé baňky s kulatým dnem, opatřené magnetickou míchací tyčinkou, vnitřním teploměrem, regulátorem teploty (Therm-O-Watch™, I<sup>2</sup>R), vstupem pro inertní plyn a modifikovanou Claisenovou hlavou, se vnese dimethyltereftalát (30,6 g, 0,156 mol,

Aldrich), ethylenglykol (44 g, 0,7 mol Baker), dimethyl-5-sulfoisofthalát sodný (7,4 g, 0,025, Aldrich), poly(ethylenglykol) o molekulové hmotnosti 200 (5,0 g, 0,025 mol, Aldrich) a Fascat-4100™ (0,5 g M&T Chem. Co.). Do toho se přidá 2-(2-hydroxyethoxy)ethansulfonát sodný (10,0 g, 0,05 mol) připravený podle příkladu 1. Tato směs se zahříváním udržuje 20 hodin na teplotě 180 °C pod pozitivní atmosférou inertního plynu, přičemž se methanol ze systému oddestilovává. Analýza <sup>13</sup>C-NMR (DMSO) výsledného materiálu vykazuje úplnou konversi methylesterů za nepřítomnosti píku při přibližně 54 ppm.

Tento materiál se zahříváním za tlaku 0,1333 kPa udržuje jednu hodinu na teplotě 240 °C v aparátu Kugelrohr (Aldrich). Reakční směs se nechá dosti rychle vychladnout na teplotu místnosti, čímž vznikne sklovitá pevná hmota. Analýza <sup>13</sup>C-NMR (DMSO) materiálu vykazuje vysokou konversi na požadovaný oligomer za nepřítomnosti jakéhokoli píku v oblasti 59 až 61 ppm, což odpovídá monoesterům ethylenglykolu nebo neesterifikovaného 2-(2-hydroxyethoxy)ethansulfonátu sodného. Malý rozdrcený vzorek sklovitého oligomeru se rozpouští dobře na koncentraci 5 % pevných látek, je-li intenzivně míchán s destilovanou vodou za teploty místnosti.

#### Příklad 7

Příprava oligomeru isethionátu sodného, 2-(2-hydroxy-ethoxy)ethansulfonátu sodného, dimethyltereftalátu, dimethyl-5-sulfoisofthalátu sodného a ethylenglykolu

Do 250 ml tříhrdlé baňky o obsahu 250 ml s kulatým dnem, opatřené magnetickou míchací tyčinkou, modifikovaným Claisenovým kondenzátorem (sestavou pro destilaci), teploměrem a regulátorem teploty (Therm-O-Watch™, I2R) se vnese sodná sůl isethionové kyseliny (Aldrich 4,7 g, 0,032 mol), 2-(2-hydroxy-ethoxy)ethansulfonát sodný (6,1 g, 0,032 mol, připravený podle příkladu 1), dimethyltereftalát (27,6 g, 0,142 mol), dimethyl-5-sulfoisofthalát sodný (Aldrich, 9,4 g, 0,032 mol), ethylenglykol (Baker, 55,9 g, 0,900 mol), hydratovaný monobutylcínoxid (M&T Chemicals, 0,21 g,

0,2 % celkové hmotnosti reakční směsi), acetát sodný (MCB, 0,05 g, molově 2 % dimethyl-5-sulfoisofthalátu sodného a dodecylbenzen-sulfonát sodný (Siponate LDS-10™ Altolac, vakuově sušený, 3,0 g, 6 % hmotnosti polymeru). Směs se zahřeje na teplotu 180 °C a udržuje se na této teplotě přes noc v prostředí argonu, přičemž methanol a voda se z reakční nádoby oddestilovávají. Materiál se přelije do jednohrdlé baňky o obsahu 1000 ml s kulatým dnem a v průběhu 20 minut se zahřeje na teplotu 240 °C v přístroji Kugelrohr (Aldrich) při tlaku přibližně 0,066 kPa s prodlevou jedné hodiny. Pění, ke kterému dochází v přístroji Kugelrohr, vede k určité ztrátě materiálu. Reakční baňka se pak nechá dosti rychle vychladnout na téměř teplotu místnosti pod vakuem (přibližně 30 min). Reakce poskytne 10,4 g žádaného oligomeru v podobě tříslově zbarvené opakní pevné látky. Indikace  $^{13}\text{C-NMR}(\text{DMSO-d}_6)$  vykazuje rezonanci pro  $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{O})\text{C}-$  při přibližně 63,2 ppm (diester). Rezonance pro  $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  při přibližně 59,4 ppm (monoester) je také zjistitelná. Naměřený poměr výšky diesterového píku k výšce monoesterovému píku je 12,8. Přítomna je také rezonance při přibližně 49,8 ppm a přibližně 51,0 ppm dokládající, že obě sulfoethoxy zakončovací jednotky ( $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ ) jsou také přítomny. Indikace  $^1\text{H-NMR}(\text{DMSO-d}_6)$  vykazuje rezonanci při přibližně 8,4 ppm reprezentující aromatické sulfoisofthalátové vodíky a rezonanci při přibližně 7,9 ppm reprezentující aromatické tereftalátové vodíky. Rozpustnost se zkouší navážením malých množství materiálu do dvou fiol, jejich rozdrcením, přidáním dostatku destilované vody k vytvoření hmotnostně 5% a 10% roztoků a intenzivním promícháním fiol. Za těchto podmínek je většina vzorku rozpustná.

Příklady 8 až 11

Následující neomezující příklady ilustrují použití typických esterových prostředků podle vynálezu (jako v příkladu 3) jako čididel uvolňujících špínu pro aplikaci propírání polyesterových textilií.

Granulované detergentní prostředky se připraví z následujících složek:

Složka	hmotnostní procenta			
	8	9	10	11
Na C <sub>11</sub> - C <sub>13</sub> alkylbenzensulfonát	13,3	13,7	10,4	11,1
Na C <sub>14</sub> - C <sub>15</sub> alkoholsulfát	3,9	4,0	4,5	11,2
Na C <sub>14</sub> - C <sub>15</sub> alkoholethoxylát (0,5)sulfát	2,0	2,0	0,0	0,0
Na C <sub>12</sub> - C <sub>13</sub> alkoholethoxylát (6,5)	0,5	0,5	0,5	1,0
mátná kyselina loje	0,0	0,0	0,0	1,1
tripolyfosfát sodný	0,0	41,0	0,0	0,0
Zeolit A,hydrát (velikost 0,1-10 μm)	26,3	0,0	21,3	25,0
uhličitan sodný	23,9	12,4	25,2	16,1
polyakrylát sodný (45%)	3,4	0,0	2,7	3,4
silikát sodný (poměr NaO/SiO <sub>2</sub> 1:6)(46%)	2,4	6,4	2,1	2,6
sulfát sodný	10,5	10,9	8,2	5,0
perborát sodný	1,0	1,0	5,0	10,0
polyethylenglykol mol.hm. 4000 (50%)	1,7	0,4	1,0	1,1
kyselina citronová	0,0	0,0	3,0	0,0
nonylester p-hydroxybenzensulfonátu sodného	0,0	0,0	5,9	0,0
kyselina diperoxydodekandiová	0,0	0,0	0,0	6,0
vlhkost	8,5	5,1	8,1	5,3

Vyrovnání do 100% mohou činit například minoritní přísady, jako otický zjasňovač, parfém, potlačovač pění, dispersant špíny, proteáza, lipáza, celluláza, chelatační činidla; polyvinylpyrrolidonové činidlo bránící přenosu barvy, další voda a plnidla, jako uhličitan vápenatý, mastek, silikáty a hlinky.

Vodné míchané směsi teplu a alkaliím odolných složek detergentních prostředků se připraví a vysuší se rozprašováním a ostatní ingredience se přimísí tak, že obsahují přísady v množství uvedeném v tabulce. Činidlo uvolňující špínu podle příkladu 3 se rozmělní na prášek a přimísí se v množství postačujícím k použití v hmotnostním množství 0,5 % spolu s detergentními prostředky.

Granule detergentu s činidlem uvolňujícím špínu se přidají

spolu s 2,72 kg přepraného prádla (hmotnostní složení náplně: 10 % polyesterových, 50 % polyeter-bavlněných a 40 % bavlněných textilií) do pračky KENMORE. Příslušné hmotnosti detergentu a esterového prostředku se volí tak, aby bylo dosaženo koncentrace 999 ppm detergentu a 5 ppm esterového prostředku na 65 litrů vodní náplně. Použitá voda má tvrdost 120 mg/l a hodnotu pH 7,5 před přidáním (a přibližně 9 až 10,5 po přidání) detergentu a esterového prostředku.

Textilie se perou při teplotě 35 °C v plném cyklu (12 minut) a proplachují se při teplotě 21 °C. Textilie se pak usuší na šňůře a vystaví se různým druhům zašpinění (nošením nebo řízenou aplikací). Celkový cyklus praní a špinění se opakuje několikrát pro každý detergentní prostředek. Zvláštní svazky prádla jsou rezervovány pro použití s každým z detergentních prostředků. Všechny textilie obsahující polyester vykazují při praní významně lepší odstraňování špíny (zejména olejovitého typu) ve srovnání s textiliemi jež nebyly vystaveny účinku esterů podle vynálezu.

Činidla uvolňující špínu podle vynálezu se obzvláště osvědčují v běžných pracích detergentních prostředcích nebo pracích tyčích. Americký patentový spis číslo 3 178370, Okenfuss, z 13. dubna 1965 popisuje prací tyčinky a způsob jejich výroby. Filipínský patentový spis číslo 13 778, Anderson, z 23. září popisuje syntetické prací tyčinky. V oboru jsou dobře známy způsoby výroby pracích tyčinek různými protlačovacími způsoby.

#### Příklad 12

Standardním protlačovacím způsobem se připraví prací tyčinky pro ruční praní s následujícím obsahem:

Složka	Hmotnostní %
C <sub>12</sub> lineární alkylbenzensulfonát	30,0
fosfát (jako tripolyfosfát sodný)	7,0
uhličitan sodný	25,0

pyrofosfát sodný	7,0
kokosový monoethanolamin	2,0
Zeolit A, (velikost 0,1-10 µm)	5,0
karboxymethylceluloza	0,2
ethylendiamindisukcinátový chelant (EDDS)	0,4
polyakrylát (mol.hm. 1400)	0,2
nonanoyloxybenzensulfonát	5,0
perborát sodný *	5,0
zjasňovač, parfém	0,2
proteáza	0,3
<hr/>	
síran vápenatý	1,0
síran hořečnatý	1,0
voda	4,0
plnidlo **	do 100,0 %

\* Průměrná velikost částic 400 až 1200 µm

\*\* Může být voleno z vhodných materiálů, například uhličitan sodný, mastek, jíla a silikáty.

Prací tyčinky se vyrábějí v běžném mydlářském zařízení nebo v zařízení na výrobu detergentních tyčinek. Činidlo uvolňující špínu podle příkladu 3 se rozmělní na prášek a přimísí se v množství postačujícím pro použití hmotnostně 5 % ve spojení s detergentním prostředkem. Zkouší se testovacími způsoby popsanými v příkladech 8 až 9. Všechny textilie obsahující polyester vykazují při praní významně lepší odstraňování špíny (zejména olejovitěho typu) ve srovnání s textiliemi, jež nebyly vystaveny účinku esterů podle vynálezu.

Případná zpracovací činidla neiontových povrchově aktivních látek

Do reakčních činidel uvolňujících špínu mohou být případně přidána ke snížení viskozity taveniny a k dalšímu usnadnění rozpouštění v pracím roztoku neiontová povrchově aktivní činidla. V průběhu syntézy jsou činidla uvolňující špínu, zejména estery s dvojitými zakončovacími jednotkami, jež obsahují jako zakončovací jednotky isethionát sodný, 2-[2-hydroxyethoxy]ethansulfonát sodný

nebo 3-[2-hydroxyethoxy]propansulfonát sodný s trochou začleněných di- a/nebo poly(oxyethylen)oxy jednotek nebo bez nich, vysoce viskosní a obtížně se míchají a čerpají. Kromě toho mají taková činidla uvolňující špínu sklon rozpouštět se pomalu v pracím roztoku. Aby se této obtíži čelilo, mohou se do reakčních činidel uvolňujících špínu přimíchávat ethoxylované neiontové povrchově aktivní látky, jako jsou alkoholethoxyláty loje se stupněm ethoxylace přibližně 5 až přibližně 11. Neiontové činidlo se může přidat kdykoli ke konci oligomerizačního kroku; transesterifikaci neiontové činidla s oligomerem uvolňujícím špínu je však třeba udržovat na minimu. S výhodou se má neiontové činidlo přidat před okamžikem, kdy se má dosáhnout maximální viskozity činidla uvolňujícího špínu. Neiontové činidlo může být také důkladně promíseno s činidlem uvolňujícím špínu pokud je oligomer ještě v roztaženém stavu. Neiontové činidlo snižuje viskozitu taveniny činidla uvolňujícího špínu a zvyšuje snadnost jeho rozpouštění při jeho vnesení do pracího roztoku. Typicky se do činidla uvolňujícího špínu přidává hmotnostně přibližně 0,05 až přibližně 25 %, s výhodou přibližně 0,1 až přibližně 10 % neiontového povrchově aktivního činidla.

#### Příklad 13

Synthesa oligomeru isethonátu sodného, dimethyltereftalátu, dimethyl-5-sulfoisofthalátu sodného, ethylenglykolu a propylenglykolu

Do tříhrdlé baňky o obsahu 250 ml s kulatým dnem, opatřené magnetickou míchací tyčinkou, modifikovaným Claisenovým kondenzátorem (sestavou pro destilaci), teploměrem a regulátorem teploty (Therm-O-Watch™, I<sup>2</sup>R) se vnese sodná sůl kyseliny isethionové (Aldrich, 7,7 g, 0,052 mol), dimethyltereftalát (Aldrich, 55,5 g, 0,286 mol), sodná sůl dimethyl-5-sulfoisofthalátu (Aldrich, 15,4 g, 0,052 mol), ethylenglykol (Baker, 24,2 g, 0,390 mol), propylenglykol (Baker, 28,7 g, 0,377 mol), diethylenglykol (Aldrich, 6,6 g, 0,0624 mol), hydratovaný monobutylcínoxid (M&T Che-

micals, 0,17 g, 0,2 % hmotnosti reakční směsi jako celku) a acetat sodný (MCB, 0,09 g, molově 2 % vztaženo na sodnou sůl dimethyl-5-sulfoisofthalátu), kumenesulfonát sodný (Ruetgers-Nease, 3,3 g, 4 %, vztaženo na hmotnost konečného polymeru), xylensulfonát sodný (Ruetgers-Nease, 3,3 g, 4 %, vztaženo na hmotnost konečného polymeru), p-toluensulfonát sodný (Ruetgers-Nease, 3,3 g, 4 %, vztaženo na hmotnost konečného polymeru). Tato směs se zahřeje na teplotu 180 °C a udržuje se na této teplotě přes noc pod argonem, přičemž se methanol a voda z reakční nádoby oddestilovávají. Materiál se přelije do jednohrdlé 1000 ml baňky o obsahu 1000 ml s kulatým dnem a v průběhu 20 minut se postupně zahřeje na teplotu 240 °C v přístroji Kugelrohr (Aldrich) při tlaku přibližně 0,2666 kPa s prodlevou tří hodin. Reakční baňka se pak nechá dosti rychle vychladnout na téměř teplotu místnosti pod vakuem (přibližně 30 min). Reakce poskytne 49 g žádaného oligomeru v podobě žlutého křupavého skla. Indikace  $^{13}\text{C}$ -NMR(DMSO- $d_6$ ) vykazuje rezonanci pro  $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{O})\text{C}-$  při přibližně 63,2 ppm (diester). Resonance pro  $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  při přibližně 59,4 ppm (monoester) není zjistitelná a je alespoň 40 krát menší než diesterový pík. Přítomna je i resonance při přibližně 51,0 ppm reprezentující zakončovací skupinu ( $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ ).  $^1\text{H}$ -NMR (DMSO- $d_6$ ) vykazuje resonanci při přibližně 8,4 ppm, reprezentující sulfoisofthalátové aromatické vodíky a resonanci při přibližně 7,9 ppm reprezentující tereftalátové aromatické hydrogены. Poměr píku pro methylenové skupiny diesterů ethylenglykolu při přibližně 4,7 ppm k ploše píku pro methylenový proton diesterů propylenglykolu při přibližně 5,4 ppm. Z toho se vypočte molární poměr začleněných ethylen/propylenglykolů (poměr E/P) 1,75:1. Rozpustnost se zkouší vážením malých množství materiálu do dvou fiol, jejich rozdrcením, přidáním dostatku destilované vody k vytvoření hmotnostně 5% a 10% roztoků a intenzivním promícháním fiol. Za těchto podmínek je materiál rozpustný.

Pokus se opakuje s přísadou 10 g ethoxylovaného alkoholu loje (stupeň ethoxylace = 9) do roztaveného polymeru po 2 hodinách a 50 minutách vakuové kondenzace. Neiontové povrchově aktivní

čínidlo se důkladně promíchá s roztaveným polymerem a ve vakuové kondenzaci se pokračuje po dalších 5 minut. Polymerová směs s neiontovým povrchově aktivním čínidlem se pak ochladí na sklovitou pevnou hmotu. Tato hmota se rozpouští lépe ve vodě při teplotě místnosti než vzorek odebraný bez přimíchaného neiontového povrchově aktivního čínidla.

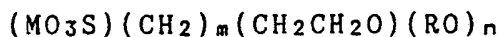
#### Technická využitelnost

Vynález se týká pracích detergentů obsahujících aniontové esterové prostředky užitečné jako přísady uvolňující špínu.

## P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Prací detergentní prostředek, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje hmotnostně nejméně 0,1 % ve vodě rozpustného, nebo vodou dispergovatelného oligomerního činidla uvolňujícího špínu, obsahujícího nejméně hmotnostně 10 % v podstatě lineárního esteru se zakončovací jednotkou o molekulové hmotnosti 500 až 8000, přičemž tento ester obsahuje na molární bázi

(i) 1 až 2 mol zakončovacích jednotek obecného vzorce



kde znamená

M solitvorný kationt,

R ethylenovou a/nebo propylenovou skupinu,

m 0 nebo 1 a

n 0 až 4;

(ii) 0,5 až 66 mol jednotek volených ze souboru zahrnujícího

a) oxyethylenoxyjednotky,

b) oxy-1,2-propylenoxyjednotky a

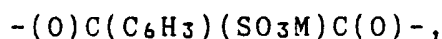
c) směsi jednotek a) a b);

(iii) 0 až 50 mol di(oxyethylen)oxyjednotek,

(iv) 0 až 50 mol poly(oxyethylen)oxyjednotek se stupněm polymerace nejméně 3,

(v) 1,5 až 40 mol tereftaloylových jednotek a

(vi) 0,05 až 26 mol sulfoisofthaloylových jednotek obecného vzorce

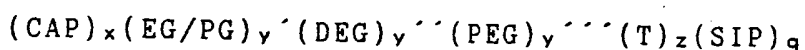


kde znamená M solitvorný kationt,

za podmínky, že souhrn jednotek ii), iii) a iv) je 0,5 až 66 mol, souhrn jednotek iii) a iv) není větší než 75 % celkových jednotek ii), iii) a iv) a hmotnostní procento iii) a iv) není větší než 50 % celkové hmotnosti oligomerního esteru.

2. Prací detergentní prostředek podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje dále hmotnostně nejméně 0,1 % detergentního povrchově aktivního činidla, 5 až 80 % běžných detergentních builderů a 0 až 20% detergentních pomocných přísad.

3. Prací detergentní prostředek podle nároku 1, v y z n a č u - j í c í s e t í m, že obsahuje hmotnostně z 0,1 až 10 % čí- nidla uvolňujícího špínu empirického vzorce



kde znamená (CAP) formu sodné soli uvedených ethoxylovaných nebo propoxylovaných hydroxyethan a propan sulfonnátových zakončova- cích jednotek i), (EG/PG) oxyethyleoxy a oxy-1,2-propylenoxy jed- notky ii), (DEG) di(oxyethylen)oxyjednotky iii); (PEG) poly(oxy- ethylen)oxyjednotky iv), (T) tereftaloylové jednotky v), (SIP) formu sodné soli 5-sulfoisofthaloylových jednotek vi), x 1 až 2, s výhodou 2, y' 0,5 až 66, s výhodou 2 až 27 a především 5; y'' 0 až 50, y''' 0 až 50, z 1,5 až 40, s výhodou 2 až 20 a především 5 a q 0,05 až 26, s výhodou 0,4 až 8 a především 1, přičemž x, y', y'', y''', z a q znamenají průměrný počet mol odpovídajících jed- notek na mol uvedeného esteru.

4. Prací detergentní prostředek podle nároku 3, v y z n a č u - j í c í s e t í m, že čínidlo uvolňující špínu obsahuje hmot- nostně nejméně 50% uvedeného esteru s molekulovou hmotností 500 až 5 000.

5. Prací detergentní prostředek podle nároku 2, v y z n a č u - j í c í s e t í m, že dále obsahuje předformované peroxykyse- linové bělicí čínidlo.

6. Prací detergentní prostředek podle nároku 2, v y z n a č u - j í c í s e t í m, že dále obsahuje hmotnostně 1 až 20 % per- oxydového bělicího čínidla a 0,5 až 20 % bělicího aktivátoru.

7. Způsob praní textilií za současného dodávání úpravy usnadňu- jící uvolňování špíny, v y z n a č u j í c í s e t í m, že tex- tilie se uvádí do styku s vodným pracím roztokem obsahujícím hmotnostně 1 až 50 % pracího detergentního prostředku podle náro- ku 1.

8. Způsob podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m , že textilie se podrobuje dvěma cyklům sestávajících z kroků v následujícím pořadí:

- a) namočení do vodného pracího roztoku v běžné automatické pračce nebo pro ruční praní na dobu 5 minut až jedné hodiny,
- b) propláchnutí textilií vodou;
- c) usušení textilií na šňůře nebo v sušicím bubnu;
- d) vystavení textilií zašpinění normálním nošením nebo domácím použitím.

9. Detergentní prostředek podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že činidlo uvolňující špínu dále obsahuje hmotnostně 0,05 až 25 % ethoxylovaného neiontového povrchově aktivního zpracovacího činidla.

10. Detergentní prostředek podle nároku 2 nebo 9, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje dále hmotnostně alespoň 1 % neiontového primárního alkoholového ethoxylátu jako detergentního povrchově aktivního činidla, 1 až 20 % natriumperkarbonátového peroxidového bělicího činidla, 0,5 až 20 % aktivátoru bělicího činidla, alespoň 0,001% cellulázového enzymu a 0,5% až 10% činidla bánícího přenosu barev.