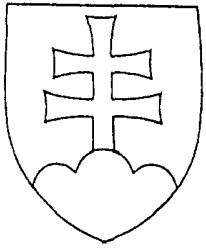


SLOVENSKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA
VYNÁLEZU

(21) 245-93

(13) A3

5(51) C 11 D 3/32, 1/12,
1/14

(22) 26.03.93

(32) 28.09.90, 06.09.91

(31) 590619, 755908

(33) US

(40) 07.07.93

(71) THE PROCTER AND GAMBLE COMPANY, Cincinnati, US;

(72) MURCH Bruce Prentiss, Cincinnati, US; CASWELL Debra Sue, Cincinnati, US; MAO Mark Hsiang-Kuen, Cincinnati, US;

(54) Detergentný prípravok obsahujúci amidy polyhydroxymastných kyselín a alkylalkoxylované sulfáty

(57) Detergentná kompozícia, obsahujúca alkylalkoxylované sulfáty a určité amidy polyhydroxymastných kyselín ako povrchovo aktívne látky v kombinácii a činidlami pre potlačovanie penivosti alebo pomocnú povrchovo aktívnu zložku, alebo v určitom pomere alkylalkoxylovaný sulfát k amidu polyhydroxymastnej kyseliny a ich kombinácie.

Detergentný prípravok obsahujúci amidy polyhydroxy-mastných kyselín a alkylalkoxylované sulfáty

Oblasť techniky

Vynález sa týka detergentných kompozícií, obsahujúcich alkylalkoxylované sulfáty a amidy polyhydroxy-mastných kyselín ako povrchovo aktívne látky.

Doterajší stav techniky

Schopnosť detergentných kompozícií čistiť veľké množstvo znečistenia a škvŕn z rôznych typov tkanín pri praní ako i čistenie ostatných povrchov (napr. pevných povrchov, vlasov atď.) je veľmi dôležitá pri hodnotení detergentov. Jedným typom povrchovo aktívnej látky, ktorý je cenný z hľadiska svojej celkovej čistiacej schopnosti, obzvlášť potom z hľadiska vynikajúcej schopnosti čistenia jednotlivých škvŕn, sú povrchovo aktívne látky na báze alkylalkoxylovaných sulfátov. I keď tieto povrchovo aktívne systémy majú vynikajúcu účinnosť, je žiadúce nájsť povrchovo aktívne systémy pre rôzne účely čistenia, ktoré majú zvýšenú účinnosť čistenia tukov a olejov. Jedným z najbežnejších typov povrchovo aktívnych látok spojených s alkylalkoxylovanými povrchovo aktívnymi látkami pre zlepšenie čistiacej schopnosti tuk/olej je skupina známa ako alkylbenzénsulfonáty, obzvlášť lineárne alkylbenzénsulfonáty. Tieto povrchovo aktívne látky môžu poskytovať vynikajúce čistenie tuk/olej, v širokom rozmedzí teplôt a podmienok. Avšak alkylbenzénsulfonáty sú typicky odvodené prevažne zo surovín na báze ropy a v súčasnej dobe dochádza k zvýšeniu záujmu na znížení spotreby ropy. Preto by bolo žiadúce vyrobiť detergentné prípravky na báze alkylalkoxylovaných sulfátov, ktoré by poskytovali porovnateľné hodnoty celkovej čistiacej schopnosti so zníženým alebo dokonca eliminovaným množstvom alkylbenzénsulfonátu a jeho nahradením povrchovo aktívnou látkou, ktorá by prevažne alebo celkom bola odvodená z obnoviteľných neropných zdrojov.

Obvyklé neionogénne povrchovo aktívne látky v kombinácii s alkylalkoxylovanými sulfátmi, ako sú alkyletoxyláty, môžu poskytovať prijateľné čistenie, ale obvykle vyžadujú relatívne dlhé doby prania, vysoké teploty prania a vysokú koncentráciu povrchovo aktívnych látok pre dosiahnutie čistenia tuk/olej.

Predložený vynález poskytuje detergentné povrchovo aktívne systémy majúce vynikajúcu schopnosť čistiť tuk a olej v širokom rozsahu teplôt vody a koncentrácií pri praní kombináciou alkylalkoxylovaných sulfátov a určitých povrchovo aktívnych látok na báze amidov polyhydroxymastných kyselín. Navyiac môžu byť amidy polyhydroxymastných kyselín získané z väčšej časti alebo úplne z prírodných, obnoviteľných surovín neropného pôvodu.

V odbore boli popísané rôzne amidy polyhydroxymastných kyselín. N-acyl, N-metylglukamidy sú napríklad popísané v práci, ktorej autorom je J.W.Goodby, M.A.Marcus, E. Chin a P.L. Finn v "The Thermotropic Liquid-Crystalline Properties of Some Straight Chain Carbohydrate Amphiphiles", Liquid Crystals, 1988, zv.3, č.11, str. 1569-1581, a A.Muller-Fehrnov, V.Zabel, M.Steifa a R.Hilgenfeld v "Molecular and Crystal Structure of a Nonionic Detergent: Nonanoyl-N-Detergent: Nonanoyl-N-methylglucamide", J.Chem.Soc.Chem.Comm., 1986, str.1573-1574. Použitie N-alkyl-polyhydroxyamidových povrchovo aktívnych látok je stredom pozornosti pre použitie v biochémií, napríklad v disociácii biologických membrán. Pozri napr. článok "N-D-Gluko-N-metyl-alkanamide Compounds, a New Class of Non-Ionic Detergents For Membrane Biochemistry", Biochem.J.(1982), zv.207, str.363-366, od J.E.K.Hildretha.

Použitie N-alkylglukamidov v detergentných kompozíciách bolo už tiež popísané. US patent č. 296576, vydaný 20. decembra 1960 E.R.Wilsonovi a BG patent č.809060, publikovaný 18.februára 1959, udelený Thomas Hedley and Co., Ltd. sa týka detergentných kompozícií, obsahujúcich aniónové povrchovo aktívne látky, ktoré môžu zahrňovať N-metylglukamid, pridávaný ako činidlo zvyšujúce penenie pri nízkej teplote. Tieto zlúčeniny zahŕňajú N-acylový

radikál vyššej mastnej kyseliny s priamym reťazcom, majúcim 10 až 14 atómov atómov uhlíka. Tieto kompozície môžu tiež obsahovať pomocné materiály ako sú fosfáty alkalických kovov, silikáty alkalických kovov, sulfáty a uhličitaný. Je tiež obecné uvedené, že v kompozíciách môžu byť zahrnuté ďalšie zložky pre zlepšenie požadovaných vlastností kompozície, ako sú fluorescenčné farbivá, bieliace činidlá atď...

US patent č. 2703798, vydaný 8. marca 1955 A.M.Schwartzovi sa týka vodných detergentných kompozícií, obsahujúcich produkt kondenzačnej reakcie N-alkylglukamínu a alifatického esteru mastnej kyseliny. Produkt tejto reakcie je použiteľný vo vodných detergentných prípravkoch bez ďalšieho čistenia. Je tiež známa príprava esteru kyseliny sírovej a acylovaného glukamínu, ako je popísané v US patente č. 2717894, vydanom 13. septembra 1955 A.M.Schwartzovi.

PCT medzinárodná prihláška WO 83/04412, publikovaná 22. decembra 1983, J.Hildrethom, sa týka amfifilných zlúčenín, obsahujúcich polyhydroxylové alifatické skupiny, označené ako použiteľné pre rôzne účely zahrňujúce použitie ako povrchovo aktívne látky v kozmetických prípravkoch, liečivách, šampónoch, lotionoch a očných mastiach, ako emulgátorov a dispergačných činidiel pre lekárske použitie a v biochémií pre solubilizáciu membrán, celých buniek alebo iných tkáňových vzoriek a pre prípravu lipozómov. Týmto popisom sú zahrnuté zlúčeniny obecného vzorca $R'CON(R)CH_2R''$ a $R''CON(R)R'$, kde R je vodík alebo organická skupina, R' je alifatická uhlíkovodíková skupina o najmenej troch atómov uhlíka a R'' je zbytok aldózy.

Európsky patent č. 0285768, publikovaný 12. októbra 1988, H. Kelkenberg a spol., sa týka použitia amidov N-polyhydroxyalkylmastných kyselín ako zahusťovacích činidiel vo vodných detergentných systémoch. Zahrnuté sú amidy vzorca $R_1O(O)N(X)R_2$ kde R_1 je C_1-C_{17} (výhodne C_7-C_{17})alkyl, R_2 je vodík, C_1-C_{18} (výhodne C_1-C_6)alkyl, alebo alkylén oxid a X je polyhydroxyalkyl, majúci štyri až sedem atómov uhlíka, napr.

N-metylglukamid mastnej kyseliny kokosového tuku. Zahusťovacie vlastnosti amidov sú označené ako obzvlášť vhodné pre použitie v kvapalných povrchovo aktívnych systémoch, obsahujúcich parafínsulfonáty i keď vodné povrchovo aktívne systémy môžu obsahovať ďalšie anióntovo povrchovo aktívne látky ako sú alkylarylsulfonáty, olefínsulfonáty, soli poloesterov(?) sulfojantárovej kyseliny a étersulfonáty mastného alkoholu, polyglykoléter alkylfenolu, polyglykoléter mastného alkoholu, polyglykoléter alkylfenolu, polyglykolester mastnej kyseliny, polypropylénoxidové-polyetylénoxidové zmesné polyméry atď.. Príkladom sú šampónové formulácie parafínsulfonát/N-metylglukamid mastnej kyseliny kokosového tuku (neiónová povrchovo aktívna látka. Okrem zahusťovacích schopností sa uvádza, že amidy N-polyhydroxyalkylmastných kyselín sú vynikajúce z hľadiska znášateľnosti pri pôsobení na kožu.

US patent č. 2982737, vydaný 2. mája 1961 Boettnerovi a spol., sa týka detergentných tyčínok, obsahujúcich močovinu, povrchovo aktívne činidlo na báze laurylsulfátu sodného a N-alkylglukamidové neiónovo povrchovo aktívne činidlo, ktoré je vybrané z N-metyl, N-sorbityllauramidu a N-methyl, N-sorbitylmyristamidu.

Iné glukamidové povrchovo aktívne látky sú popísané napríklad v DT č. 2226872, publikovanom 20. decembra 1973, H.W.Eckert a spol., ktorý sa týka pracích prostriedkov, obsahujúcich jednu alebo viac povrchovo aktívnych látok a aktivačných (builder) solí vybraných zo skupiny, zahrňujúcej polymérne fosfáty, odlučovacie činidlá a pracie alkálie, zlepšených prídavkom N-acylpolyhydroxy-alkylamínu vzorca $R_1C(O)N(R)_2CH_2(CHOH)_n-CH_2OH$, kde R_1 je C_1-C_3 -alkyl, R_2 je $C_{10}-C_{22}$ alkyl a n je 3 alebo 4. N-Acylpolyhydroxyalkylamín je pridávaný ako činidlo suspendujúce nečistoty.

US patent č. 3654166, vydaný 4. apríla 1972 H.W.Eckertovi a spol., sa týka detergentných kompozícií, obsahujúcich najmenej jednu povrchovo aktívnu látku vybranú zo skupiny aniónových

povrchovo aktívnych činidiel, činidiel a obojakými iónami a neiónových povrchovo aktívnych činidiel a textilného zmäkčovadla, N-acyl,N-alkyl-polyhydroxyalkylovej zlúčeniny vzorca $R_1N(Z)COR_2$, kde R_1 je C₁₀-C₂₂alkyl, R_2 je C₇-C₂₁alkyl, R_1 a R_2 majú celkom 23 až 39 atómov uhlíka a Z je polyhydroxyalkyl, ktorý môže mať vzorec $-CH_2(CHOH)_mCH_2OH$, kde m je 3 alebo 4.

US patent č. 4021539, vydaný 3. mája 1877, H. Möllerovi a spol., sa týka kozmetických prípravkov pre ošetrovanie kože, obsahujúcich N-polyhydroxyalkylamíny, ktoré zahrňujú zlúčeniny vzorca $R_1N(R)CH(CHOH)_mR_2$, kde R_1 je H, nižší alkyl, hydroxy-nižší alkyl alebo aminoalkyl, ako i heterocyklický aminoalkyl, R je rovnaké ako R_1 , ale obe nemôžu byť H, a R_2 je CH_2OH alebo $COOH$.

Francúzsky patent č. 1360018, 26. apríl 1963, Commercial Solvents Corporation, sa týka roztokov formaldehydu stabilizovaných voči polymerizácii prídavkom amidov vzorca $RC(O)N(R_1)G$, kde R je funkčná skupina, majúca najmenej sedem atómov uhlíka, R_1 je vodík alebo nižšia alkylová skupina a G je glycitolový radikál s najmenej 5 atómami uhlíka.

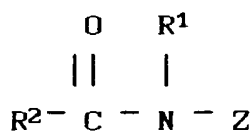
Nemecký patent č. 1261861, 29. február 1968, A. Heins, sa týka glukamínových derivátov použiteľných ako zmáčacie a dispergačné činidlo, ktoré majú vzorec $N(R)(R_1)(R_2)$, kde R je cukrový zbytok glukamínu, R_1 je C₁₀-C₂₀alkylový radikál a R_2 je C₁-C₅ acylový radikál.

GB patent publikovaný 15. februára 1956, Atlas powder Company, sa týka heterocyklických amidov a ich karboxylových esterov, o ktorých sa uvádza, že sú použiteľné ako chemické medziprodukty, emulgátory, zmáčacie a dispergačné činidlá, detergenty, zmäkčovadlá textílií, atď. Zlúčeniny sú vyjadrené vzorcom $N(R)(R_1)C(O)R_2$, kde R je zbytok hexánpentolu alebo jeho esteru s karboxylovou kyselinou, zbavený vody, R_1 je monovalentný uhl'ovodíkový radikál a $-C(O)R_2$ je acylový radikál karboxylovej kyseliny, majúci 2 až 25 atómov uhlíka.

US patent 3312627, vydaný 4. apríla 1967 D.T.Hookerovi popisuje pevné toaletné tyčinky, ktoré sú v podstate prosté aniónových detergentov a alkalických aktivačných materiálov a ktoré obsahujú určité mastné kyseliny, neiónové povrchovo aktívne látky vybrané z určitých propylénoxid-etyléndiamín-etylénoxid kondenzátov, propylénoxid-propylénglykol-etylénoxid kondenzátov a polymerovaného etylénglykolu a tiež obsahujú neiónovú plniacu zložku, ktorá môže obsahovať polyhydroxidamid vzorca $RO(O)NR^1(R^2)$, kde $DR(O)$ obsahuje od asi 10 do asi 14 atómov atómov uhlíka a R^1 a R^2 sú každý H alebo C-C-alkylové skupiny, uvedené alkylové skupiny obsahujú celkový počet atómov uhlíka od 2 do asi 7 a celkový počet substituentov-hydroxylových skupín od 2 do asi 6. V podstate podobné riešenie je uvedené v US patente č. 3312626, tiež vydanom 4. apríla 1967, D.T.Hookerovi.

Podstata vynálezu

Predložený vynález poskytuje málo peniaci detergentný prípravok, obsahujúci, obecné, povrchovo aktívnu látku - amid polyhydroxy-mastnej kyseliny vzorca



kde R^1 je H, C_1 - C_4 hydrokarbyl, 2-hydroxyethyl alebo 2-hydroxypropyl, R^2 je C_5 - C_{31} hydrokarbyl a Z je polyhydroxyhydrokarbyl, majúci lineárny hydrokarbylový reťazec s najmenej 3 hydroxylmi priamo pripojenými k tomuto reťazcu, alebo jeho alkoxylované deriváty; alkylalkoxylovanú sulfátovú povrchovo aktívnu látku; a v množstve potlačujúcom tvorbu peny látku, ktorá potlačuje tvorbu peny, výhodne vybranú zo skupiny, zahrňujúcej monokarboxylové mastné kyseliny a ich soli, silikónové činidlá, potlačujúce tvorbu peny a di-soli s alkalickým kovom monostearylfosfátov alebo fosfátových esterov

a činidlá, potlačujúce tvorbu peny na báze uhľovodíkov s vysokou molekulárnou hmotnosťou a ich zmesi; kde táto kompozícia je s výhodou charakterizovaná hmotnostným pomerom alkylalkoxylovaný sulfát : amid polyhydroxy-mastnej kyseliny asi 10:1 do asi 1:10, s výhodou asi 5:1 až asi 1:5, najvýhodnejšie od asi 4:1 do asi 1:1.

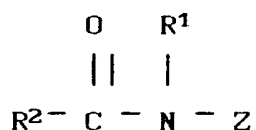
Výhodné alkylalkoxylované sulfátové povrchovo aktívne látky sú alkyl-etoxylované sulfáty so stupňom etoxylácie v rozmedzí od asi 0,5 do asi 6.

Z ďalšieho hľadiska tento vynález poskytuje detergentné prípravky, obsahujúce alkyletoxylované sulfátové povrchovo aktívne látky a amidy polyhydroxy-mastných kyselín, ako je popísané vyššie, kde R^1 je metyl, R^2 je C₉-C₁₇alkyl alebo alkenyl, Z je glycityl odvodený od redukujúceho cukru, alebo jeho alkoxylovaného derivátu a pomer alkyletoxylovaný fosfát : amid polyhydroxy - mastnej kyseliny je od asi 1:1 do asi 4:1, s výhodou asi 3:1.

V ďalšom aspekte vynálezu sú poskytnuté detergentné prípravky s amidmi polyhydroxy-mastných kyselín s alkylalkoxylovanými (s výhodou etoxylovanými) sulfátovými povrchovo aktívnymi látkami, ako je popísané vyššie, ďalej obsahujúce pomocnú povrchovo aktívnu zložku vybranú z alkylsulfátov, alkylesterov sulfonátov, alkylfenolalkoxylátov, alkylbenzénsulfonátov, alkyletoxylátov, parafínsulfonátov a alkylpolyglykozidov a ich zmesí. S výhodou pomocná povrchovo aktívna látka tvorí od asi 1 % do asi 25 % hmotnostných, detergentného prípravku. Ďalšie pomocné povrchovo aktívne látky môžu byť prítomné navyše v detergentnom prípravku, ako i prípadne detergentné zložky a iné prísady známe v odbore alebo inak žiadúce pre zahrnutie do detergentných prípravkov.

Ako je uvedené vyššie, tento vynález poskytuje prací detergentný prostriedok so zníženou penivosťou, obsahujúci ako povrchovo aktívnu látku amid polyhydroxy-mastnej kyseliny

obecného vzorca



kde R^1 je H, C_1 - C_4 hydrokarbyl, 2-hydroxyethyl alebo 2-hydroxypropyl, R^2 je C_5 - C_{31} hydrokarbyl a Z je polyhydroxyhydrokarbyl, majúci lineárny hydrokarbylový reťazec s najmenej 3 hydroxylmi priamo pripojenými k tomuto reťazcu, alebo jeho alkoxylované deriváty: alkylalkoxylovanú sulfátovú povrchovo aktívnu látku; a tvorbu peny potlačujúce množstvo látky, potlačujúce penivosť, výhodne vybrané zo skupiny, zahrňujúcej monokarboxylové mastné kyseliny a ich soli, silikónové látky, potlačujúce penivosť a uhlíkové látky, potlačujúce penivosť, a di-soli alkalických kovov a monostearylfosfáty alebo alebo fosfátovými esterami a ich zmesi. S výhodou hmotnostný pomer alkylalkoxylovaných sulfátov k amidom polyhydroxy-mastnej kyseliny je od asi 10:1 do asi 1:10, s výhodou od asi 1:5 do asi 5:1, ešte výhodnejšie od asi 4:1 do asi 1:1. Výhodne tiež alkylalkoxylovaný sulfát zahrňa alkyletoxylovanú sulfátovú povrchovoaktívnu látku, majúcu stupeň etoxylácie väčší než 0,5, typicky od asi 0,5 do asi 6, s výhodou od asi 0,5 do asi 3.

V obzvlášť výhodnom prevedení je R^1 metyl, R^2 je C_{11} - C_{17} alkyl alebo alkenyl a Z je glycityl odvodený od redukujúceho cukru, alebo jeho alkoxylovaného derivátu a pomer alkyl-etoxylovanej sulfátovej povrchovoaktívnej látky k amidu polyhydroxymastnej kyseliny je od asi 4:1 do asi 1:1.

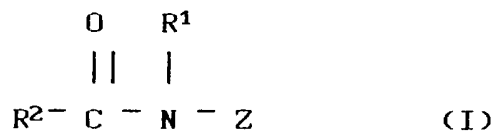
Ďalej sú detailnejšie popísané jednotlivé komponenty.

Povrchovo aktívne látky na báze amidov polyhydroxy-mastných kyselín

Kompozície podľa vynálezu budú obsahovať najmenej asi 1 %, typicky od asi 3 % do asi 50 %, s výhodou od asi 3 % do asi 30

%, povrchovo aktívnej látky na báze amidov polyhydroxy-mastných kyselín, popísaných ďalej.

Zložka povrchovo aktívnej látky na báze amidov polyhydroxy-mastných kyselín podľa predloženého vynálezu, zahrňuje zlúčeniny všeobecného vzorca I



kde R^1 je H, C_1 - C_4 hydrokarbyl, 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, alebo ich zmes, výhodne C_1 - C_4 alkyl, výhodnejšie C_1 alebo C_2 alkyl, najvýhodnejšie C_1 alkyl (t.j. metyl), a R^2 je C_5 - C_{31} hydrokarbyl, výhodne alkyl alebo alkenyl s priamym reťazcom a 7 až 19 atómami uhlíka, výhodnejšie alkyl alebo alkenyl s priamym reťazcom s 11 a 17 atómami uhlíka, alebo ich zmes, a Z je polyhydroxyhydrokarbyl, ktorý má lineárny hydrokarbylový reťazec s najmenej 3 hydroxylmi priamo pripojenými k tomuto reťazcu, alebo jeho alkoxylovaný (východne etoxylovaný alebo propoxylovaný) derivát. Z výhodne bude odvodené od redukujúceho cukru v redukčnej aminačnej reakcii; s výhodou je Z glycityl. Vhodné redukujúce cukry zahŕňajú glukózu, fruktózu, maltózu, laktózu, galaktózu, mannózu a xylózu. Ako suroviny môžu byť použité obilný sirup s vysokým podielom dextrózy, obilný sirup s vysokým obsahom fruktózy a obilný sirup s vysokým obsahom maltózy, ako i jednotlivé vyššie uvedené cukry. Tieto obilné sirupy môžu poskytovať zmes cukrových zložiek Z. Je však potrebné poznamenať, že vôbec nie je vylúčené i použitie iných vhodných surovín. Z bude výhodne vybrané zo skupiny, zahrňujúcej $-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_n-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-(\text{CHOH})_{n-1}-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_2(\text{CHOR}')(\text{CHOH})-\text{CH}_2\text{OH}$, kde n je celé číslo od 3 do 5 vrátane a R' je H alebo cyklický alebo alifatický monosacharid a jeho alkoxylované deriváty. Najvýhodnejšie sú glycityly, kde n je 4, obzvlášť $-\text{CH}_2(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$.

Vo vzorci I môže byť R^1 napríklad N-metyl, N-etyl, N-propyl, N-izopropyl, N-butyl, N-2-hydroxyetyl alebo N-2-hydroxypropyl.

R^2 -CO-N< môže byť, napríklad amid mastnej kyseliny kokosového tuku, stearamid, oleamid, lauramid, myristamid, kaprinamid, palmitamid, amid lojovej kyseliny, atď.

Z môže byť 1-deoxyglucityl, 2-deoxyfruktityl, 1-deoxymaltityl, 1-deoxygalaktityl, 1-deoxymannityl, 1-deoxymaltotrotityl, atď.

Spôsoby výroby amidov polyhydroxy-mastných kyselín sú v odbore známe. Obecne, môžu byť vyrobené reakciou alkylamínu s redukujúcim cukrom v redukčnej aminačnej reakcii, za vzniku odpovedajúcich N-alkylpolyhydroxyamínov, a potom reakciou N-alkylpolyhydroxyamínu s esterom (alifatickým) mastnej kyseliny, alebo triglyceridom v stupni kondenzácia/amidácia, za vzniku amidu N-alkyl, N-polyhydroxy-mastnej kyseliny. Spôsoby výroby kompozícií, obsahujúcich amidy polyhydroxy-mastných kyselín, sú popísané napríklad v popise GB patentu č. 809060, publikovaného 18. februára 1959, Thomas Hedley and Co., Ltd., US patentu č. 2965576, vydanom 20. decembra 1960, E.R.Wilsonovi a US patentu 2703798, Anthony M.Schwartz, vydanom 8.3.1955 a US patentu 1985424, vydanom 25. decembra 1934, Piggott, ktoré sú tu uvedené ako literárne odkazy.

Vo výhodnom procese výroby amidov N-hydroxylalkyl, N-deoxyglycityl-mastných kyselín, kde glycitylová zložka je odvodená od glukózy a N-alkylová alebo N-hydroxyalkylová funkčná skupina je N-metyl, N-etyl, N-propyl, N-butyl, N-hydroxyetyl alebo N-hydroxypropyl, sa produkt vyrobí reakciou N-alkyl- alebo N-hydroxyalkyl-glukamínu s esterom mastnej kyseliny, vybraným zo skupiny, zahrňujúcej metylester mastnej kyseliny, etylester mastnej kyseliny a triglyceridy mastnej kyseliny, za prítomnosti katalyzátora vybraného zo skupiny, zahrňujúcej fosforečnan lítny, fosforečnan sodný, fosforečnan draselný, pyrofosforečnan sodný, tripolyfosfát pentadraselný, hydroxid lítny, hydroxid sodný,

hydroxid draselný, hydroxid vápenatý, uhličitan lítny, uhličitan sodný, uhličitan draselný, vínan didraselný, vínan sodnodraselný, citrát trojsodný, zásadité kremičitany sodné, zásadité kremičitany draselné, zásadité aluminosilikáty sodné a zásadité aluminosilikáty draselné a ich zmesi. Množstvo katalyzátora je výhodné od asi 0,5 mol % so asi 50 mol %, s výhodou od asi 2,0 mol. % do asi 10 mol. % vzťahnuté na mol N-alkyl alebo N-hydroxyalkyl-glukamín. Reakcia sa výhodne vykonáva pri teplote od asi 138°C do asi 170°C, typicky od asi 20 do asi 90 minút. Ak sa v reakčnej zmesi použijú triglyceridy ako zdroj esteru mastnej kyseliny, prevádza sa reakcia tiež výhodne za použitia asi 1 až 10 hmotn. % činidla fázového prechodu, vzťahnuté na celkovú reakčnú zmes a vyjadrené ako hmotnostné percentá, vybraného zo skupiny, zahrňujúcej polyetoxyláty nasýtených mastných alkoholov, alkylpolyglykozidy, povrchovo aktívne látky na báze lineárneho glykamidu a ich zmesi.

Výhodne sa tento proces vykonáva nasledovne:

- a) predhreje sa ester mastnej kyseliny na asi 138°C až asi 170°C,
- b) pridá sa N-alkyl alebo N-hydroxyglukamín k predhriatemu esteru mastnej kyseliny a zmiešajú sa v rozsahu potrebnom k vytvoreniu dvojfázovej zmesi kvapalina/kvapalina,
- c) do reakčnej zmesi sa vmieša katalyzátor a
- d) zmes sa mieša počas potrebnej doby.

Výhodne sa tiež pridá v množstve od asi 2 % do asi 20 % predom vytvorený amid lineárnej N-alkyl/N-hydroxyalkyl, N-lineárnej glukozylmastnej kyseliny k reakčnej zmesi, vzťahnuté na hmotnosť reaktantov, ako činidla fázového prechodu, ak je esterom mastnej kyseliny triglycerid. Takto sa reakčná zmes naočkuje, čím sa zvýši reakčná rýchlosť. Konkrétne experimentálne prevedenia sú uvedené ďalej v príkladoch prevedenia.

Amidy polyhydroxy"mastnej kyseliny", ktoré sú tu použité, poskytujú výhody pre tvorcov detergentu v tom, že môžu byť pripravené plne alebo primárne z prírodných obnoviteľných východiskových surovín, a že sú odbúrateľné. Vykazujú tiež nízku

toxicitu pre vodný život.

Je potrebné vziať na vedomie, že spolu s amidmi polyhydroxy-mastných kyselín vzorca I, vznikajú v procesoch ich výroby tiež v typickom prípade neprchavé vedľajšie produkty, ako esteramidy a cyklický amid polyhydroxymastných kyselín. Hladina týchto vedľajších produktov sa bude líšiť v závislosti na použitých reakčných látkach a podmienkach procesu. S výhodou bude amid polyhydroxy-mastnej kyseliny, začlenený do detergentných prípravkov podľa vynálezu, použitý v takej forme, že kompozícia, obsahujúca amid polyhydroxy-mastnej kyseliny, pridávaná do detergentu, obsahuje menej než 10 % a s výhodou menej než 4 % cyklického amidu polyhydroxymastnej kyseliny. Prednostné postupy popísané vyššie sú výhodné v tom, že prinášajú nízke výťažky vedľajších produktov, vrátane takých cyklických amidových vedľajších produktov.

Alkylalkoxylované sulfáty.

Povrchovo aktívne látky na báze alkylalkoxylovaných sulfátov, ktoré sú tu použité, sú vo vode rozpustné soli kyselín vzorca $RO(A)_mSO_3M$, kde R je nesubstituovaný C_{10} - C_{24} alkylová alebo hydroxyalkylová skupina, ktorá má C_{10} - C_{24} alkylovú zložku, výhodne C_{12} - C_{20} alkyl alebo hydroxyalkyl, výhodnejšie C_{14} - C_{18} alkyl alebo hydroxyalkyl, A je etoxy alebo propoxyjednotka, m je väčšie než nula, typicky medzi asi 0,5 a asi 6, výhodnejšie medzi 0,5 a asi 3 a M je H alebo katión, ktorým môže byť napríklad katión kovu (napr. sodíka, draslíka, lítia, vápnika, horčíka; atď), amóniový alebo substituovaný amóniový katión. Sú tu uvažované alkyletoxylované sulfáty i alkylpropoxylované sulfáty. Špecifické príklady substituovaných amóniových katiónov zahrňujú metyl-, dimetyl-, trimetylamónium a kvartérne amóniové katióny ako je tetrametylamónium, dimetylpiperidínium a katióny odvodené od alkanolamínov, napr. monoetanolamínu, dietanolamínu a trietanolamínu a ich zmesi. Príklady povrchovo aktívnych látok sú C_{12} - C_{18} alkylpolyetoxyláty (1.0)sulfát, C_{12} - C_{18} alkylpolyetoxylát (2.25)sulfát, C_{12} - C_{18} alkylpolyetoxylát

(3.0)sulfát a C₁₂-C₁₈alkylpolyetoxylát(4.0)sulfát, kde M je obvykle vybraté zo skupiny sodík a draslík.

Činidlá potlačujúce penenie

Zlúčeniny, ktoré sú známe alebo budú známe, pre redukciu alebo potlačenie tvorby peny, môžu byť zahrnuté do prípravkov podľa vynálezu. Zahrnutie takých materiálov - "činidiel potlačajúcich penenie", bude tu žiadúce, pretože povrchovo aktívne látky na báze amidov polyhydroxymastných kyselín môžu zvyšovať stabilitu peny detergentného prípravku. Potlačovanie peny môže byť zvlášť dôležité, keď detergentný prípravok obsahuje relatívne vysoko peniacu povrchovo aktívnu látku v kombinácii s povrchovo aktívnou látkou na báze amidu polyhydroxymastnej kyseliny. Potlačovanie peny je zvlášť žiadúce pre prípravky pre použitie v automatických práčkach. Tieto práčky sú obvykle charakterizované tým, že majú bubny pre prádlo a praciú vodu, ktoré majú horizontálnu osu a otáčajú sa okolo nej. Tento typ miešania môže viesť k vysokej tvorbe peny a následkom toho ku zníženiu čistiackej schopnosti. Použitie činidiel, potlačujúcich penenie môže byť tiež obzvlášť dôležité v podmienkach prania horúcou vodou a za podmienok vysokej koncentrácie povrchovo aktívnej látky.

Ako činidlá, potlačujúce penu, môžu byť použité rôzne materiály: odborníkom sú činidlá, potlačujúce penenie, dobre známe. Sú napríklad popísané v Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, tretie vydanie, zv. 7, str. 430-447 (John Wiley and Sons, Inc., 1979). Jedna kategória činidiel, potlačujúcich penenie, je obzvlášť zaujímavá a zahŕňa monokarboxylové mastné kyseliny a ich rozpustné soli. Tieto materiály sú diskutované v US patente 2954347, vydanom 27. septembra 1960, Wayne St. John, ktorý je tu zahrnutý ako literárny odkaz. Monokarboxylové mastné kyseliny a ich soli, pre použitie ako činidlá, potlačujúce penenie, majú typicky hydrokarbylové reťazce s 10 až asi 24 atómami uhlíka, výhodne 12 až 18 atómami uhlíka. Vhodné soli zahŕňajú soli alkalických kovov

ako je sodná, draselná alebo lítna sol a amóniové a alkanolamóniové soli. Tieto materiály predstavujú výhodnú kategóriu činidiel pre potlačovanie penenia pre detergentné prípravky.

Detergentné prípravky môžu tiež obsahovať činidlá, potlačujúce penenie, ktoré nie sú povrchovo aktívnymi látkami. Tieto napríklad zahrňujú: uhľovodíky s vysokou molekulovou hmotnosťou ako sú parafíny, estery mastných kyselín (napr. triglyceridy mastných kyselín), estery mastnej kyseliny a jednosýtnych alkoholov, alifatické C₁₈-C₄₀ ketóny (napr. triglyceridy mastných kyselín), alifatické C₁₈-C₄₀ ketóny (napr. stearan), atď. Iné inhibítory penenia zahrňajú N-alkylované aminotriazíny ako sú tri- až hexa-alkylmelamíny alebo di-až tetra-alkyldiaminochlórtriazíny, vzniknuté ako produkty kyanurchloridu s dvomi alebo tromi mólmi primárneho alebo sekundárneho amínu, obsahujúceho 1 až 24 atómov uhlíka, propylénoxid a monostearylfosfáty ako je ester monostearylalkohol-fosfát a monostearyl-di-alkalický kov (napr. Na, K, Li) fosfáty a fosfátové estery. V kvapalnej forme môžu byť použité uhľovodíky ako parafíny a halogénparafíny. Kvapalné uhľovodíky budú kvapalné pri teplote miestnosti a atmosférickom tlaku, a budú mať teplotu tuhnutia v rozmedzí od asi -40°C a asi 5°C a minimálnu teplotu varu nie menšiu ako asi 110°C (atmosférický tlak). Je tiež známe používanie voskovitých uhľovodíkov, s výhodou tých, ktoré majú teplotu topenia pod asi 100°C. Uhľovodíky tvoria preferovanú kategóriu činidiel, potlačujúcich penenie pre detergentné prípravky. Uhľovodíkové činidlá, potlačujúce penenie sú popísané, napríklad v US patente č. 4265770, vydanom 5. mája 1985, Gandolfo a spol., ktorý je tu citovaný ako odkaz. Uhľovodíky zahrňajú alifatické, alicyklické, aromatické a heterocyklické nasýtené alebo nenasýtené uhľovodíky, ktoré majú asi 12 až 70 atómov uhlíka. Výraz "parafín" ako je tu použitý, zahrňa zmesi pravých parafínov a cyklických uhľovodíkov.

Iná preferovaná kategória činidiel, potlačujúcich penenie, zahrňa silikónové činidlá, potlačujúce penenie. Táto kategória

zahŕňa použitie polyorganosiloxanových olejov, ako je polydimetylsiloxán, disperzií alebo emulzií polyorganosiloxánových olejov alebo živíc a kombinácií polyorganosiloxánov s časticami oxidu kremičitého, kde polyorganosiloxán je chemisorbovaný alebo fuzovaný na oxid kremičitý. Činidlá, potlačujúce penenie na bázi silikónov, sú v odbore dobre známe a sú napríklad popísané v US patente 4265779, vydanom 5. mája 1981, Gandolfo a spol., a v európskej patentovej prihláške č. 89307851.9, publikovanej 7. februára 1990, Starch M.S., ktoré sú tu oba citované ako literárne odkazy.

Iné činidlá, potlačujúce penenie na báze silikónov, sú popísané v US patentovom spise 3455839, ktorý sa týka prípravkov a spôsobu odpenenia vodných roztokov tým, že sa do nich začlenia malé množstvá polydimetylsiloxanových kvapalín.

Zmesi silikónov a silanovaného oxidu kremičitého sú popísané napr. v nemeckej patentovej prihláške DOS 2124526. Silikónové odpeňovače a činidlá, riadiace penu v granulárnych detergentných prípravkoch, sú popísané v US patente 3933672, Bartolotta a spol. a US patent 4652392, Baginski a spol. vydané 24. marca 1987.

Príkladom činidla potlačujúceho penenie na báze silikónu množstva činidla, potlačujúceho penenie, ktoré je v podstate tvorené:

- a) polydimetylsiloxánovou kvapalinou, ktorá má viskozitu od asi 20 cs do asi 1500 cs pri 25°C,
- b) od asi 5 do asi 50 dielov na 100 dielov hmotnostných (i) siloxánovej živice, zloženej z $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ jednotiek, kde SiO_2 jednotky v pomere k $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ jednotkám a SiO_2 od asi 0, 6:1 do asi 1,2:1 a
- c) od asi 1 do asi 20 dielov na 100 dielov hmotnostných (x_i) pevného silikagélu.

Pre akýkoľvek detergentný prípravok, ktorý sa používa v automatických práčkach, by sa pena nemala tvoriť v prebytku, a tak pretekať z práčky. Činidlá, potlačujúce penu, ak sú

použité, sú výhodne prítomné v" množstve, potlačujúcom penenie". "Množstvom, potlačujúcom penenie", je mienené, že pri formulácii je možné zvoliť množstvo tohto činidla, kontrolujúceho tvorbu peny tak, že bude dostatočne kontrolovať tvorbu peny a výsledkom bude prací prípravok s nízkou penivosťou pre použitie a automatických práčkach. Množstvo činidla, kontrolujúceho penenie sa bude meniť podľa vybranej detergentnej povrchovo aktívnej látky. Napríklad pri vysoko peniacich povrchovo aktívnych látkach sa použije relatívne viac činidla kontrolujúceho penenie, pre dosiahnutie požadovaného riadenia penenia, než u menej peniaceho surfaktantu. Všeobecne by malo byť začlenené také množstvo činidla, potláčajúceho penenie, do detergentných prípravkov so zníženou penivosťou, že pena, ktorá sa tvorí počas premývacieho cyklu v automatickej práčke, (t.j. počas premiešavania detergentu vo vodnom roztoku za určitej teploty a koncentrácie), nepresiahne asi 75 % prázdneho objemu práčkového bubna, výhodne pena nepresiahne asi 50 % uvedeného prázdneho objemu, kde prázdny objem je stanovený ako rozdiel medzi celkovým objemom bubna a objemom vody plus prádla.

Ak sa ako činidlo, potlačujúce penenie použijú monokarboxylové mastné kyseliny a ich soli, budú typicky prítomné v množstvách až asi 5 % hmotnostných, vzťahnuté na detergentný prípravok. Od asi 0,5 % do asi 3 % protipenivých činidiel na báze mastných monokarboxylátov, sa obvykle používa. Protipenivé silikónové činidlá sa typicky používajú v množstvách do asi 2,0 % hmotn., vzťahnuté na detergentný prípravok, i keď môžu byť použité i množstvá vyššie. Táto horná hranica je prakticky prirodzená, pretože je samozrejmá snaha minimalizovať náklady a používať efektívne malé množstvá pre účinné potlačovanie penenia. S výhodou sa používa od asi 0,01 % do asi 1 % činidla, potlačujúceho penenie na báze silikónu, výhodnejšie od asi 0,25 % do asi 0,5 %. Tieto hodnoty v percentách hmotnostných zahŕňajú akékoľvek oxidy kremičité, ktoré môžu byť použité v kombinácii s polyorganosiloxánmi, môžu byť použité i iné materiály.

Uhl'ovodíkové činidlá, potlačujúce penenie sa typicky

používajú v množstvách v rozmedzí od asi 0,01 % do asi 5 %, i keď je možné použiť i vyššie hladiny. Monostearylfosfátové protipenivé činidlá sa typicky používajú v množstvách od asi 0,1 do asi 2 % hmotnostných prípravkov.

V ďalšom aspekte tohto vynálezu je poskytnúť detergentný prípravok, obsahujúci alkyletoxylované sulfátové povrchovo aktívne látky a amidy polyhydroxy-mastných kyselín, ako je popísané vyššie, kde R^1 je metyl, R^2 je C₉-C₁₇alkyl alebo alkenyl, výhodne C₁₁-C₁₇alkyl alebo alkenyl, Z je glycityl odvodený od redukujúceho cukru, alebo jeho alkoxylovaný derivát a pomer alkyletoxylovaného sulfátu k amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny je od asi 1,25:1 do asi 1:4, s výhodou od asi 1,25:1 do asi 1:1,25. Najpreferovanejšie amidy polyhydroxymastných kyselín sú popísané vyššie.

V ďalšom aspekte tohto vynálezu sú predložené detergentné kompozície amidov polyhydroxy-mastných kyselín a alkylalkoxylovaných (výhodne etoxylované sulfáty) ako povrchovo aktívnych látok, ako je popísané vyššie, ktoré ďalej obsahujú pomocnú povrchovo aktívnu zložku vybranú z ďalších neiónových povrchovo aktívnych látok, vybraných zo skupiny, zahrňujúcej alkyletoxyláty, alkylfenolalkoxyláty (výhodne etoxyláty) a alkylpolyglykozidy (výhodne alkyl polyglykozidy). Pomer amidov polyhydroxy-mastných kyselín k ďalšiemu neionogénnemu povrchovo aktívnemu činidlu je od asi 1:10 do asi 10:1, s výhodou asi 1:5 až asi 5:1. Môžu byť tiež pridané ďalšie povrchovo aktívne látky. Medzi najbežnejšie používané patria, ale nie sú na ne obmedzené, alkylsulfáty, alkylestersulfonáty, alkylbenzénsulfonáty, parafínsulfonáty a ich zmesi. S výhodou pomocná povrchovo aktívna zložka tvorí od asi 1 % do asi 25 % hmotnostných detergentného prípravku. V detergentných kompozíciach môžu byť ďalej prítomné ďalšie pomocné látky, ako i prípadne detergentné prísady a iné zložky známe v obore alebo inak žiadúce pre začlenenie do detergentných prípravkov. Preferované amidy polyhydroxy-mastných kyselín, alkylalkoxylované sulfáty a povrchovo aktívne látky v pomeroch popísaných vyššie sú výhodné v každom aspekte

vynálezu.

Pomocné aniónové povrchovo aktívne látky

Pomocné aniónové povrchovo aktívne látky vhodné pre čistiace účely môžu byť tiež začlenené do uvedených prípravkov. Tieto látky môžu tiež zahrňovať soli (vrátane, napríklad, sodných, draselných, amónnych a substituovaných amóniových solí ako sú mono-, di- a trietanolaminové soli) mydiel, C₉-C₂₀ lineárne alkylbenzénsulfonáty, primárne alebo sekundárne alkánsulfonáty, C₈-C₂₄-olefínsulfonáty, sulfonované polykarboxylové kyseliny pripravené sulfonáciou pyrolýzneho produktu citrátov kovov alkalických zemín, napr. ako je popísané v popise britského patentu č. 1082179, alkylglycerolsulfonáty, masťné alkylglycerolsulfonáty, masťné oleylglycerolsulfonáty, alkylfenoletylenoxidetersulfáty, parafínsulfonáty, alkylfosfáty, isothionáty ako je acylisetionát, N-acyltauráty, amidy mastných kyselín metyltauridu, alkylsukcináty a sulfosukcináty, monoestery sulfosukcinátov (obzvlášť nasýtených a nenasýtených C₁₂-C₁₈monoesterov), diestery sulfosukcinátov (obzvlášť nasýtených a nenasýtených C₆-C₁₄diesterov), diestery- N-acylsarkozinátov, sulfáty alkylpolysacharidov ako sú sulfáty alkylpolyglukozidu (neiónové nesulfátované zlúčeniny, ktoré sú ďalej popísané), rozvetvené primárne alkylsulfáty, alkylpolyetoxykarboxyláty ako sú tie, ktoré majú vzorec

$RO(CH_2CH_2O)_kCH_2COO^-M^+$, kde

R je C₈-C₂₂alkyl, k je celé číslo 0 až 10 a M je katión, tvoriaci rozpustnú soľ a masťné kyseliny esterifikované isetiónovou kyselinou a neutralizované hydroxidom sodným. Priskyričné kyseliny a hydrogenované živičné kyseliny sú rovnako vhodné, napríklad kolofónia, hydrogenovaná kolofónia a živičné kyseliny prítomné v telovom oleji alebo z neho odvodené. Ďalšie príklady sú popísané v "Surface Active Agents and Detergents" (diel I. a II., Schwartz, Perry a Berch). Rôzne také povrchovo aktívne látky sú tiež obecné popísané v US patente č. 3929678, vydanom

30. decembra 1975 Laughlinovi a spol., stípec 23, riadok 58 až stípec 29, riadok 23 (citované tu ako literárny odkaz).

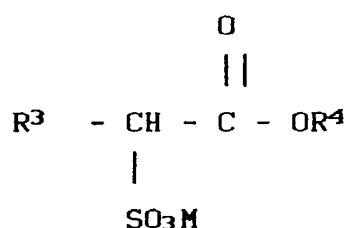
Povrchovo aktívne látky vo forme alkylsulfátov, sú vo vode rozpustné soli alebo kyseliny vzorca $ROSO_3M$, kde R je výhodne C_{10} - C_{24} hydrokarbyl, výhodne alkyl alebo hydroxyalkyl, ktorý má C_{10} - C_{20} alkylovú zložku, výhodne C_{12} - C_{18} alkylovú alebo hydroxyalkylovú zložku, a M je H alebo katión, napr. katión alkalického kovu (napr. sodný, draselný, lítny), substituované alebo nesubstituované amóniové katióny, ako je metyl-, dimetyl-, trimetylamónium a kvartérne amóniové katióny napr. tetrametylamónium a dimetylpiperidínium a katióny odvodené od alkanolamínov ako je etanolamín, dietanolamín, trietanolamín a ich zmesí a podobne. Typicky sú výhodné alkylové reťazce C_{12} - C_{16} pre nižšie teploty prania (napr. pod asi $50^\circ C$ a C_{16} - C_{18} alkylové reťazce sú výhodné pre vyššie teploty prania (napr. nad asi $50^\circ C$)).

Alkylbenzénsulfónové povrchovo aktívne látky sú v obore dobre známe. Tieto povrchovo aktívne látky majú C_9 a vyššie alkylové skupiny, výhodne lineárne alkylové skupiny, pre poskytnutie triedy lineárnych alkylbenzénsulfonátov ("LAS") obchodne dostupných povrchovo aktívnych látok. Tieto povrchovo aktívne látky môžu byť použité buď vo forme kyseliny alebo rozpustnej soli, výhodná je forma rozpustnej soli. Vhodné soli zahŕňujú soli kovov (napr. sodné, draselné a lítne), ako i substituované a nesubstituované amóniové soli ako sú tie soli, ktoré boli popísané skôr u alkylsulfátových solí.

Alkylesterové sulfonátové povrchovo aktívne látky zahŕňujú lineárne estery C_8 - C_{20} karboxylových kyselín (t.j. masných kyselín), ktoré sú sulfónované plynným SO_3 podľa "The Journal of American Oil Chemists Society", 52 (1975), str. 323-329. Vhodné východiskové materiály zahŕňajú prírodné masné substancie odvodené od loja, palmového a kokosového oleja, atď.

Výhodné alkylestersulfonátové povrchovo aktívne látky,

obzvlášť pre aplikáciu do práčiek, zahŕňajú alkylestersulfonátové povrchovo aktívne látky všeobecného vzorca



kde R^3 je C_8 - C_{20} hydrokarbyl, výhodne alkyl alebo ich kombinácie, R^4 je C_1 - C_6 hydrokarbyl, výhodne alkyl, alebo jeho kombinácie a M je kation, ktorý tvorí vo vode rozpustnú soľ s alkylestersulfonátom. Vhodné solitvorné kationy zahrňujú kationy kovov ako je sodík, draslík a lítium a substituované alebo nesubstituované amónne kationy ako je metyl-, dimetyl-, trimetyl- a kvartérne amóniové kationy, napr. tetrametylamónium a dimetylpiperidínium a kationy odvodené od alkanolamínov, napr. monoetanolamínu, dietanolamínu a trietanolamínu. Výhodne je R^3 C_{10} - C_{16} alkyl a R^4 je metyl, etyl alebo izopropyl. Obzvlášť výhodné sú metylestersulfonáty, kde R^3 je C_{14} - C_{16} alkyl.

Naviac môžu byť k aniónovým povrchovo aktívnym látkam pridané ďalšie neiónovo povrchovo aktívne látky a začlenené tak do prípravkov.

Neiónovo pomocné povrchovo aktívne detergentné látky

Vhodné neiónové detergentné povrchovo aktívne látky sú obecné uvádzané v US patente 3929678, Laughlin a spol., vydanom 30. decembra 1975, v stĺpci 13, riadok 6, ktorý je tu citovaný ako literárny odkaz. Príklady tried použiteľných neiónových povrchovo aktívnych látok, sú uvedené ďalej, nie sú však týmito príkladmi vôbec obmedzené.

1. Polyetylén-, polypropylén- a polybutylénoxidové kondenzáty alkylfenolov. Obecné je dávaná prednosť polyetylénoxidovým kondenzátom. Tieto zlúčeniny zahŕňajú kondenzačné produkty

alkylfenolov, ktoré majú alkylovú skupinu s asi 6 až 12 atómami uhlíka alebo v priamom alebo v rozvetvenom reťazci s alkylénoxidom. Vo výhodnom prevedení je etylénoxid prítomný v množstve od asi 5 do asi 25 mol etylénoxidu na mol alkylfenolu. Na trhu dostupné neiónové povrchovo aktívne činidlá tohto typu zahŕňajú Igepal™ CO-630, dodávaný CAF Corporation, a Triton™X-45, X-114, X-100 a X-102, všetky dodávané firmou Rohm and Haas Company. Tieto povrchové aktívne látky sú obecné označované ako alkylfenolalkoxyláty, napr. alkylfenoletoxyláty.

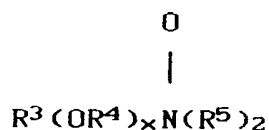
2. Kondenzačné produkty alifatických alkoholov s asi 1 až 25 mol etylénoxidu. Alkylový reťazec alifatického alkoholu môže byť priamy alebo rozvetvený, primárny alebo sekundárny a spravidla obsahuje asi 8 až asi 20 atómov uhlíka. Obzvlášť výhodné sú kondenzačné produkty alkoholov, ktoré majú alkylovú skupinu, obsahujúcu asi 10 až asi 20 atómov uhlíka s asi 2 až asi 18 mol etylénoxidu na mol alkoholu. Príklady obchodne dostupných neiónových povrchovo aktívnych látok tohoto typu zahrňujú Tergitol™15-S-9 (kondenzačný produkt C₁₁-C₁₅ lineárneho sekundárneho alkoholu a 9 mol etylénoxidu), Targitol™ 24-L-6 NMW (kondenzačný produkt C₁₂-C₁₄ primárneho alkoholu so 6 mol etylénoxidu s úzkou distribúciou molekulovej hmotnosti), oba vyrábané firmou Union Carbide Corporation, Neodol™45-9 (kondenzačný produkt C₁₄-C₁₅ lineárneho alkoholu s 9 mol etylénoxidu), Neodol™23-6,5 (kondenzačný produkt C₁₂-C₁₃ lineárneho alkoholu so 6,5 mol etylénoxidu), Neodol™45-7 (kondenzačný produkt C₁₄-C₁₅ lineárneho alkoholu so 7 mol etylénoxidu), Neodol™45-4 (kondenzačný produkt C₁₄-C₁₅ lineárneho alkoholu so 4 mol etylénoxidu), na trh dodávané spoločnosťou Shell Chemical Company, a Kyro™EOB (kondenzačný produkt C₁₃-C₁₅ alkoholu a 9 mol etylénoxidu), dodávaný firmou The Procter and Gamble Company. Tieto neiónové formy povrchovo aktívneho činidla sú obvykle označované ako "alkyletoxyláty".

3. Kondenzačné produkty etylénoxidu s hydrofóbnou bázou

vytvorenou kondenzáciou propylénoxidu s propylénglykolom. Hydrofóbny podiel týchto zlúčenín má výhodne molekulovú hmotnosť od asi 1500 do asi 1800 a je nerozpustný vo vode. Prídavok polyoxyetylénových skupín k tejto hydrofóbnej časti pôsobí zvýšenie rozpustnosti vo vode molekuly ako celku a udržiava kvapalnú charakter produktu až do bodu, kedy obsah polyoxyetylénu je asi 50 % celkovej hmotnosti kondenzačného produktu, čo zodpovedá kondenzácii až asi 40 mol etylénoxidu. Príklady zlúčenín tohto typu zahrňujú určité obchodne dostupné povrchovo aktívne látky PluronicTM, dodávané BASF.

4. Kondenzačné produkty etylénoxidu s produktom vzniknutým reakciou propylénoxidu a etyléndiamínu. Hydrofóbna skupina týchto produktov zostáva z reakčného produktu etyléndiamínu a prebytku propylénoxidu a obecné má molekulovú hmotnosť od asi 2500 do asi 3000. Táto hydrofóbna skupina je kondenzovaná s etyléndioxidom tak, že kondenzačný produkt obsahuje od asi 40 % do asi 80 % hmotn. polyoxyetylénu a má molekulovú hmotnosť od asi 5000 do asi 11000. Príklady tohto typu neiónových povrchovoaktívnych látok zahrňujú určité obchodne dostupné zlúčeniny TetronicTM, dodávané BASF.
5. Semi-polárne neiónové povrchovo aktívne látky sú zvláštnou kategóriou neiónových povrchovo aktívnych látok, ktorá zahrňa vo vode rozpustné aminoxidy, obsahujúce jednu alkylovú skupinu, ktorá má od asi 10 do asi 18 atómov uhlíka a 2 skupiny vybrané zo skupiny, zahrňajúcej alkylové skupiny a hydroxyalkylové skupiny, obsahujúce od asi 1 do asi 3 atómov uhlíka; vo vode rozpustné fosfínoksydy, obsahujúce jednu alkylovú skupinu, majúcu asi 10 až asi 18 atómov uhlíka a 2 skupiny vybrané zo skupiny, zahrňajúcej alkylové skupiny a hydroxyalkylové skupiny, obsahujúce od asi 1 do asi 3 atómov uhlíka; a vo vode rozpustné sulfoxidy, obsahujúce jednu alkylovú skupinu, ktorá má asi 10 až asi 18 atómov uhlíka a skupinu vybratú zo skupiny, zahrňajúcej alkyl a hydroxyalkylskupiny, ktoré majú od asi 1 do asi 3 atómov uhlíka.

Semipolárne neiónové detergentné povrchovo aktívne látky zahŕňajú aminoxidové povrchovo aktívne látky vzorca



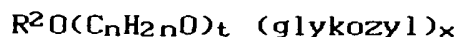
kde R^3 je alkyl, hydroxyalkyl alebo fenylová skupina alebo ich zmes, obsahujúca od asi 8 do asi 22 atómov uhlíka, R^4 je alkylénová alebo hydroxyalkylénová skupina, obsahujúca od asi 2 do asi 3 atómov kyslíka alebo ich zmesi, x má hodnotu 0 až asi 3, a každý R^5 je alkylová alebo hydroxyalkylová skupina, obsahujúca od asi 1 do asi 3 atómov uhlíka, alebo polyetylénoxidová skupina, obsahujúca od asi 1 do asi 3 etylénoxidových skupín. R^5 skupiny môžu byť spojené navzájom napr. cez atóm kyslíka alebo dusíka, za vzniku kruhovej štruktúry.

Tieto aminoxidové povrchovo aktívne látky výhodne zahŕňajú C_{10} - C_{18} alkylaminooxidy a C_8 - C_{12} alkoxyetyldihydroxyetylaminooxidy.

6. Alkylpolysacharidy popísané v US patente 456567, Llenado, vydanom 21. januára 1986, ktoré majú hydrofóbnú skupinu, obsahujúcu od asi 6 do asi 30 atómov uhlíka, výhodne od asi 10 do asi 16 atómov uhlíka, a polysacharid, napr. polyglykozid, skupinu, ktorá je hydrofilná a obsahuje od asi 1,3 do asi 2,7 sacharidových jednotiek. Môže byť použitý akýkoľvek redukujúci sacharid, obsahujúci 5 alebo 6 atómov uhlíka, napríklad glukóza, galaktóza a galaktozylové skupiny môžu nahrádzať glukozylové skupiny. (Prípadne je hydrofóbná skupina pripojená v polohách 2-, 3-, 4-, atď., čím sa získa glukóza, alebo galaktóza na rozdiel od glukozidu alebo galaktozidu). Medzisacharidové väzby môžu byť napr. medzi jednou polohou ďalších sacharidových jednotiek a 2-, 3-, 4- a/alebo 6- polohami predchádzajúcich sacharidových jednotiek.

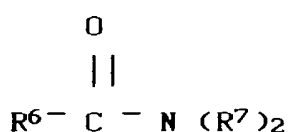
Prípadne, čo je však menej žiadúce, tu môže byť polyalkylenoxidový reťazec, spájajúci hydrofóbnú skupinu a polysacharidovú skupinu. Výhodným alkenyloxidom je etylénoxid. Typické hydrofóbne skupiny zahŕňajú alkylové skupiny, buď nasýtené alebo nenasýtené, rozvetvené alebo nerozvetvené, obsahujúce asi 8 až 18, s výhodou asi 10 až asi 16 atómov uhlíka. Výhodne je alkylovou skupinou nasýtená alkylová skupina s priamym reťazcom. Alkylová skupina môže obsahovať až asi 3 hydroxyskupiny a/alebo polyalkylénoxidový reťazec môže obsahovať až asi 10, výhodne menej než 5, alkylénoxidových skupín. Vhodnými alkylpolysacharidmi sú oktyl, nonyldecyl, undecyldodecyl, tridecyl, tetradecyl, pentadecyl, hexadecyl, heptadecyl a oktadecyl, di-, tri-, tetra-, penty-, a hexaglukozidy, galaktozidy, laktozidy, glukózy, fruktozidy, fruktózy a /alebo galaktózy. Vhodné zmesi zahrňujú kokosové alkyl-, di-, tri-, tetra-, a pentaglukozidy a lojové alkyl tetra-, penta a hexaglukozidy.

Výhodné alkylpolyglykozidy majú vzorec



kde R^2 je vybraný zo skupiny, zahrňujúcej alkyl, alkylfenyl, hydroxyalkyl, hydroxyalkylfenyl a ich zmesi, v ktorých alkylové skupiny obsahujú asi 10 až asi 18, s výhodou asi 12 až asi 14 atómov uhlíka, n je 2 alebo 3, s výhodou 2, t má hodnotu 0 až 10, s výhodou 0 a x má hodnotu od asi 1,3 do asi 10, s výhodou od asi 1,3 do asi 3, najvýhodnejšie od asi 1,3 do 2,7. Glykozylyl je s výhodou odvodený od glukózy. Pre prípravu týchto zlúčenín sa najskôr vytvorí alkohol alebo alkylpolyetoxyalkohol a potom reaguje s glukózou, alebo zdrojom glukózy, za vzniku glukozidu (pripojenie v polohe 1). Ďalšie glykozylylové jednotky potom môžu byť pripojené medzi ich polohou 1 a polohou 2-, 3-, 4-, a/alebo 6-, s výhodou 2-, predchádzajúcich glukozilylových jednotiek.

7. Povrchovo aktívne látky na báze amidu mastnej kyseliny majú vzorec

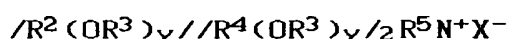


kde R^6 je alkylová skupina, obsahujúca od asi 7 do asi 21 (s výhodou od asi 9 do asi 17) atómov uhlíka a každý R^7 je vybratý zo skupiny, zahrňujúcej vodík, C_1 -4alkyl, C_1 -4-hydroxyalkyl a $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x\text{H}$, kde sa x mení od asi 1 do asi 3.

Výhodnými amidmi sú C_8 -20 amóniumamidy, monoetanolamidy, dietanolamidy a izopropanolamidy.

Katiónové povrchovo aktívne látky

Ako pomocné povrchovo aktívne látky môžu byť v detergentných prípravkoch podľa vynálezu zahrnuté tiež katiónové povrchovo aktívne látky. Katiónové povrchovo aktívne látky zahŕňajú amóniové povrchovo aktívne látky ako sú alkyldimetylamóniumhalogenidy a povrchovo aktívne látky, ktoré majú vzorec



kde R^2 je alkylová alebo alkylbenzylová skupina, ktorá má od asi 8 do asi 18 atómov uhlíka v alkylovom reťazci, každý R^3 je vybraný zo skupiny, zahrňujúcej $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ a ich zmesí, každý R^4 je vybraný zo skupiny, zahrňujúcej C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 hydroxyalkyl, benzyl, kruhovú štruktúru vytvorenú spojením dvoch R^4 skupín, $-\text{CH}_2\text{CHOH}-\text{CHOHCOR}^6\text{CHOHCH}_2\text{OH}$, kde R^6 je akákoľvek hexóza alebo hexózový polymér, ktorý má molekulovú hmotnosť menšiu než asi 1000, a vodík ak v nie je 0, R^5 je rovnaký ako R^4 alebo znamená alkylový reťazec, kde celkový počet atómov uhlíka R^2 plus R^5 nie je väčší než asi 18, každý y má hodnotu od 0 do asi 10 a súčet hodnôt y je od 0 do asi 15 a X je akýkoľvek kompatibilný katión.

Ďalšie katiónovo povrchovo aktívne látky sú tiež popísané v US patente č. 4228044, Cambre, vydanom 14. októbra 1980, ktorý je tu citovaný ako odkaz.

Ďalšie pomocné povrchovo aktívne látky

Do uvedených detergentných prípravkov môžu byť začlenené amfolytické povrchovo aktívne látky. Tieto povrchovo aktívne látky sú v širšom slova zmysle popísané ako alifatické deriváty sekundárnych alebo terciárnych amínov, alebo alifatické deriváty heterocyklických sekundárnych a terciárnych amínov, v ktorých je alifatický radikál priamy alebo rozvetvený. Jeden z alifatických substituentov obsahuje najmenej asi 8 atómov uhlíka, typicky od asi 8 do asi 18 atómov uhlíka a najmenej jeden obsahuje aniónovú vo vode rozpustnú skupinu, napr. karboxy, sulfonátovú, sulfátovú. Pozri US patent č. 3929678, Laughlin a spol., vydanom 30. decembra 1975, stípec 19, riadok 18-35 (zahrnutý tu ako literárny odkaz), kde sú uvedené príklady amfolytických povrchovo aktívnych látok.

Do detergentných prípravkov podľa vynálezu môžu byť začlenené povrchovo aktívne látky s obojakými iónami. Tieto povrchovo aktívne látky sú v širšom zmysle popísané ako deriváty sekundárnych a terciárnych amínov, deriváty heterocyklických sekundárnych a terciárnych amínov alebo deriváty kvartérnych amóniových, kvartérnych fosfóniových alebo terciárnych sulfóniových zlúčenín. Pozri US patent č. 3929678, Laughlin a spol., vydaný 30. decembra 1975, stípec 19, riadok 38 až stípec 22, riadok 48 (zahrnutý tu ako literárna citácia) pre príklady povrchovo aktívnych látok s obojakými iónami.

Amfolytické povrchovo aktívne látky a povrchovo aktívne látky s obojakými iónami sa obvykle používajú v kombinácii s jednou alebo viac aniónovými a/alebo neiónovými povrchovo aktívnymi látkami.

Aktivačné látky

Detergentné látky kompozície podľa predloženého vynálezu môžu obsahovať anorganické alebo organické detergentné aktivačné látky pre napomáhanie riadenia minerálnej tvrdosti.

Hladina aktivačných látok sa mení v širokom rozmedzí v závislosti na konečnom použití prípravku a jeho požadovanej forme. Kvapalné prípravky typicky obsahujú najmenej asi 1 %, typickejšie od asi 5 % do asi 50 % , s výhodou asi 5 % až asi 30 %, hmotnostných detergentnej aktivačnej látky. Granulárne prípravky typicky obsahujú najmenej asi 1 %, typickejšie od asi 10 % do asi 80 %, s výhodou od asi 15 % do asi 50 % hmotnostných detergentnej aktivačnej látky. Tým však nie sú vylúčené nižšie alebo vyššie hladiny aktivačnej látky.

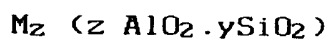
Anorganické aktivačné látky zahrňujú, ale nie sú na ne obmedzené, soli alkalických kovov, amónne a alkaloamónne soli polyfosfátov a skelných polymérnych meta-fosfátov), fosfonátov, fytové kyseliny, silikátov, karbonátov (vrátane hydrogen-karbonátov a seskvikarbonátov), sulfátov a aluminosilikátov.

Príklady silikátových aktivačných látok sú silikáty alkalických kovov, obzvlášť tie, ktoré majú pomer $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ v rozmedzí 1,6:1 až 3,2:1 a vrstvené silikáty ako sú vrstvené silikáty sodné popísané v US patente č. 4664839, vydanom 12. mája 1987 H.P. Riěckovi, ktorý je tu citovaný ako literárny odkaz pre úplnosť. Avšak môžu byť použité i iné silikáty, ako napríklad silikát horečnatý, ktorý môže slúžiť ako perliace činidlo v granulárnych prípravkoch, ako stabilizačné činidlo pre kyslíkové bielidlá a ako zložka systému pre ovládanie tvorby peny.

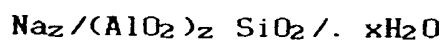
Príklady uhličitanových aktivačných látok sú uhličitaný kovov alkalických zemín a alkalických kovov, zahrňujúce uhličitan a seskvihličitan sodný a ich zmesi s ultra-jemným uhličitanom

vápenatým, ako je popísané v DE-patentovej prihláške č. 231001, publikovanej 15. novembra 1973, citovanej tu pre úplnosť ako literárny odkaz.

Alumínosilikátové aktivačné prísady sú obzvlášť vhodné v predloženom vynáleze. Aluminosilikátové aktivačné látky sú veľmi dôležité v najčastejšie na trhu dostupných granulárnych detergentných prípravkoch a môžu byť tiež podstatnou aktivačnou zložkou v kvapalných detergentných prípravkoch. Aluminosilikátové aktivačné látky zahrňujú látky, majúce empirický vzorec:

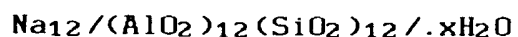


kde M je sodík, draslík, amónny alebo substituovaný amónny substituent, z je od asi 0,5 do asi 2 a Y je 1; taký materiál má iónovú kapacitu pre horčík najmenej asi 50 miligramov ekvivalentu $CaCO_3$ tvrdosti na gram bezvodého aluminosilikátu. Výhodnými aluminosilikátmi sú zeolitové aktivačné látky, ktoré majú vzorec



kde z a Y sú celé čísla najmenej 6, molárny pomer z ku y je v rozmedzí od 1,0 do asi 0,5 a x je celé číslo od asi 15 do asi 24.

Vhodné aluminosilikátové iónovymenné materiály sú obchodne dostupné. Tieto aluminosilikáty môžu byť kryštalické alebo mať amorfnú štruktúru a môžu to byť aluminosilikáty z prírodných zdrojov alebo syntetické. Spôsob prípravy aluminosilikátových iónovymenných materiálov je popísaný v US patente 3985669, Krummel a spol., vydanom 12. októbra 1976, ktorý je tu citovaný pre úplnosť ako literárny odkaz. Výhodné syntetické kryštalické aluminosilikátové iónovymenné živice, ktoré sú v tomto riešení použiteľné, sú dostupné pod označením Zeolit A, Zeolit P (B) a Zeolit X. Vo zvlášť výhodnom vyhotovení, majú kryštalické aluminosilikátové iónovymenné materiály vzorec:



kde x má hodnotu od asi 20 do asi 30, obzvlášť asi 27. Tento materiál je známy ako Zeolit A. Výhodne majú častice aluminosilikátov veľkosť od asi 0,1 do 10 mikrometrov v priemere.

Špecifické príklady polyfosfátov sú tripolyfosfáty alkalických kovov, sodný, draselný a amónny pyrofosfát, sodný a draselný ortofosfát, sodný polymetafosfát so stupňom polymerácie v rozmedzí od asi 6 do asi 21 a soli kyseliny fytovej.

Príklady fosfonátových aktivačných solí sú vo vode rozpustné soli etán-1-hydroxy-1,1-difosfonátu, obzvlášť sodné a draselné soli, vo vode rozpustné soli metyléndisfónovej kyseliny, napr. trojsodné a trojdraselné soli a vo vode rozpustné soli substituovaných metyléndifosfónových kyselín, ako sú trojsodné a trojdraselné soli etylidén, izopropylidén, benzylmetylidén a halogénmetylidénfosfonátov. Fosfonátové aktivačné soli vyššie uvedených typov sú popísané v US patentoch č. 3159581 a 321030, vydaných 1. decembra 1964 a 19. októbra 1965, Diehl, US patentu č. 3422021, vydanom 14. januára 1969, Roy a US patentu č. 3400148 a 3422137, vydanom 3. septembra 1968 a 14. januára 1969, Quimby, o ich popisoch je tu zmienené pre úplnosť.

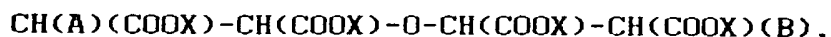
Organické detergentné aktivačné látky vhodné pre účely predloženého vynálezu, zahrňujú, ale nie sú na ne obmedzené, veľké množstvo polykarboxylátových zlúčenín. Ako je tu použité, "polykarboxyláty" predstavujú zlúčeniny, ktoré majú viac karboxylátových skupín, výhodne najmenej 3 karboxyláty.

Polykarboxylátové aktivačné látky môžu byť obecné pridané k prípravku v kyslej forme, ale môžu tiež byť pridané vo forme neutralizovanej soli. Ak sa použijú vo forme soli, sú výhodné soli alkalických kovov, ako sol sodná, draselná, a lítna, obzvlášť sodné soli, alebo amónne a substituované amónne soli

(napríklad alkanolamónne).

Medzi polykarboxylátovými aktivačnými prísadami sú zahrnuté rôzne kategórie vhodných materiálov. Jedna dôležitá kategória polykarboxylátových aktivačných látok sú éterpolykarboxyláty. Značný počet éterpolykarboxylátov bol už popísaný pre použitie ako detergentných aktivačných látok. Príklady vhodných éterpolykarboxylátov zahrňujú oxydisukcináty ako je popísané Bergom v US patente 3128287, vydanom 7. apríla 1964 a Lambertim a spol., US patent 3635830, vydanom 18. januára 1972, ktoré sú tu oba zahrnuté ako literárny odkaz.

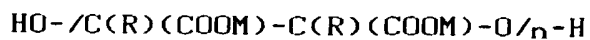
Špecifický typ éterpolykarboxylátov vhodných ako aktivačné látky podľa predloženého vynálezu tiež zahrňuje látky, ktoré majú obecný vzorec



kde A je H alebo OH, B je H alebo $-\text{O}-\text{CH}(\text{COOX})-\text{CH}_2(\text{COOX})$ a X H alebo solitvorný katión. Napríklad, ak vo vyššie uvedenom vzorci sú A a B oba H, potom je zlúčeninou oxydijantárová kyselina a jej vo vode rozpustné soli. Ak je A OH a B je H, potom je zlúčeninou tartrát monoantárovej kyseliny (TMS) a jej vo vode rozpustné soli. Ak A je H a B je $-\text{O}-\text{CH}(\text{COOX})-\text{CH}_2(\text{COOX})$, potom je zlúčeninou tartrát diantárovej kyseliny (TDS) a jej vo vode rozpustné soli. Zmesi týchto aktivačných látok sú obzvlášť výhodné pre použitie v tomto vynáleze. Obzvlášť sú výhodné zmesi TMS a TDS v hmotnostnom pomere TMS k TDS od asi 97:3 do asi 20:80. Tieto aktivačné látky sú popísané v US patente 4663071, vydanom Bushovi a spol. 5. mája 1987.

Vhodné éterpolykarboxyláty tiež zahrňajú cyklické zlúčeniny, obzvlášť alicyklické zlúčeniny, ako sú popísané v US patente 3923679, 3835163, 4158635, 4120874 a 4102903, ktoré sú tu všetky zahrnuté ako literárne odkazy pre úplnosť.

Ďalšie vhodné čistiace aktivačné prísady zahŕňajú éterhydroxypolykarboxyláty vzorca



kde M je vodík alebo kation, ktorého výsledná sol je rozpustná vo vode, s výhodou kation alkalického kovu, amónny alebo substituovaný amónny kation, n je asi 2 až asi 15 (výhodne je n asi 2 až asi 10, výhodne asi 2 až asi 4) a každý R je rovnaký alebo rozdielny a je vybraný zo skupiny, zahŕňajúcej vodík, C₁₋₄ alkyl alebo C₁₋₄-substituovaný alkyl (výhodne je R vodík).

Ešte ďalšie éterpolykarboxyláty zahŕňajú kopolyméry maleínanhydridu s etylénom alebo vinylmetyléter, 1,3,5-trihydroxybenzén-2,4,6-trisulfónovou kyselinou a kyselinou karboxymetyljantárovou.

Organické polykarboxylátové aktivačné prísady tiež zahŕňajú rôzne soli alkalických kovov, amónne a substituované amónne soli polyoctových kyselín. Príklady aktivačných solí na báze polyoctovej kyseliny sú sodná, draselná, lítna, amónna a substituovaná amónna sol kyseliny etyléndiamíntetraoctovej a nitriloctovej kyseliny.

Zahrnuté sú tiež polykarboxyláty ako je kyselina mellitová, jantárová, polymaleínová, benzén-1,3,5-trikarboxylová, benzénpentakarboxylová a karboxymetyloxyjantárová kyselina a ich rozpustné soli.

Citrátové aktivačné látky, napr. kyselina citrónová a jej rozpustné soli, sú polykarboxylátovými aktivačnými prísadami obzvlášť dôležitými pre vysoko účinné kvapalné detergentné prípravky, ale môžu byť tiež použité v granulárnych prípravkoch. Vhodné soli zahŕňajú soli kovov ako soli sodné, lítne a draselné ako i amónne a substituované amónne soli.

Iné karboxylátové aktivačné látky zahrňujú karboxylované cukry, popísané v US patente 3723322, Diehl, vydanom 28. marca 1972, ktorý je tu citovaný ako odkaz pre úplnosť.

V detergentných prípravkoch podľa vynálezu sú tiež vhodné 3, 3-dikarboxy-4-oxa-1,6-hexadienoáty a od nich odvodené zlúčeniny popísané v US patente 4566984, Bush, vydanom 28. januára 1986. Vhodné aktivačné látky na báze jantárovej kyseliny zahrňajú C₅-20 alkyl-jantárové kyseliny a ich soli. Obzvlášť výhodnou zlúčeninou tohoto typu je dodecyljantárová kyselina. Alkyljantárové kyseliny majú typický vzorec R-CH(COOH)CH₂(COOH), t.j. deriváty jantárovej kyseliny, kde R je uhlovodík, napr. C₁₀-20alkyl alebo alkenyl, s výhodou C₁₂-16 alebo kde R môže byť substituovaný hydroxylovými, sulfo, sulfoxy alebo sulfónovými substituentami, sú všetky popísané vo vyššie uvedených patentoch.

Sukcinátové aktivačné látky sú výhodne použité vo forme ich vo vode rozpustných solí, zahrňujúcich sodné, draselné, amónne a alkanolamónne soli.

Špecifické príklady sukcinátových aktivačných látok zahrňujú: laurylsukcinát, myristylsukcinát, palmitylsukcinát, 2-dodecenylylsukcinát (výhodne), 2-pentadecenylylsukcinát a podobne. Laurylsukcináty sú výhodné aktivačné látky tejto skupiny a sú popísané v európskej patentovej prihláške 86200690.5/0200263, publikovanej 5. novembra 1986.

Príklady vhodných aktivačných látok tiež zahrňajú sodný a draselný karboxymetyloxymalonát, karboxymetyloxysukcinát, cis-cyklohexán-hexakarboxylát, cis-cyklopentyl-tetrakarboxylát, vo vode rozpustné polyakryláty (tieto polyakryláty, ktoré majú molekulovú hmotnosť väčšiu než asi 2000 môžu byť tiež účinne použité ako disperganty) a kopolymér maleínhydridu s vinylmetyltérom alebo etylénom.

Iné vhodné polykarboxyláty sú polyacetalkarboxyláty popísané v US patente 4144226, Crutchfield a spol., vydanom 13. marca

1979, ktorý je citovaný tu ako odkaz pre úplnosť. Tieto polyacetylkarboxyláty môžu byť pripravé tak, že za uvedú do vzájomného kontaktu, za polymeračných podmienok, ester glyoxylovej kyseliny a iniciátor polymerácie. Výsledný polyacetalkarboxylátový ester sa potom pripojí k chemicky stabilným koncovým skupinám pre stabilizáciu polyacetalkarboxylátu voči rýchlej depolymerácii v alkalickom roztoku, prevedie sa na odpovedajúcu sol a pridá sa k povrchovo aktívnej látke.

Polykarboxylátové aktivačné činidlá sú tiež popísané v US patente 330867, Diehl, vydanom 7. marca 1967, ktorý je tu zahrnutý pre úplnosť. Takéto materiály zahŕňajú homo- a kopolyméry alifatických karboxylových kyselín ako je kyselina maleínová, itakónová, mesakónová, fumarová, akonitínová, citrakónová a metylénmalónová.

Iné organické aktivačné látky známe v odore môžu byť tiež použité. Napríklad monokarboxylové kyseliny a ich rozpustné soli, majúce dlhý hydrokarbylový reťazec, môžu byť použité. Tieto tiež zahŕňajú materiály obecné nazvané ako "mydlá". Obvyklé sú dĺžky reťazca C₁₀-C₂₀. Hydrokarbyly môžu byť nasýtené alebo nenasýtené.

Enzýmy

V detergentných prípravkoch môžu byť tiež zahrnuté enzýmy pre radu účelov, ktoré zahŕňajú odstraňovanie škvŕn na báze proteínov, cukrov, alebo triglyceridov, napríklad pre prevenciu prenosu uvoľneného farbiva. Enzýmy, ktoré sa začleňujú do prípravkov, zahŕňajú proteázy, mylázy, lipázy, celulózy a peroxidázy ako i ich zmesi. Môžu byť akéhokoľvek vhodného pôvodu ako z rastlinných, živočíšnych, fungálnych a kvasinkových zdrojov. Ich voľba sa však riadi rôznymi faktormi, ako je pH-aktivita a/alebo optimum stability, termostabilita, stabilita k aktívnym detergentom, aktivačným látkam a pod. Z tohto hľadiska sú preferované bakteriálne alebo fungálne enzýmy, ako sú bakteriálne amylázy a proteázy a fungálne celulózy.

Vhodnými príkladmi proteáz sú subtilizíny, ktoré môžu byť získané zo zvláštnych kmeňov a *B. subtilis* a *B. licheniformis*. Ďalšia vhodná proteáza sa získa z kmeňa *Bacillus*, majúca maximum aktivity v rozmedzí pH 8-12, vyvinutá a predávaná firmou Novo Industries A/S pod registrovanou ochrannou známkou Esperase^R. Príprava tohto enzýmu a analogických enzýmov je popísaná v britskom patente č. 1243784 firmy Novo. Proteolytické enzýmy vhodné pre odstránenie škvŕn na báze bielkovín sú obchodne dostupné a zahŕňajú látky pod ochrannými označeniami ALC AL ASETM a S AVIN ASETM od Novo Industries A/S (Dánsko) a M AX AT ASETM od International Bio-Synthetics, Inc. (Holandsko).

Zaujímavé v kategórii proteolytických enzýmov, obzvlášť pre kvapalné detergentné prípravky, sú enzýmy označované ako Protease A a Protease B. Protease A a metódy jej prípravy sú popísané v európskej patentovej prihláške 130756, publikovanej 9. januára 1985, ktorá je tu citovaná pre úplnosť. Protease B je proteolytický enzým, ktorý sa od Protease A líši tým, že má leucín nahradený tyrozínom v polohe 217 vo svojej aminokyselinovej sekvencii. Protease B je popísaná v európskej patentovej prihláške č. 87303761.8, zverejnenej 28. apríla 1987, ktorá je tu citovaná ako odkaz. Spôsoby prípravy Protease B sú tiež popísané v európskej patentovej prihláške 130756, Bott a spol., publikovanej 9. januára 1985, ktorá je tu citovaná ako odkaz.

Amylázy zahŕňajú napríklad α -amylázy získané zo špeciálneho kmeňa *B. licheniformis*, popísaného detailnejšie v popise britského patentu č. 1296839 (Novo), zahrnutom tu ako odkaz. Amylotické proteíny zahŕňajú napríklad RAPIDASETM, International Bio-Synthetic, Inc. a TERMAMYLTM, Novo Industries.

Celulázy vhodné v predložennom vynáleze zahŕňajú bakteriálne a fungálne celulázy. Výhodne budú tieto mať pH optimum medzi 5 a 9,5. Vhodné celulázy sú popísané v US patente 4435307, Berbesgaard a spol., vydanom 6. marca 1984, ktorý je tu zahrnutý

ako odkaz, ktorý popisuje fungálnu celulózu produkovanú *Humicola insolens*. Vhodné celulózy sú tiež popísané v GB-A-2075028, GB-A-2095275 a DE-OS 2247832.

Príklady takých celuláz sú celulózy produkované kmeňom *Humicola insolens* (*Humicola grises* var. *thermoidea*, obzvlášť *humicola* kmeňom DSM 1800 a celulózy produkované pliesňou *Bacillus N* alebo celulóza 212, produkovaná pliesňou patriacou k rodu *Acremonas* a celulóza extrahovaná z hepatopankreatu morského mákkyša (*Doleballa Auricula Solander*).

Vhodné lipázové enzýmy pre detergentné použitie zahrňujú tie, ktoré sú produkované mikroorganizmami skupiny *Pseudomonas*, ako je *Pseudomonas stutzeri* ATCC 19.19154, ako je popísané v britskom patente č. 1372034, ktorý je tu zahrnutý ako odkaz. Vhodné lipázy zahrňujú tie, ktoré vykazujú pozitívnu imunologickú krížovú reakciu s protilátkou lipázy, produkovanou mikroorganizmom *Pseudomonas fluorescences* IAM 1057. Táto lipáza a jej spôsob čistenia boli popísané v japonskej patentovej prihláške č. 53-20487, zverejnenej 24. februára 1978. Táto lipáza je dostupná od Amano Pharmaceutical Co., Ltd., Nagoya, Japonsko pod ochrannou značkou Lipase P "Amano", ďalej tu označovaná ako "Amano-P". Takéto lipázy podľa predloženého vynálezu by mali vykazovať pozitívnu imunologickú krížovú reakciu s Amano-P protilátkou, za použitia štandardného a dobre známeho imunodifúzneho postupu podľa Ouchterlonyho (*Acta. Med. Scan.*, 133, str. 76-79, 1950). Tieto lipázy a spôsob ich imunologickej reakcie a Amano-P, sú tiež popísané v US patente 4707291, Thom a spol., vydanom 17. novembra 1987, ktorý je tu citovaný ako odkaz. Ich typickými príkladmi sú Amano-P lipáza, lipáza z *Pseudomonas fragi* FERM 1339 (dostupná pod obchodným názvom Amano-CES), lipázy z *Chromobacter viacosum*, napr. *Chromobacter viscosum* var. *lypolyticum* NRRLB, obchodne dostupné od Toyo Jozo Co., Tagata, Japonsko a ďalší *Chromobacter viscosum* lipázy od U.S. Biochemical Corp., USA a Biosynth. Co., Holandsko a lipázy z *Pseudomonas gladioli*.

Peroxidázové enzýmy sú používané v kombinácii so zdrojmi kyslíka, napr. peruhličitanmi, perboritanmi, persíranmi, peroxidom vodíka atď. Tieto sú používané pre "bielenie roztoku", t.j. pre zabránenie prenosu farbív alebo pigmentov odstránených zo substrátu počas pracíh operácií na iné substráty v pracom roztoku. Peroxidázové enzýmy sú v odbore známe a zahŕňajú, napríklad, chrenovú peroxidázu, ligninázu a halogénperoxidázu, ako i chlór a bróm-peroxidázu. Prípravky detergentov, obsahujúcich peroxidázu, sú popísané, napríklad v PCT medzinárodnej prihláške WO 89/099813, publikovanej 19. októbra 1989, Kirk O., udelenú firme Novo Industries A/S, ktorá je tu citovaná pre úplnosť.

Široká škála enzýmových materiálov a spôsobov pre ich inkorporáciu do syntetických detergentných granúlí je tiež popísaná v US patente č. 3553139, vydanom 5. januára 1971 Mc Cartymu a spol., (citované tu ako odkaz). Enzýmy sú ďalej popísané v US patente č. 4101457, Place a spol. vydanom 18. júla 1978 a v US patente č. 4507219, Hughes, vydanom 25. marca 1985 /oba uvádzame ako odkaz). Enzýmové materiály vhodné pre tepelné detergentné prípravky a ich inkorporáciu do takýchto prípravkov sú popísané v US patente 4261868, Hora a spol., vydanom 14. apríla 1981, ktorá je tu uvedený ako odkaz.

Enzýmy sú obvykle inkorporované v množstvách dostatočných pre zaistenie až asi 5 mg, typickejšie asi 0,05 mg až asi 3 mg, aktívneho enzýmu na gram prípravku.

Pre granulárne detergenty sú enzýmy výhodne poťahované alebo upravované do perličiek pomocou prísad inertných voči enzýmom pre minimalizáciu tvorby prachu a zlepšenie skladovacej stability. Techniky prevedenia sú veľmi dobre v odbore známe. V kvapalných prípravkoch je výhodné použiť enzýmový stabilizačný systém. Enzýmové stabilizačné techniky pre vodné detergentné prípravky sú v obore dobre známe. Napríklad jedna technika stabilizácie enzýmov vo vodných roztokoch zahrňuje použitie voľných vápenatých iónov zo zdrojov ako je octan vápenatý, mravčan vápenatý

a propionát vápenatý. Ióny vápnika môžu byť použité v kombinácii so soľami karboxylových kyselín s krátkym reťazcom, výhodne formiáty. Pozri napr. US patent 4318818, Letton a spol., vydaný 9. marca 1982, ktorý je tu uvádzaný ako odkaz. Bolo tiež navrhnuté použitie polyólov ako je glycerol a sorbitol, alkoxyalkoholy, dialkylglykolétery, zmesi polyvalentných alkoholov s polyfunkčnými alifatickými amínmi (napr. alkanolamíny ako je dietanolamín, trietanolamín, di-izopropanolamín atď.) a kyseliny boritej alebo boritanu alkalického kovu. Techniky stabilizácie enzýmov sú ďalej popísané a ich príklady uvedené v US patente 4261868, vydanom 14. apríla 1981 Hornovi aa spol., US patentu 3600319, vydanom 17. augusta 1971 Gedgeovci a spol., ktoré sú tu uvádzané ako citácie a v európskej patentovej zverejnenej prihláške č. 0199405, prihláške č. 86200486.5, publikovanej 29. októbra 1986, Venegas. Sú preferované stabilizátory, ktoré neobsahujú kyselinu boritú a boritany. Enzýmové stabilizačné systémy sú tiež popísané napríklad v US patentoch č. 4261868, 3600319 a 3519570.

Bieliace zlúčeniny - bieliace činidlá a aktivátory bielenia

Detergentné prípravky podľa vynálezu môžu obsahovať bieliace činidlá alebo bieliace kompozície, obsahujúce bieliace činidlo a jeden alebo viac aktivátorov nielenia. Ak je prítomná bieliaca zlúčenina, buď typicky prítomná v množstve od asi 1 % do asi 20 %, typickejšie od asi 1% do asi 10 % detergentného prípravku. Obecne sú bieliace zlúčeniny prípadnými zložkami v nekvapalných prípravkoch, napr. granulárnych detergentoch. Ak je prítomný, je množstvo bieliaceho aktivátora typicky od asi 0,1 % do asi 60 %, typickejšie od asi 0,5 % do asi 40 % bieliacej kompozície.

Bieliace činidlá, ktoré sa tu používajú, môžu byť akékoľvek bieliace činidlá vhodné pre detergentné prípravky pre čistenie textílií, pevných povrchov alebo pre iné čistiacie účely, ktoré sú známe alebo sa stávajú známymi. Tieto zahrňujú kyslíkaté bieliidlá ako i iné bieliace činidlá. Pre pranie za podmienok pod asi 50°C, obzvlášť pod asi 40 °C, je výhodné, aby kompozície

neobsahovali boritany alebo materiál, ktorý môže tvoriť boritany in situ (t. j. boritany tvoriaci materiál) pri skladovaní detergentu alebo podmienkach prania. Za týchto podmienok je tiež výhodné, že sa použije bieliace činidlo, ktoré neobsahuje boritany alebo ho netvorí. Výhodne sú detergenty používané pri týchto teplotách v podstate prosté boritanov a materiálu tvoriaceho boritany. Výraz "v podstate prostý boritanov a materiálov tvoriacich boritany" znamená, že prípravok neobsahuje viac než asi 2 % hmotnostné materiálu, tvoriaceho boritan alebo obsahujúceho boritan akéhokoľvek typu, výhodne nie viac než 1%, výhodnejšie 0 %.

Jedna kategória bieliacich činidiel, ktorá môže byť použitá, zahrňuje bieliace činidlá na báze peroxykarboxylových kyselín a ich solí. Vhodné príklady tejto kategórie činidiel zahrňujú hexahydrát monoperoxyftalátu horečnatého, horečnatú sol kyseliny meta-chlórbenzoovej, 4-nonylamino-4-oxoperoxymaslovú kyselinu a diperoxydodekandiovú kyselinu. Také bieliace činidlá sú popísané v US patente č. 4483781, Hartman, vydanom 20. novembra 1984, US patentovej prihláške 740448, Burns a spol., podanej 3. júna 1985, európskej patentovej prihláške 0133354, Benks a spol., publikovanej 20. februára 1985 a v US patente č. 4412943, Chung a spol. vydanom 1. novembra 1983, ktoré sú tu všetky citované ako literárne odkazy. Vysoko preferované bieliace činidlá tiež zahrňujú 6-nonylamino-6-oxoperoxykaprónovú kyselinu ako je popísané v US patente č. 4634551, vydanom 6. januára 1987, Burns.

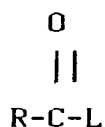
Iná kategória bieliacich činidiel, ktorá môže byť použitá, zahrňuje halogénové bieliace činidlá. Príklady hypohalitových bieliacich činidiel napríklad zahrňujú tichlórizokyanurovú kyselinu a sodné a draselné dichlórizokyanuráty a N-chlór a N-bróm-alkylsulfonamidy. Také materiály sa normálne pridávajú v množstve 0,5 - 10 % hmotnostných konečného produktu, s výhodou 1-5 % hmotnostných.

Môžu byť tiež použité peroxidové bieliace činidlá. Vhodné peroxidové bieliace činidlá zahrňujú peroxyhydrát uhličitanu

sodného, peroxyhydrát pyrofosfátu sodného, peroxyhydrát močoviny a peroxid sodný.

Peroxidové bieliace činidlá sú výhodne kombinované s aktivátormi bielenia, čo vedie k in situ produkcii vo vodnom roztoku (t.j. behom pracieho procesu) peroxykyseliny, zodpovedajúcej aktivátoru bielenia.

Výhodné aktivátory bielenia začlenené do prípravkov podľa predloženého vynálezu majú obecný vzorec



kde R je alkylová skupina, obsahujúca od asi 1 do asi 18 atómov uhlíka, kde najdlhší lineárny alkylový reťazec vybiehajúci od karbonylového kyslíka a nadväzujúci naň obsahuje vrátane neho asi 6 až asi 10 atómov uhlíka a L je odštiepiteľná skupina, ktorej konjugovaná kyselina má pKa v rozmedzí od asi 4 do asi 13. Aktivátory bielenia sú popísané v US patente č. 4915854, vydanom 10. apríla 1990 Maovi a spol., ktorý je tu zahrnutý ako odkaz a v US patente č. 4412934, ktorý tu už skôr bol uvedený.

Bieliace činidlá iné než kyslíkaté bieliace činidlá sú známe v odbore a môžu byť v danom prípade použité. Jeden typ nekyslíkatého bieliaceho činidla, ktorý je obzvlášť zaujímavý, zahrňuje fotoaktivované bieliace činidlá ako je sulfonovaný ftalocyanín zinku a hliníka. Tieto materiály je možné ukladať do substrátu behom pracieho procesu. Po ožiarení svetlom, za prítomnosti kyslíka, ako po zavedení látok k sušeniu na dennom svetle, sa sulfonovaný ftalocyanín zinku aktivuje a následkom toho sa substrát bieli. Výhodné ftalocyaníny zinku a fotoaktivované bieliace procesy sú popísané v US patente č. 4033718, vydanom 5. júla 1977, Holcombe a spol., ktorý je tu uvedený ako odkaz. Typicky budú detergentné kompozície obsahovať asi 0,025 % až asi 1,25 % hmotnostných sulfonovaného ftalocyanínu zinku.

Polymérne činidlá pre uvoľňovanie nečistôt

V praktickom prevedení vynálezu môžu byť použité akékoľvek polymérne činidlá pre uvoľňovanie nečistôt, ktoré sú odborníkom známe. Polymérne činidlá pre uvoľňovanie nečistôt sú charakteristickou tým, že majú ako hydrofilné segmenty pre hydrofilizáciu povrchu hydrofóbných vlákien ako je polyester a nylon, tak hydrofóbné segmenty, pre ukladanie na hydrofóbných vláknach a pre to, aby k nim zostali priľnuté po celom praní a máchaní a tak slúžili ako zakotvenie pre hydrofilné segmenty. Tak sa umožní, aby škvrny, ktoré sa objavujú po ošetrovaní činidlom uvoľňujúcim nečistotu, boli ľahšie vyčistené v ďalších pracovných procesoch.

I keď môže byť prospešné používať polymérne činidlá pre uvoľňovanie nečistôt v akomkoľvek tu uvádzanom detergentnom prípravku, obzvlášť prípravku určenému pre pracie a iné aplikácie, kde je potrebné odstránenie mastnoty a oleja z hydrofóbných povrchov, prítomnosť amidu polyhydroxymastnej kyseliny v detergentných prípravkoch, obsahujúcich takisto aniónové povrchovo aktívne látky, môže zvyšovať účinnosť mnohých obvykle využívaných typov polymérnych činidiel pre uvoľňovanie nečistôt. Aniónové povrchovo aktívne látky interferujú so schopnosťou niektorých činidiel uvoľňujúcich nečistoty, ukladať sa pod a priľnúť k hydrofóbnym povrchom. Tieto polymérne činidlá, uvoľňujúce znečistenie, majú neiónové hydrofilné segmenty alebo hydrofóbné segmenty, ktoré sú interaktívne s aniónovými povrchovo aktívnymi látkami.

Kompozície, pri ktorých je možné zlepšenie účinnosti polymérnych činidiel, uvoľňujúcich znečistenie docieľajú použitím amidov polyhydroxymastných kyselín sú tie, ktoré obsahujú aniónový povrchovo aktívny systém, činidlo pre uvoľnenie nečistôt interaktívne s aniónovým povrchovo aktívnym činidlom a amid polyhydroxymastnej kyseliny, zosilujúci účinok činidla, uvoľňujúceho znečistenie (PFA), kde: (I) interakcie aniónového

povrchovo aktívneho činidla medzi činidlom, uvoľňujúcim znečistenie a systémom aniónového povrchovo aktívneho činidla detergentnej kompozície, môže byť znázornená porovnaním úrovne ukladania činidla, uvoľňujúceho znečistenie (SRA) na hydrofóbných vláknach (napr. polyestere) vo vodnom roztoku medzi (A) a "kontrolným" pokusom, v ktorom sa meria ukladanie SRA detergentnej kompozície vo vodnom roztoku za neprítomnosti ďalších prísad detergentu, a (B) skúškou "SRA/aniónové povrchovo aktívne činidlo", kde sa rovnaký typ a množstvo aniónového systému povrchovo aktívneho činidla použitého v detergentnej kompozícii kombinuje vo vodnom roztoku so SRA, pri rovnakom hmotnostnom pomere SRE k aniónovému systému povrchovo detergentného prípravku, pričom znížené ukladanie v (B) voči (A) ukazuje interakciu aniónového povrchovo aktívneho činidla; a (II) či detergentný prípravok obsahuje množstvo amidu polyhydroxymastnej kyseliny, podporujúce činidlo pre uvoľňovanie nečistôt môže byť určené porovnaním ukladania SRA skúšky SRA/aniónové povrchovo aktívne činidlo z (B) a ukladania činidla pre uvoľňovanie nečistôt v (C) v "SRA/aniónové povrchovo aktívne činidlo/PFA" skúške, kde je kombinovaná rovnaká úroveň amidu polyhydroxymastnej kyseliny detergentného prípravku s činidlom pre uvoľňovanie nečistôt a aniónovým systémom povrchovo aktívneho činidla, odpovedajúceho uvedenej skúške SRA/aniónové povrchovo aktívne činidlo, pričom zlepšené ukladanie činidla pre uvoľňovanie nečistôt v skúške (C) vzhľadom ku skúške (B) udáva, že je prítomné množstvo amidu polyhydroxymastnej kyseliny, podporujúce činidlo pre uvoľňovanie nečistôt. Pre dané účely by mali byť skúšky prevádzané pri koncentráciách aniónového povrchovo aktívneho činidla vo vodnom roztoku, ktoré sú nad asi 100ppm. Koncentrácia polymérneho činidla, uvoľňujúceho nečistoty, by mala byť najmenej 15 ppm. Ako zdroj hydrofóbných vlákien by mala byť použitá vzorka polyesterovej textílie. Rovnaké vzorky sa ponoria a miešajú vo vodných roztokoch o teplote 35°C pre príslušné testy po dobu 12 minút, potom sa vyberú a analyzujú. Úroveň ukladania polymerného činidla uvoľňujúceho nečistoty môže byť stanovená rádioaktívnym značením činidla, uvoľňujúceho znečistenie pred spracovaním vzorky a potom prevedením

rádiochemickej analýzy technikami v odbore známymi.

Ako alternatíva k rádiochemickej analytickej metóde popísanej vyššie môže byť uvedené ukladanie činidla vo vyššie uvedených testoch (t.j. testy A,B, a C) stanovením absorpcie ultrafialového žiarenia (UV) testovaných roztokov, technikami v obore dobre známymi. Zníženie UV absorpcie v testovanom roztoku po odstránení hydrofóbného vláknitého materiálu odpovedá zvýšeniu ukladania SRA. Ako bude pre odborníkov zrejmé, nemala by byť UV analýza používaná pre skúšobné roztoky, obsahujúce typy a koncentrácie materiálov, ktoré pôsobia nadmernou interferenciou UV absorpcie, ako sú vysoké obsahy povrchovo aktívnych látok a aromatickými skupinami (napr. alkylbenzénsulfonáty atď.)

Pod "množstvom podporujúcim činidlo pre uvoľňovanie nečistôt" u amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny sa rozumie množstvo tejto povrchovo aktívnej látky, ktoré bude podporovať ukladanie činidla, uvoľňujúceho nečistoty na hydrofóbných vláknach, ako je popísané vyššie, alebo množstvo, pre ktoré môže byť dosiahnuté zlepšenie účinnosti čistenia masť/oleje pre textílie prané v danej detergentnej kompozícii v nasledujúcej čistiacej operácii.

Množstvo amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny potrebné pre podporovanie ukladania sa bude meniť podľa zvoleného aniónového povrchovo aktívneho činidla, množstvo aniónového povrchovo aktívneho činidla, konkrétneho vybraného činidla pre uvoľňovanie nečistôt, ako i podľa voľby amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny. Obecne budú prípravky obsahovať od asi 0,01 % do asi 10 % hmotnostných polymérneho činidla, uvoľňujúceho nečistoty, typicky od asi 0,1 % do asi 5 % a od asi 5 % do asi 50 %, typickejšie od asi 5 % do asi 30 % aniónovej povrchovo aktívnej látky. Také kompozície budú obecné obsahovať najmenej asi 1 %, výhodne najmenej asi 3 % hmotnostné amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny i keď sa riešenie neobmedzuje na tento rozsah.

Polymérne činidlá pre uvoľňovanie nečistôt, u ktorých je účinnosť zvýšenia amidom polyhydroxy-mastnej kyseliny za prítomnosti aniónového povrchovo aktívneho činidla, zahrňujúce činidlá pre uvoľňovanie nečistôt, majúce: a) jednu alebo viac aniónových hydrofilných zložiek, tvorených v podstate z 1 (polyoxyetylénových segmentov so stupňom polymerácie najmenej 2, alebo 2) oxypropylénových alebo polyoxypropylénových segmentov so stupňom polymerácie od 2 do 10, pričom uvedený hydrofilný segment nesahrňuje žiadnu oxypropylénovú jednotku, pokým nie je viazaná k príľahlým častiam na každom konci éterovými väzbami, alebo 3) zmes oxyalkylénových jednotiek, obsahujúcich oxyetylén a od 1 do asi 30 oxypropylénových jednotiek, pričom uvedená zmes obsahuje dostatočné množstvo oxyetylénových jednotiek, takže hydrofilná zložka má hydrofilnosť dostatočne veľkú pre zvýšenie hydrofilnosti bežných povrchov polyesterových syntetických vlákien pri ukladaní činidla pre uvoľňovanie nečistôt na takomto povrchu, pričom uvedené hydrofilné segmenty s výhodou obsahujú najmenej 25 % oxyetylénových jednotiek a výhodnejšie, takéto zložky, ktoré majú asi 20 až 30, oxypropylénových jednotiek, najmenej asi 50 % oxyetylénových jednotiek; alebo b) jednu alebo viac hydrofóbných komponent, obsahujúcich i) C₃ oxyléntereftalátové segmenty, kde, ak je hydrofóbnou zložkou tiež zložka, obsahujúca oxyetylénteraftalát, je pomer jednotiek oxyetylén teraftalát : C₃oxyalkylénteraftalát asi 2 : 1 alebo nižší, ii) C₄-C₆alkylénové alebo C₄-C₆-alkylanové segmenty, alebo ich zmesi, iii) poly(vinylester)segmenty, výhodne poly(vinylacetát), majúci stupeň polymerácie najmenej 2, alebo iv) C₁-C₄ alkyléterové alebo C₄hydroxyalkyléterové substituenty, alebo ich zmesi, kde uvedené substituenty sú prítomné vo forme C₁-C₄alkyléterových alebo C₄hydroxyalkyléterových celulóзовých derivátov, alebo ich zmesí, a tieto deriváty celulózy sú emfifilné, čím majú dostatočnú hladinu C₁-C₄alkyléterových a/alebo C₄hydroxyalkyléterových jednotiek pre ukladanie na bežných polyesterových syntetických vláknach na ich povrchu a udržujú dostatočnú hladinu obsahu hydroxylov, akonáhle raz príľnuli na povrchu týchto bežných syntetických vlákien, pre zvýšenie hydrofilnosti, alebo kombinácie a) a b).

Typicky, polyoxyetylénové segmenty a) budú mať stupeň polymerácie od asi 2 do asi 200 i keď môže byť použitá vyšších hladín, výhodne od 3 do asi 150, výhodnejšie od 6 do asi 100. Vhodné oxy-C₄-C₆alkylénové hydrofóbné segmenty zahrňujú, ale nie sú tým obmedzené, také zakončenie polymérnych činidiel, uvoľňujúcich nečistoty ako je $\text{MO}_3\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, kde M je sodík a n je celé číslo od 4 do 6, ako je popísané v US patente č. 471580, vydanom 26. januára 1988, Goselink, ktorý je tu pre úplnosť citovaný.

Polymérne činidlá, uvoľňujúce nečistoty použiteľné v predloženom vynáleze, zahrňajú deriváty celulózy ako sú hydroxyétercelulóзовé polyméry, kopolymérne bloky etylénteraftalátu alebo propylénteraftalátu s polyetylénoxidom alebo polypropylénoxidtereftalátom a podobne.

Deriváty celulózy, funkčné ako činidlá pre uvoľňovanie nečistôt, sú obchodne dostupné a zahrňujú hydroxyétery celulózy ako je Metocel^R (Dow-).

Celulóзовé činidlá pre uvoľňovanie nečistôt pre použitie v rámci vynálezu tiež zahrňujú tie, ktoré sú vybrané zo skupiny, zahrňujúcej C₁-C₄alkyl a C₄hydroxyalkylcelulózu, ako je metylcelulóza, etylcelulóza, hydroxypropylcelulóza a hydroxybutylmethylcelulóza. Rôzne deriváty celulózy, použiteľné ako polyméry, uvoľňujúce nečistotu, sú popísané v US patente č. 4000093, vydanom 28. decembra 1976, Nicol a spol., ktorý je tu pre úplnosť citovaný.

Činidlá pre uvoľňovanie nečistôt, charakterizované poly(vinylester)hydrofóbnymi segmentami zahrňujú roubované (!) kopolyméry poly(vinylesteru), napr. C₁-C₆vinylestery, výhodne poly(vinylacetát) očkovaný na polyalkylénoxidové hlavné reťazce, ako sú polyetylénoxidové reťazce. Také materiály sú v obore známe a sú popísané v európskej patentovej prihláške 0219048, publikovanej 22. apríla 1987, Kud a spol. Vhodné obchodne

dostupné činidlá pre uvoľňovanie nečistôt tohto typu zahrňujú materiál typu Sokalan TM, napr. Sokalan TM HP-22, dostupný od firmy BASF (Nemecko).

Jedným typom preferovaných činidel, uvoľňujúcich nečistoty je kopolymér, majúci náhodné bloky etyléntereftalátu a polyetylénoxid (PEO)tereftalátu. Špecifickejšie sú tieto polyméry tvorené opakujúcimi sa jednotkami etylénteraftalátu a PEOtereftalátu v molárnom pomere etylénteraftalátových jednotiek k PEO teraftalátovým jednotkám od asi 25:65, pričom uvedené PEO teraftalátové jednotky obsahujúce polyetylénoxid majú molekulové hmotnosti od asi 300 do asi 2000. Molekulová hmotnosť tohto polymérneho činidla, uvoľňujúceho nečistoty, je v rozmedzí od asi 25 000 do asi 55000. Pozri US patent č. 3959230, Hays, vydaný 25.5.1976, ktorý je tu citovaný pre úplnosť. Pozri tiež US patent č. 3893929, Basedur, vydaný 8. júla 1975 (uvádzaný ako odkaz), ktorý popisuje podobné kopolyméry.

Ďalším výhodným činidlom, uvoľňujúcim nečistoty, je polyester s opakujúcimi sa jednotkami etyléntereftalátu, obsahujúci 10 až 15% hmotnostných etyléntereftalátových jednotiek, odvodený od polyoxyetylénglykolu o priemernej molekulovej hmotnosti 300-5000, a molárny pomer etyléntereftalátových jednotiek k polyoxyetyléntereftalátovým jednotkám v polymérnej zlúčenine je medzi 2:1 a 6:1. Príklady tohto polyméru zahrňujú obchodne dostupný materiál Xelcon^R5126 (od fy Dupont) a Milease^R T Tieto polyméry a metódy ich prípravy sú podrobnejšie popísané v US patente č. 4702857, vydanom 27. októbra 1987, Goselink, ktorý je tu citovaný pre úplnosť.

Ďalším výhodným polymérnym činidlom, uvoľňujúcim nečistoty, je sulfonovaný produkt v podstate lineárneho esterového oligoméru, obsahujúci oligomérený esterový základný reťazec tereftaloylových a oxyalkylénoxylových opakujúcich sa jednotiek a terminálne skupiny kovalentne pripojené k reťazcu, pričom toto činidlo uvoľňuje nečistoty je odvodené od allylalkoholetoxylátu, dimetyltereftalátu a 1,2-propyléndiolu,

pričom po sulfonácii majú terminálne skupiny každého oligoméru priemerne, celkom od asi 1 do 4 sulfónových skupín. Tieto činidlá, uvoľňujúce nečistoty, sú popísané v US patente č. 4968451, vydanom 6. novembra 1990, J.J.Scheibelovi a E.P.Gosselinkovi, US prihláška 07/474709, podaná 29. januára 1990, citovaná tu ako odkaz pre úplnosť.

Iné vhodné polymérne činidlá, uvoľňujúce nečistoty, zahrňujú etyl- alebo metyl-zakončené 1, 2-propyléntereftalát-polyoxyetyléntereftalátové polyestery z US patentu č. 4711730, vydaného 8. decembra 1987, Gosselink a spol., aniónovo zakončené oligomérne estery z US patentu č. 4721580, vydaného 26. januára 1988, Gosselink, kde aniónové zakončenie obsahuje sulfo-polyetoxyskupiny odvodené od polyetylénglykolu (PEG), blokové polyesterové oligomérne zlúčeniny z US patentu č. 4702857, vydaného 27. októbra 1987, Gosselink, majúce polyetoxy-zakončenie vzorca $X-(OCH_2CH_2)-$, kde n má hodnotu od 12 do asi 43 a X je C_{1-4} alkyl, alebo výhodne metyl. Citované patenty sú všetky tu uvedené pre úplnosť informácií.

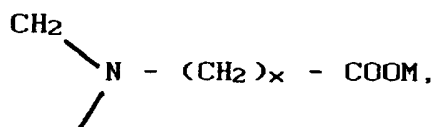
Ďalšie polymérne činidlá, uvoľňujúce nečistotu zahrňujú činidlá, uvoľňujúce nečistoty podľa US patentu č. 4877896, vydaného 31. októbra 1989, Maldonado a spol., ktorý popisuje aniónové, obzvlášť sulfoarcylové, zakončené tereftalátové estery. Tento patent je tu uvedený pre úplnosť. Tereftalátové estery obsahujú nesymetricky substituované oxy-, 2, 2-alkylénoxyjedinoty. Medzi polyméry, uvoľňujúce nečistoty podľa US patentu č. 487796 sú zahrnuté materiály s polyoxyetylénovými hydrofilnými zložkami alebo C_{30} oxyalkylén tereftalát(polypropyléntereftalát) opakujúcimi sa jednotkami v rozsahu hydrofóbných zložiek b) i) vyššie. Jedná sa o polymérne činidlá, uvoľňujúce nečistotu, ktoré sú charakterizované buď jedným alebo obo, a týmito kritériami, ktoré obzvlášť zužitkujú začlenenie amidov polyhydroxymastných kyselín za prítomnosti aniónových povrchovo aktívnych látok do prípravkov podľa vynálezu.

Pokiaľ sú použité činidlá pre uvoľňovanie nečistôt, tvoria tieto obvykle od asi 0,01 % do asi 10,0 % hmotnostných detergentných prípravkov, typicky od asi 0,1 do asi 5 %, výhodne od asi 0,2 % do asi 3,0 %.

Chelatačné činidlá

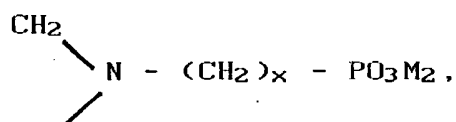
Detergentné prípravky podľa vynálezu môžu taktiež prípadne obsahovať jedno alebo viac železo a mangán chelatujúcich činidiel ako pomocného materiálu aktivačnej prísady. Takéto chelatačné činidlá môžu byť vybrané zo skupiny, zahrňujúcej aminokarboxyláty, aminofosfonáty, polyfunkčné-substituované aromatické chelatačné činidlá a ich zmesi, ako budú stále definované. Bez akejkoľvek väzby na teóriu sa predpokladá, že úžitok a týchto materiálov je z časti pôsobením ich schopností odstraňovať ióny železa a mangánu z pracích roztokov tvorbou rozpustných chelátov.

Aminokarboxyláty vhodné ako prípadné chelatačné činidlá v prípravkoch podľa vynálezu môžu mať jednu alebo viac, výhodne najmenej dve, jednotky štruktúry



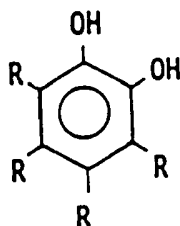
kde M je vodík, alkalický kov, amónna alebo substituovaná amónna skupina (napr. etanolamín) a x je 1 až asi 3, výhodne 1. Výhodne tieto aminokarboxyláty neobsahujú alkylové alebo alkenylové skupiny s viac ako 6 atómami uhlíka. Použiteľné aminokarboxyláty zahrňujú etyléndiaminotetraacetáty, N-hydroxyetyletyléndiamíntriacetáty, nitrilotriacetáty, etyléndiaminotetrapropionáty, trietylenaminohexaacetáty, dietyltrieminopentaacetáty a ethanoldiglycíny, ich soli s alkalickými kovmi, amónn soli a substituované amónn soli a ich zmesi.

Aminofosfonáty sú tiež vhodné pre použitie ako chelatačné činidlá v prípravkoch podľa vynálezu, pokiaľ sú dovolené aspoň nízke koncentrácie celkového fosforu v detergentných prípravkoch. Zlúčeniny s jednou alebo viac, výhodne najmenej dvoma, jednotkami vzorca



kde M je vodík, alkalický kov, amónna alebo substituovaná amónna skupina a x je 1 až asi 3, výhodne 1, sú vhodné a zahrňujú etyléndiamíntetrakis(metylénfosfonáty), nitrilotris(metylénfosfonáty) a dietyléntriaminpentakis(metylénfosfonáty). Výhodne tieto aminofosfonáty neobsahujú alkylové alebo alkenylové skupiny s viac než asi 6 atómami uhlíka. Alkylénové skupiny môžu byť spolu s podštruktúrami.

Polyfunkčné-substituované aromatické chelatačné činidlá sú tiež vhodné v prípravkoch podľa vynálezu. Tieto materiály môžu obsahovať zlúčeniny obecného vzorca



kde najmenej jeden R je $-\text{SO}_3\text{H}$ alebo $-\text{COOH}$ alebo ich rozpustné soli a ich zmesi. US patent č. 3812044, vydaný 21. mája 1974, Connor a spol., zahrnutý tuto pre úplnosť ako odkaz, popisuje polyfunkčné-substituované aromatické chelatačné a stieniacie činidlá. Výhodné zlúčeniny tohoto typu v kyslej forme sú dihydroxydisulfobenzény ako je 1,2-dihydroxy-3,5-disulfobenzén. Alkalické detergentné kompozície môžu tieto materiály obsahovať

vo forme solí alkalických kovov, amónnych alebo substituovaných amónnych solí (napr. mono-alebo trietanolamínových solí).

Ak sú použité, budú tieto chelatačné činidlá v množstve obecné od asi 0,1 % do asi 10 % hmotnostných detergentného prípravku podľa vynálezu. Výhodnejšie budú chelatačné činidlá s obsahom od asi 0,1 % do asi 3,0 % hmotnostných týchto prípravkov.

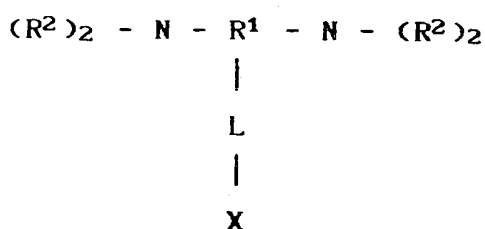
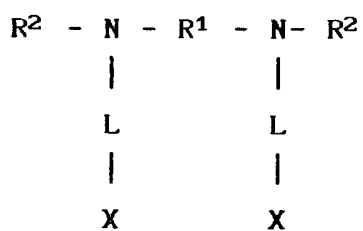
Činidlá, odstraňujúce ílovité nečistoty a pôsobiace proti ich ukladaniu

Prípravky podľa vynálezu môžu tiež prípadne obsahovať vo vode rozpustné etoxylované amíny, majúce schopnosť odstraňovať ílovité znečistenie a pôsobiť proti jeho ukladaniu. Granulárne detergentné kompozície, ktoré obsahujú tieto zlúčeniny, typicky obsahujú od asi 0,01 % do asi 10,0 % hmotnostných vo vode rozpustných etoxylovaných amínov; kvapalné detergentné prostriedky, typicky od asi 0,01 % do asi 5 %. Tieto zlúčeniny sú výhodne vybrané zo skupiny, zahrňujúcej

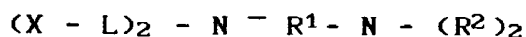
1) etoxylované monoamíny vzorca



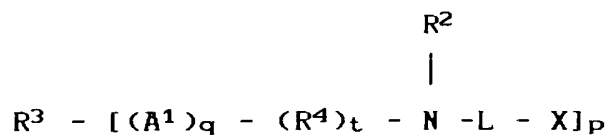
2) etoxylované diamíny vzorcov



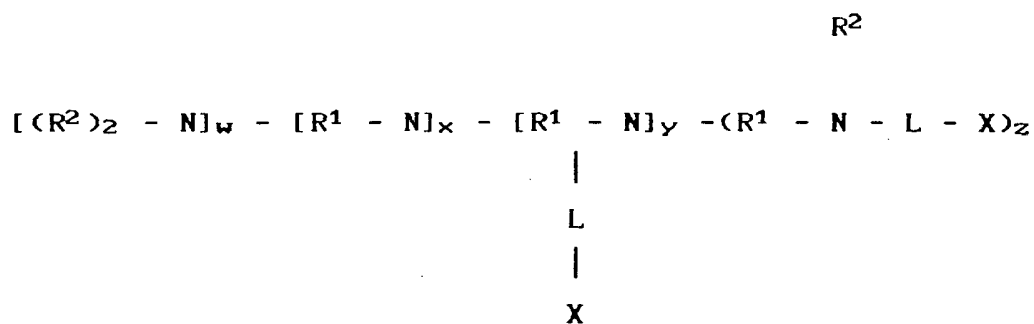
alebo



3) etoxylované polyamíny vzorca

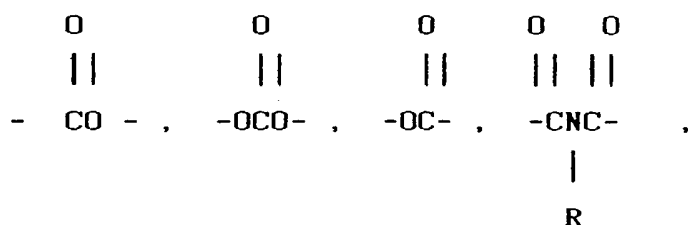
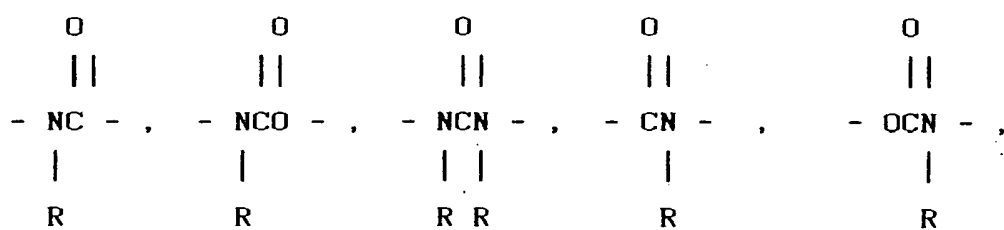


4) etoxylované amínové polyméry obecného vzorca



a

5) ich zmesi, kde A¹ je



alebo -O-

R je H alebo C₁₋₄alkyl alebo hydroxyalkyl, R¹ je C₂₋₁₂alkylén, hydroxyalkylén, alkenylén, arylén alebo alkarylén, alebo C₂₋₃₀oxyalkylénová skupina, majúca 2 až asi 20 oxyalkylénových jednotiek s tou podmienkou, že nie sú vytvorené žiadne O-N väzby, každý R² je C₁₋₄ alebo hydroxyalkyl, skupina -L-X, alebo dva R² spolu tvoria skupinu -(CH₂)_r, -A²-(CH₂)_s-, kde A² je -O- alebo -CH₂-, r je 1 alebo 2, s je 1 alebo 2 a r+s je 3 alebo 4, X je neiónová skupina, aniónová skupina alebo ich zmes, R³ je substituovaný C_{3-C12}alkyl, hydroxyalkyl, alkenyl, aryl alebo alkarylskupina, majúca substitučné polohy, R⁴ je C_{1-C12}alkylénová, hydroxyalkylénová, alkenylénová, arylénová alebo alkarylénová alebo C_{2-C3}oxyalkylénová skupina, majúca 2 až asi 20 oxyalkylénových jednotiek s tou podmienkou, že nie sú vytvorené žiadne väzby O-O alebo O-N, L je hydrofilný reťazec, ktorý obsahuje polyoxyalkylénovú skupinu -(R⁵O)_m (CH₂CH₂O)_n/-, kde R⁵ je C_{3-C4}alkylén alebo hydroxyalkylén a m a n sú čísla také, že skupina -(CH₂CH₂O)_n- tvorí najmenej asi 50 % hmotnosti uvedenej polyoxyalkylénovej skupiny; pre uvedené monoamíny je m od 0 do asi 4 a n je najmenej asi 12; pre uvedené diamíny je m od 0 do asi 3 a n je najmenej asi 6, keď R¹ je C_{2-C3}alkylén, hydroxyalkylén alebo alkenylén, a najmenej asi 3, keď R je iný ako C_{2-C3}alkylén, hydroxyalkylén alebo alkylén; pre uvedené polyamíny a amínové polyméry je m od 0 do asi 10 a n je najmenej asi 3, p je od 3 do 8, q je 1 alebo 0, t je 1 alebo 0 s tou podmienkou, že t je 1 keď je q 1, v je 1 alebo 0, x+y+z je najmenej 2 a y+x je najmenej 2. Najvýhodnejším činidlom, uvoľňujúcim ílovité nečistoty a pôsobiacim proti ich ukladaniu je etoxylovaný tetraetylénpentaamín. Príklady etoxylovaných amínov sú ďalej popísané v US patente č. 4597898, VanderMeer, vydanom 1. júla 1986, ktorý je tu citovaný ako odkaz. Ďalšiu skupinu výhodných činidiel, odstraňujúcich ílovité nečistoty a zabraňujúcich ich ukladaniu sú kationové zlúčeniny popísané v európskej patentovej prihláške č. 111965, Oh a Gosselink, publikované 27. júna 1984, ktorá je tu citovaná ako odkaz pre úplnosť. Ďalšie činidlá, odstraňujúce ílovité nečistoty a zabraňujúce ich ukladaniu, ktoré môžu byť použité, zahrňujú

etoxylované amínové polyméry, popísané v európskej patentovej prihláške 111984, Gosselink, publikované 27. júna 1984; Polyméry s obojakými iónami popísané v európskej patentovej prihláške 112592, Goselink, publikované 4. júla 1984 a amínoxidy popísané v US patente č. 4548744, Connor, vydanom 22. októbra 1985, ktoré sú tu všetky uvedené pre úplnosť ako odkaz.

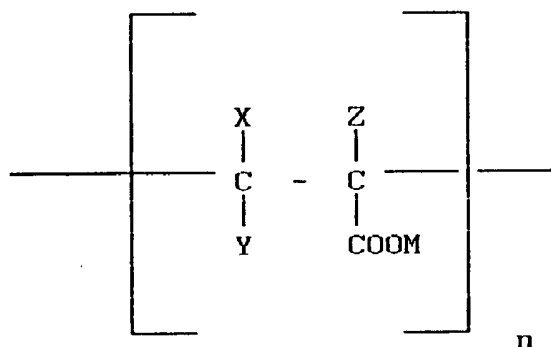
V prípravkoch podľa vynálezu môžu byť tiež použité iné činidlá, odstraňujúce ílovité nečistoty a/alebo zabraňujúce ich ukladaniu. Ďalší typ výhodných činidiel, zabraňujúcich ukladaniu zahŕňa karboxymetylcelulózoové (CMC) materiály. Tieto materiály sú v obore dobre známe.

Polymérne dispergačné činidlá

V prípravkoch podľa vynálezu môžu byť výhodne použité polymérne polykarboxylátové dispergačné činidlá. Tieto materiály môžu napomáhať pri riadení vápnikovej a horčíkovej tvrdosti. Vhodné polymérne dispergačné činidlá zahrňujú polymérne polykarboxyláty a polyetylénglykoly, i keď je možné použiť i iné v odbore známe činidlá.

Polymérne dispergačné činidlá sa všeobecne používajú v množstvách od asi 0,5 % do asi 5 % hmotnostných detergentného prípravku, obecné od asi 1,0 % do asi 2,0 % .

Polykarboxylátové materiály, ktoré môžu byť použité ako polymérne karboxylátové dispergačné činidlá, sú také polyméry alebo kopolyméry, ktoré obsahujú najmenej asi 60 % hmotnostných segmentov obecného vzorca



kde X, Y a Z sú každý vybratý zo skupiny, zahrňujúcej vodík, metyl, karboxyl, karboxymetyl, hydroxyl a hydroxymetyl, solitvorný katión a n je od asi 30 do asi 400. Výhodne je X vodík alebo hydroxyl, Y je vodík alebo karboxyl, Z je vodík a M je vodík, alkalický kov, amónium alebo substituované amónium.

Polymérne polykarboxylátové materiály tohto typu môžu byť pripravené polymeráciou alebo kopolymeráciou vhodných nenasýtených monomérov, výhodne v ich kyslej forme. Nenasýtené monomérne kyseliny, ktoré môžu byť polymerované na vhodné

polymérne polykarboxyláty zahrňujú akrylovú kyselinu, maleínovú kyselinu, (alebo maleínanhydrid), kyselinu fumarovú, itakónovú kyselinu, akonitovú kyselinu, masakónovú kyselinu, citrakónovú kyselinu a metylmalónovú kyselinu. Prítomnosť monomérnych segmentov v polymérnych karboxylátoch, neobsahujúcich žiadne karboxylátové radikály ako je vinylmetyléter, styren, etylén, atď. je vhodná s tou podmienkou, že také segmenty netvoria viac než asi 40 % hmotnostných.

Obzvlášť vhodné polymérne polykarboxyláty môžu byť odvodené od akrylovej kyseliny. Takéto polyméry na báze akrylových kyselín, ktoré sú použiteľné v prípravkoch podľa vynálezu, sú vo vode rozpustné soli polymerovanej akrylovej kyseliny. Priemerná molekulová hmotnosť takých polymérov v kyslej forme je výhodne v rozmedzí od asi 2000 do 1000, výhodnejšie od asi 4000 do 7000 a najvýhodnejšie od asi 4000 do 5000. Vo vode rozpustné soli takých polymérov akrylovej kyseliny môžu zahrňovať, napríklad, soli alkalických kovov, amónne a substituované amónne soli. Vhodné polyméry takéhoto typu sú známe materiály. Použitie polyakrylátov tohto typu v detergentných prípravkoch bolo popísané, napríklad Diehlem v US patente č. 3308067, vydanom 7. marca 1967. Tento patent je tu citovaný pre úplnosť ako odkaz.

Kopolyméry na báze kyseliny akrylovej/maleínovej môžu byť tiež použité ako výhodná zložka dispergačného/proti ukladaniu pôsobiaceho činidla. Také materiály zahrňajú vo vode rozpustné soli kopolymérov akrylovej kyseliny a maleínovej kyseliny. Priemerná molekulová hmotnosť takých kopolymérov v kyslej forme je výhodne od asi 2000 do 100000, výhodnejšie od asi 5000 do 75000, najvýhodnejšie od asi 7000 do 65000. Pomer akrylátových segmentov k maleátovým v takom kopolymére bude obecné v rozmedzí od asi 30:1 do asi 1:1, výhodnejšie od asi 10:1 ku 2:1. Vo vode rozpustné soli takých kopolymérov akrylová kyselina/maleínová kyselina môžu napríklad zahrňovať soli alkalických kovov, amónne a substituované amónne soli. Rozpustné kopolyméry akrylát/maleát tohto typu sú známe materiály, ktoré sú popísané v európskej patentovej prihláške č.66915, publikovanej 15. decembra 1982.

ktorá je tu pre úplnosť citovaná.

Iným polymérnym materiálom, ktorý môže byť použitý je polyetylén glykol (PEG). PEG vykazuje vlastnosť dispergačného činidla a pôsobí i ako činidlo odstraňujúce ílovité nečistoty a zabraňujúci ich ukladanie. Typický rozsah molekulovej hmotnosti pre tieto účely je v rozmedzí od asi 500 do asi 10000, výhodne od asi 1000 do asi 50000, výhodnejšie od asi 1500 do asi 10000.

Zjasňovacie činidlá

Do detergentného prípravku podľa vynálezu môžu byť začlenené akékoľvek optické zjasňovacie alebo iné zjasňovacie alebo bieliace činidlá známe v odbore.

Voľba zjasňovacích činidiel pre použitie v detergentných kompozíciách bude závisieť na rade faktorov ako je typ detergentu, charakter iných zložiek prítomných v detergentnom prípravku, teplota pracej vody, stupeň miešania a pomer praného materiálu k veľkosti nádrže.

Voľba zjasňovacích činidiel tiež závisí na type čisteného materiálu, napr. ak sa jedná o bavlnu, syntetické materiály, atď. Pretože väčšina pracíh detergentných prípravkov sa používa pre čistenie rôznych textílií, mali by detergentné prípravky obsahovať zmes zjasňovacích činidiel, ktorá bude účinná pre rôzne textílie. Je samozrejmé, že jednotlivé zložky takých zmesí musia byť kompatibilné.

Obchodne dostupné zjasňovacie činidlá, ktoré môžu byť použité v predloženom vynáleze, môžu byť klasifikované ako podskupina, ktorá zahrňuje, ale nie je na ne obmedzená, deriváty stilbenu, pyrazolnukumarínu, karboxylových kyselín, metínkyanínov, dibenzotiepín-5,5-dioxid, azoly, 5- a 6-členné cyklické heterocykly a iné rôzne činidlá. Príklady takých zjasňovacích činidiel sú popísané v práci "The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents", M.Zahradník, publ. John Wiley

and Sons, New York (1982), ktorí je tu citovaná pre úplnosť.

Deriváty stilbenu, ktoré môžu byť použité v predložennom vynáleze zahrňajú, ale nie sú na ne obmedzené, deriváty bis(triazinyl)amini-stilbenu, bisacylaminoderiváty stilbenu, triazolové deriváty stilbenu, oxadiazolové deriváty stilbenu, oxazolové deriváty stilbenu a styrylderiváty stilbenu.

Niektoré deriváty bis(triazinyl)aminostilbenu, ktoré môžu byť použité v predložennom vynáleze, môžu byť pripravené z kyseliny 4, 4'-diamínstilben-2,2'-disulfónovej.

Kumarínové deriváty, ktoré môžu byť použité v predložennom vynáleze zahrňujú, ale nie sú na ne obmedzené, deriváty substituované v polohe 3, v polohe 7 a v polohách 3 a 7.

Deriváty karboxylových kyselín, ktoré môžu byť použité v predložennom vynáleze zahrňujú, ale nie sú na ne obmedzené, deriváty kyseliny fumarovej, deriváty kyseliny benzoovej, deriváty kyseliny benzoovej, deriváty kyseliny p-fenylén bis-akrylovej, deriváty kyseliny naftalén dikarboxylovej, deriváty heterocyklických kyselín a deriváty kyseliny škoricovej.

Deriváty škoricovej kyseliny, ktoré môžu byť použité v predložennom vynáleze, môžu byť ďalej triedené do skupín, ktoré zahrňujú, ale nie sú na ne obmedzené, deriváty kyseliny škoricovej, arylazolu, styrylbenzofurany, styryloxadiazoly, styrylazoly, styrylbenzofurany, styryloxadiazoly, styryltriazoly a styrylpolyfenyly, ako je uvedené na str. 77 citovanej Záhradníkovej publikácie.

Styrylazoly môžu byť ďalej triedené na styrylbenzoxazoly, styrylimidazoly, a styryltiazoly, ako je popísané na str. 78 citovanej Záhradníkovej práce. Samozrejme tieto uvedené tri podtriedy nemusia nutne zahrňovať vyčerpávajúci zoznam podskupín, do ktorých je možné styrylazoly triediť.

Ďalšou skupinou optických zjasňujúcich činidiel, ktorá môže byť použitá v predložennom vynáleze, sú deriváty dibenzothiepin-5, 5 dioxidu, popísané na str. 741-749 v knihe The Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, zv. 3, str. 737-750 (John Wiley and Son, Inc., 1962). ktorej citácia je tu pre úplnosť uvádzaná, a zahrňuje 5,5 dioxid 3,7-diamino benzothiofen-2, 8-disulfónovej kyseliny.

Ďalšou skupinou optických zjasňovacích činidiel, ktorá môže byť použitá podľa predloženého vynálezu, zahrňuje azoly, ktoré sú deriváty 5-členných heterocyklov. Tieto môžu byť ďalej delené na monoazoly a bisazoly. Príklady monoazolov a bisazolov sú popísané v uvedenej práci Kirk-Ortmer.

Ďalšou skupinou zjasňovacích činidiel, ktoré môžu byť použité v predložennom vynáleze, sú deriváty šesťčlenných heterocyklov, popísané v práci Kirk-Othmer citovanej vyššie. Príklady takých zlúčenín zahrňujú zjasňovacie činidlá, odvodené od pyrazínu a zjasňovacie činidlá odvodené od 4-aminoftalamidu.

Okrem uvedených zjasňovacích činidiel môžu byť tiež použité ako zjasňovacie činidlá zmesné činidlá. Príklady takýchto zmesných činidiel sú popísané na str. 93-95 Záhradníckovej skôr uvedené práce a zahrňajú 1-hydroxy- 3, 6,8-pyréntrisulfónovú kyselinu, 2,4-dimetoxy -1,3,5-triazín 6-yl pyrén, 4,5-difenylimidazolondisulfónovú kyselinu a deriváty pyrazolínchinolínu.

Ďalšie špecifické príklady optických zjasňovacích činidiel, ktoré môžu byť použité podľa predloženého vynálezu, sú látky, ktoré sú uvedené v US patente č. 470856, Wixon, 13. decembra 1988, ktorý sa tu pre úplnosť uvádza. Tieto zjasňovacie činidlá zahrňujú radu zjasňovačov Phorwhite TM od firmy Verona. Ďalšie zjasňovače popísané v tomto odkaze zahrňajú: Tinopal UNPA, Tinopal CBS a Tinopal 5BM, dostupné od Ciba-Geigy; Arctic White CC a Arctic White CWD, dostupné od Hilton-Devis, sídliacej v Taliansku; 2-(4-styryl-fenyl)-2H -nafto /1,2-d/triazoly, 4,4'

- bis'(styryl) bisfenoly a γ -aminokumaríny. Špecifické príklady týchto zjasňovačov zahŕňajú 4-metyl-7-dietyl-aminokumarín, 1, 2-bis(benzimidazol-2-yl)-etylén, 1,3-difenylfrazolíny, 2, 5-bis(benzoxazol-2-yl)-tiofén, 2-styryl-naft(1,2-d)oxazol a 2.(stilben-4-yl)-2H-nafto(+,2-d)triazol.

Ďalšími optickými zjasňujúcimi činidlami, ktoré môžu byť v predložennom vynáleze použité, sú činidlá popísané v US patente č. 364015, vydanom 29. februára 1972, Hamiltonovi, ktorý je tu citovaný pre úplnosť.

Iné prísady

V prípravkoch podľa vynálezu môžu byť použité veľké množstvá ďalších prísad, použiteľných v detergentných prípravkoch, ktoré zahŕňajú ďalšie aktívne prísady, nosiče, hydrotropné látky, zušľachšovacie prísady, farbivá alebo pigmenty, rozpúšťadlá pre kvapalné prípravky.

Kvapalné detergentné prípravky môžu obsahovať vodu a iné rozpúšťadlá ako nosiče. Vhodné sú primárne alebo sekundárne alkoholy, ktorých molekulová hmotnosť je nízka a ktorých príkladmi sú metanol, etanol, propenol, a izopropanol. Monofunkčné alkoholy sú pre sulibilizačné povrchovo aktívne látky výhodné, ale môžu byť tiež použité polyoly, ako tie, ktoré obsahujú 2 až asi 6 atómov uhlíka a 2 až asi 6 hydroxyskupín (napr. propylénglykol, etylénglykol, glycerín a 1,3-propándiol.

Detergentné prípravky podľa vynálezu budú výhodne formulované tak, že behom použitia vo vodných čistiacich operáciách bude mať pracia voda pH medzi 6,5 a asi 11, výhodne medzi 7,5 a 10,5. Kvapalné prípravky majú výhodne pH medzi asi 7,7 a asi 9,5, výhodnejšie medzi asi 7,5 a asi 9,0. Techniky pre riadenie pH v doporučených hodnotách pri použití pufrov, alkálií, kyselín atď. A a jemu odborníkom dobre známe.

Tento vynález ďalej poskytuje spôsob čistenia substrátu ako

sú vlákna, textílie, pevné povrchy, koža, atď. tým, že sa uvedie do kontaktu uvedený substrát s detergentnými prípravkami podľa preloženého vynálezu za prítomnosti rozpúšťadla ako je voda alebo rozpúšťadlo, miešateľné s vodou (napr. primárne a sekundárne alkoholy).

Pre zvýšenie účinnosti čistenia sa obvykle prevádza miešanie. Vhodné zariadenie pre miešanie zahŕňajú trenie rukou alebo kefou, alebo iným čistiacim zariadením, automatické práčky, automatické myčky riadu atď.

Príklady uskutočnenia vynálezu.

Tento pokus poskytuje spôsob výroby N-metyl, 1-deoxyglucitol-lauramidového povchovo aktívneho činidla, ktoré sa používa podľa vynálezu. I keď odborníkom budú zrejmé mnohé obmeny zariadení, jedno z vhodných zariadení pre použitie v tomto postupe, zahŕňa trojlitrovú štvorhrdlovú banku vybavenú motorovým lopatkovým miešadlom a teplomerom dostatočnej dĺžky pre styk s reakčným médiom. Ďalšie dve hrdlá banky sú opatrené prívodom dusíka a široko priechodovým vedľajším ramenom (pozor: širokopriechodové vedľajšie rameno je dôležité v prípade veľmi rýchleho vývoja metanolu), ku ktorému je pripojený účinný zberný chladič a vákuový výstup. Ten je pripojený k odpúšťaniu dusíka a vákuometra, potom k odsávaču a lapaču. 500 Wattový topný plášť s jednotkou, ktorú je možné riadiť teplotu ("Variac"), použitý k zahrievaní reakcie, je umiestnený na laboratórnom zdviháku tak, že môže byť ľahko zdvihávaný alebo spustený pri ďalšom riadení teploty reakcie.

N-etylglukamín (195 g, 1.0 mol, Aldrich, M4700-0) a metylleurát (Procter and Gamble CE 1270, 220,9g 1,0 mol) sa umietni do banky. Zmes pevnej a kvapalnej látky sa zahrieva za miešania pod prúdom dusíka pre vytvorenie taveniny (asi 25 minút). Keď tavenina dosiahne 245°C, pridá sa katalyzátor (bezvodý práškovaný uhličitan sodný, 10,5 g, 0,1 mol, J.T.Baker). Prívod dusíka sa uzavrie a odvod dusíka sa nastaví

tak, aby sa vytvorilo vákuum 16,65 kPa. Od tohoto bodu sa teplota udržiava na 150°C pomocou zariadenia Varuac A (alebo zvyšovaním alebo znižovaním polohy plášťa.)

Behom 7 minút sú zreteľné prvé bubliny metanolu na menisku reakčnej zmesi. Onedlho nasleduje intenzívna reakcia. Metanol sa oddestilováva až poklesne jeho prietok. Vákuum sa upraví na asi 33,33 kPa. Toto vákuum sa zvyšuje približne nasledovne (v kPa za min.): 33,33 kPa za 3 min, 66,66 kPa za 7 min, 83,31 kPa za 10 min. Za 11 minút od zistenia vývinu metanolu sa zahrievanie a miešanie preruší, pričom dôjde k určitému peneniu. Produkt sa ochladí a stuhne.

Nasledujúce príklady sú určené ako príklady kompozícií podľa preloženého vynálezu, ale nie sú mienené ako obmedzujúce alebo pre iné definovanie rozsahu rozsahu vynálezu, ktorý je určený patentovými nárokmi.

Príklady 1-6

Tieto príklady ukazujú vysoko účinné granulárne detergentné kompozície, obsahujúce amidy polyhydroxy-mastných kyselín, alkyletoxylované sulfáty a protipenivé činidlá.

Základné granule	1	2	3
C ₁₄ -C ₁₅ alkylsulfát			11,3
C ₁₄ -C ₁₅ alkyletoxy(2,25)sulfát	11,2	16,9	5,6
N-metyl-N-1-deoxyglucityl- amid kyseliny kokosového tuku	11,2	5,6	5,6
Zeolite A	30,1	30,1	18,8
citrát sodný			11,3
uhličitan sodný	22,0	22,0	16,9
silikát sodný	3,0	3,0	5,6
sulfát sodný	8,0	8,0	11,1
polyakrylát sodný (4500 hm)	3,5	3,5	2,1
polyetylénglykol (8000 mhm)	1,1	1,1	1,1

lojová masťná kyselina	2,1	1,1	1,1
zjasňovač	0,2	0,2	0,2

Prímes a postrek

vložky protipenového činidla ^X proteáza (1,4 % aktív. enzýmu)	1,0	0,5	
parfum	0,9	1,0	0,5
C ₁₂ -C ₁₃ alkyletoxylát (6,5 mol)	0,3	0,3	0,3
voda a prímesi	1,1	1,1	1,1
	5,2	5,1	5,8

	100,0	100,0	100,0

^XVložky protipenového činidla obsahujú približne 5 % disperzie oxidu kremičitého (silikónový olej, zapuzdrené vo vložkách, obsahujúcich najmä PEG (8000mhm) v množstve väčšom než 80 % a menšie množstvo prípadne vo vode rozpustných zložiek.

Príklady 1-3 sú formulácie pre výhodné použitie asi 1400 ppm, vzťahnuté na hmotnosť pravej vody, pri teplotách pod asi 50°C. Vyššie uvedené príklady sú realizované kombináciou základných zložiek granulí ako suspenzie a sušením postrekom na asi 4-8 % zbytkovej vlhkosti. Zostávajúce suché zložky sa premiešajú v granulárnej alebo práškovej forme k postrekom sušeným granulám v rotačnom miešacom bubne a na ne sa aplikujú postrekom kvapalnej zložky (neiónové povrchovo aktívne látky a parfum).

Základné granule	4	5	6

C ₁₄ -C ₁₅ alkylsulfát	5,8		
C ₁₆ -C ₁₈ alkyletoxy(2,25)sulfát		6,0	
C ₁₆ -C ₁₈ masťná kyselina	2,2		2,2
Zeolite A	7,0	7,0	7,0
polyakrylát (4500 mhm)	3,3	3,3	3,3
polyetylén glykol (8000 mhm)	1,3	1,3	1,3

uhličitan sodný	10,7	10,7	10,7
síran sodný	5,0	5,0	5,0
silikát sodný (SiO ₂ /Na ₂ O=2	5,0	5,0	5,0
rôzne prímеси	7,1	7,1	7,1
Prímеси			
Zeolite A	5,0	5,0	5,0
N-metyl-N-1-deoxyglucitylamid			
kyseliny kokosového tuku	4,0	6,4	4,4
C ₁₄ -C ₁₅ alkylsulfát	11,8		
C ₁₂ -C ₁₈ alkylsulfát		13,1	16,1
C ₁₂ -C ₁₈ alkyletoxy(2)sulfát			5,0
C ₁₄ -C ₁₅ alkyletoxy(2,25)sulfát	4,0		
vločky protipenového činidla ^X		1,0	0,5
rôzne (plnivové soli, zjasňovač, enzým, pufr, zeolit, alebo iná aktivačná látka, atď.)	17,2	17,2	16,5
Postrek			
C ₁₂₋₁₃ alkyletoxylát (6,5 mol)	2,0	2,0	2,0
parfum	0,5	0,5	0,5
voda a rôzne	8,2	9,4	8,4

	100,0	100,0	100,0

^XVločky protipenového činidla obsahujú približne 5 % disperzie oxidu kremičitého (silikónový olej, zapuzdrené vo vločkách, obsahujúcich najmä PEG (8000 mhm) v množstve väčšom než 80 % a menšie množstvo prípadne vo vode rozpustných zložiek.

Kompozície podľa príkladov 4-6 predstavujú kondenzované granulárne prípravky pripravené suspendovaním a postrekovým sušením základných zložiek pre granule na vlhkosť asi 5 % a ďalšími suchými práškovitými alebo granulárnymi prísadami. Výsledná zmes sa zbaví prachu postrekom kvapalnými zložkami.

Produkt je miešaný pre použitie pri koncentrácii asi 1000 ppm, pri teplotách prania pod asi 30°C.

Príklady 7-12

Nasledujúce príklady demonštrujú vysoko účinné kvapalné prípravky, obsahujúce amidy polyhydroxy-mastné kyseliny, alkyletoxylované sulfáty a protipenové činidlá.

Zložky	7	8	9	10

N-metyl-N-1-deoxyglucitylamid				
kyseliny kokosového tuku	4,2	3,1	3,1	8,5
C ₁₄ -C ₁₅ alkyletoxy (2,25)sulfát	12,6	9,3		8,5
C ₁₂ -C ₁₈ alkyletoxy(2,5)sulfát			6,2	
C ₁₂ -14 alkylsulfát			3,1	
C ₁₂ -14 alkyletoxylát	3,4			2,5
dodecyltrimetylamóniumchlorid	0,5			0,2
dodecylsukcinát			5,0	
citrát sodný	3,4		15,0	5,0
TMS/TDS (80/20) ^X	3,4			
C-C mastná kyselina	3,0			3,0
oxydisukcinát		20,0		
etoxylovaný tetrametylénpentamín	1,5			2,0
polyakrylát 4500 mhm)		1,5	1,5	
silikónový olej(protipenivé		0,9	0,9	
čínidlo)				
rôzne (enzýmy, zjasňovače,				
uvoľňujúce činidlá				
stabilizátory atd.	15,3	14,0	14,0	16,3
voda	52,7	51,2	51,2	54,0

	100,0	100,0	100,0	100,0

^X TMS/TDS je tartrát-monosukcinát/tartrát disukcinát

Zložky	11	12
N-metyl-N-1-deoxyglucitylamid		
kyseliny kokosového tuku	5,5	5,5
C ₁₂₋₁₃ alkyletoxylát (6,5 mol)	2,5	2,5
C ₁₄₋₁₅ alkyletoxylát(2,25)sulfát	17,0	17,0
olejová kyselina	3,0	3,0
dodecyltrimetylamóniumchlorid	0,2	0,2
kyselina citrónová	1,0	1,0
monoetanolamín	2,5	2,5
etoxylovaný tetrametylenpentamin	1,5	1,5
proteáza (3,1 % aktívna)	0,5	0,4
myláza (11,5 % aktívna)		0,2
silikónový olej	0,5	
rôzne a rozpúšťadlo	do	do
	100,0	100,0

Príklady 7-12 sa výhodne používajú pri asi 2000 ppm, vztiahnuté na praciú vodu, pri teplotách pod asi 50°C. Pripraví sa kombináciou nevodných rozpúšťadiel, vodných povrchovo aktívnych pást alebo roztokov, roztavených mastných kyselín, vodných roztokov polykarboxylátových aktivátorov a iných solí, vodného etoxyloveného tetraetylénpentamínu, pufrovacích činidiel, kaustických látok a zostávajúcej vody. pH sa upraví použitím buď vodného roztoku kyseliny citrónovej alebo roztoku hydroxidu sodného na pH asi 8,5. Po úprave pH sa pridajú finálne zložky ako sú činidlá uvoľňujúce nečistoty, emzýmy, farbivá a parfémy a zmes sa mieša až do dosiahnutia jedinej fázy.

Príklad 13

Alternatívny spôsob prípravy amidov polyhydroxy-mastných kyseliny je nasledujúci. Reakčná zmes, obsahujúca 84,87 g metylesteru mastnej kyseliny (zdroj? Procter and Gamble methylester CE1270), 75 g N-metyl-D-glukamínu (zdroj: Aldrich Chemical Company M4700-0), 1,04 g metoxidu sodného (zdroj:

Aldrich Chemical Company 16, 499-2) a 68,51 g metylalkoholu sa použije v tomto postupe. Reakčná nádoba obsahuje štandardné vybavenie pre spätný tok, opatrené sušiacou trubičkou, kondenzátorom a miešacou tyčkou. V tomto postupe sa N-metylglutamín zmieša s metanolom za miešania pod argónom a zahrievanie sa začne dobre sa mieša (miešacia tyčinka, reflux). Po 15-20 minútach, keď roztok dosiahol požadovanej teploty, sa pridajú ester a metoxid sodný ako katalyzátor. Odoberajú sa periodicky vzorky pre sledovanie priebehu reakcie, ale je potrebné poznamenať, že roztok je celkom číry po 63,5 minútach. Usudzuje sa, že reakcia je v skutočnosti v tomto momente temer ukončená. Reakčná zmes sa udržiava pri refluxe po 4 hodiny. Po odstránení etanolu sa získa surový produkt o hmotnosti 156,6 gramu čistého produktu. Percentuálne výťažky nie sú však počítané na tomto základe, pretože pravidelné odoberanie vzoriek celkový percentuálny výťažok skresľuje. Reakcia sa prevádza pri 80 % a 90 % koncentráciách reaktantov po dobu až 6 hodín, za vzniku produktov s veľmi malou tvorbou vedľajších produktov.

Nasledujúce konštatovania nie sú určené na obmedzenie vynálezu, ale len k ďalšej ilustrácii prídavných znakov technológie, ktorá môže byť zvažovaná formulátorom pri výrobe širokej škály detergentných prípravkov, používajúcich amidy hydroxy-mastných kyselín.

Je možné si povšimnúť toho, že amidy polyhydroxy-mastných kyselín sú vzhľadom k ich amidovej väzbe vystavené určitej nestabilite za vysoko bázičných alebo vysoko kyslých podmienok. I keď môže byť tolerovaný určitý rozklad je výhodné, aby tieto materiály neboli vystavené pôsobeniu pH vyššiemu ako asi 11, výhodne 10, ani pod asi 3 nadmerne dlhú dobu. pH finálneho produktu (kvapaliny) je obvykle 7,0 až 9,0.

Behom výroby amidov polyhydroxymastných kyselín je v typickom prípade dôležité neutralizovať ale aspoň čiastočne zásaditý katalyzátor, ktorý bol použitý pre tvorbu amidovej väzby. Aj keď pre tento účel môže byť použitá kyselina bude pre formulátora

zrejme, že je jednoduché a účelné použiť kyselinu, ktorá poskytuje anión a ktorá je inak vhodná a žiaduca v konečnom detergentnom prípravku. Napríklad môže byť použitá pre účely neutralizácie kyselina citrónová a výsledný citrátový ion (asi 1 %) sa ponechá so suspenziou asi 40 % amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny a čerpá sa do nasledujúcich stupňov spracovania procesu výroby detergentu. Podobne môžu byť použité kyslé formy materiálov ako je oxydisukcinát, nitrilotriacetát, etyléndiaminotetraacetát, tartrát/sukcinát a podobne.

Amidy polyhydroxy-mastných kyselín odvodené od alkyl-mastných kyselín kokosového tuku (prevažne C₁₂-C₁₄) sú rozpustnejšie než ich protejšky na báze alkyl-lojových kyselín (prevažne C₁₆-C₁₈). V dôsledku toho sú C₁₂-C₁₄ materiály prevažne ľahšie formulovateľné do kvapalných kompozícií a sú rozpustnejšie v pracích kúpeľoch zo studenou vodou. Materiály C₁₆-C₁₈ sú taktiež celkom použiteľné, najmä v podmienkach, keď sa použije teplá až horúca voda. C₁₆-C₁₈ materiály môžu byť lepšími čistiacimi povrchovo aktívnymi činidlami ako ich C₁₂-C₁₄ protejšky. Formulátor tak môže postupovať na základe požiadavky ľahkosť výroby vers. účinnosť pri volbe konkrétneho amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny pre použitie v daných prípravkoch.

Bude taktiež zrejmé, že rozpustnosť amidov polyhydroxy-mastných kyselín sa môže zvýšiť tým, že majú nenasýtené miesta a/alebo rozvetvenie v skupine mastnej kyseliny. Preto sú materiály ako sú amidy polyhydroxy-mastných kyselín odvodených od kyseliny olejovej a isostearovej rozpustnejšie než ich n-alkylové proťajšky.

Podobne bude rozpustnosť amidov polyhydroxy-mastných kyselín pripravených z disacharidov, trisacharidov atď., obvykle väčšia než rozpustnosť ich protejšku odvozených od monosacharidov. Vyššia rozpustnosť môže byť takisto užitočná pri formulácii kvapalných prípravkov. Amidy polyhydroxy-mastných kyselín, u nich je polyhydroxyskupina odvodená od maltózy, sa okrem toho ukazujú ako obzvlášť dobré detergenty, keď sú použité v kombinácii s obvyklými alkylbenzensulfonátovými ("LAS") povrchovo aktívnymi

látkami. I keď nie je snaha o väzbu akúkoľvek teóriou, zdá sa, že kombinácia LAS s amidmi polyhydroxy-mastných kyselín odvodených od vyšších sacharidov, ako je maltóza, pôsobí podstatné a neočakávané zníženie medzifázového napätia vo vodnom médiu, čím sa podporuje detergentná účinnosť. (Výroba amidu polyhydroxymastnej kyseliny odvodeného od maltózy, je popísaná ďalej.)

Amidy polyhydroxy-mastných kyselín môžu byť vyrobené nielen z čistených cukrov, ale tiež z hydrolyzovaných škrobov, napr. kukuričného škrobu, zemiakového škrobu alebo akéhokoľvek vhodného škrobu odvodeného od rastlinných produktov, ktorý obsahuje mono-, di- atď. sacharidy požadované formulátorom. Toto je obzvlášť dôležité z ekonomického hľadiska. Môžu tak byť výhodne a ekonomicky použité "vysokoglukózový" obilný sirup, "vysokomaltózový" obilný sirup atď. Surovinový zdroj pre amid polyhydroxymastnej kyseliny môže tiež poskytnúť oddrevená hydrolyzovaná celulózová buničina.

Ako bolo uvedené vyššie, amidy polyhydroxy-mastných kyselín odvodené z vyšších sacharidov ako je maltóza, laktóza, atď. sú rozpustnejšie než ich glukózové proťajšky. Okrem toho sa ukazuje, že rozpustnejšie amidy polyhydroxymastných kyselín môžu napomáhať sulubilizácii ich rozpustnejších proťajškov v rôznych mierach. Formulátor si tak môže zvoliť suroviny, obsahujúce napríklad vysokoglukózový obilný sirup, ale vybrať si sirup, ktorý obsahuje malé množstvo maltózy (napr. 1 % a viac). Výsledná zmes polyhydroxymastných kyselín bude obecné vykazovať výhodnejšie vlastnosti z hľadiska rozpustnosti v širšom teplotnom rozmedzí a koncentráciach, než by sa dosiahlo u "čistého" amidu polyhydroxymastnej kyseliny, odvodeného od glukózy. Okrem všetkých ekonomických výhod, spočívajúcich v používaní cukrových zmesí prednostne než čistých cukrových východiskových látok, môžu amidy polyhydroxy-mastnej kyseliny pripravené zo zmesových cukrov poskytnúť veľmi podstatné výhody s ohľadom na účinnosť a ľahkosť formulácie. V niektorých prípadoch však môže byť zaznamenaná určitá strata schopnosti odstraňovania mastnoty (mytie nádobí)

pri hladinách maltamidu mastnej kyseliny nad asi 25 % a určitá strata penivosti nad asi 33 % (uvedené percentá sú percentá amidu polyhydroxymastnej kyseliny odvodeného od glukózy v zmesi). To sa môže meniť v závislosti na dĺžke reťazca mastnej kyselínovej časti. Typicky potom môže formulátor, voliaci použitie takých zmesí, hľadať výhodnú voľbu zmesi amidov polyhydroxymastných kyselín, ktoré obsahujú pomery monosacharidov (napr. glukózy) a di- a vyšších sacharidov (napr. maltózy) od asi 4:1 do asi 99:1. Výroba výhodných necyklizovaných amidov polyhydroxymastných kyselín z mastných esterov a N-alkylpolyolov môže byť prevedená v alkoholových rozpúšťadlách pri teplotách od asi 30 do 90°C, výhodne asi 50 až 80°C. Teraz bolo určené, že môže byť pre formulátora napríklad kvapalných detergentov vhodné, prevádzať také postupy v 1,2-propylénglykolovom rozpúšťadle, pretože glykolové rozpúšťadlo nemusí nutne byť úplne odstránené z reakčného produktu pred použitím v konečnej detergentnej formulácii. Podobne môže formulátor napríklad pevných, typicky granulárnych, detergentných prípravkov považovať za výhodné prevádzať postup pri 30 až 90°C v rozpúšťadlách, ktoré zahŕňajú etoxylované alkoholy ako sú etoxylované (EO 3-8) C₁₂-C₁₄alkoholy, ako napríklad je NEODOL 23 EO6.5 (Shell). Ak sa použijú také etoxyláty, je výhodné, ak neobsahujú podstatné množstvo neetoxylovaného alkoholu a najvýhodnejšie, ak neobsahujú podstatné množstvá mono-etoxylovaného alkoholu. (Určenie "T").

I keď spôsoby výroby amidov polyhydroxymastných kyselín samy o sebe tvoria súčasť vynálezu, môže vziať formulátor do úvahy iné syntézy amidov polyhydroxymastných kyselín, ako sú ďalej popísané.

V typickom prípade bude reakcia pre prípravu výhodných amidov polyhydroxy-mastných kyselín zahrňovať: stupeň 1 - prípravu derivátu N-alkylpolyhydroxyamínu z požadovaného cukru alebo zmesi cukrov tvorbou aduktu N-alkylamínu a cukru, s následujúcou reakciou s vodíkom za prítomnosti katalyzátora; nasleduje stupeň 2- reakcia uvedeného polyhydroxyamínu s, výhodne, mastným esterom za vzniku amínovej väzby. I keď môže byť pripravená rada

N-alkylpolyhydroxyamínov v známom stave techniky, je výhodný nasledovný postup, ktorý využíva ekonomicky výhodného cukrového sirupu ako suroviny. Je potrebné mať na zreteli, že by pre najlepšie výsledky pri používaní takých sirupov mal výrobca voľiť sirupy, ktoré majú celkom svetlú farbu alebo sú výhodné celkom bezfarebné ("farba vody").

Príprava N-alkylpolyhydroxyamínu z cukrového sirupu získaného z rastlín

I. Tvorba aduktu - Nasledujúci postup je štandardný proces, v ktorom asi 420 g asi 55 % roztoku glukózy (obilný sirup - asi 231 g glukózy -asi 1,28 mol), majúceho Gardnerovu farbu menšiu ako 1, sa nechá zreagovať s asi 119 g 50 % vodným metylamínovým roztokom (59,5 g metylamínu - 1,92 mol). Metylaminový roztok (MMA) sa prebubláva a chráni N₂ a ochladí sa na asi 10 až 20°C. Obilný sirup sa pridáva pomaly k MMA roztoku pri uvedenej reakčnej teplote. Gardnerova farba sa meria pri udaných približných časoch v minútach.

Tabuľka 1

Čas v minútach:	10	30	60	120	180	240
reakč. teplota °C	Gardnerova farba (približne)					
0	1	1	1	1	1	1
20	1	1	1	1	1	1
30	1	1	2	2	4	5
50	4	6	10	-	-	-

Ako je z vyššie uvedených údajov zrejme, je Gardnerova farba pre adukt omnoho horšia, keď sa teplota zvýši nad asi 30°C a asi 50°C, pričom doby, kedy adukt má Gardnerovu farbu pod 7 je len asi 30 minút. Pri dlhšej reakcii a/alebo dobách udržiavania, by teplota nemala byť nižšia než asi 20 °C. Gardnerova farba by nemala mať nižšiu hodnotu než asi 7 a výhodne asi 4 pre získanie dobrej farby glukamínu.

Ak sa používajú nižšie teploty pre vytvorenie aduktu, skráti sa čas pre dosiahnutie podstatne rovnovážnej koncentrácie aduktu použitím vyšších pomerov amínu k cukru. S molárnym pomerom 1,5 : 1 amínu k cukru sa rovnováha dosiahne asi za dve hodiny pri reakčnej teplote asi 30°C. Pri molárnom pomere 1,2:1, za rovnakých podmienok, je táto doba najmenej asi tri hodiny. Pre dobrú farbu sa kombinácia amín:cukor , reakčná teplota a reakčná doba volia tak, aby sa dosiahlo podstatnej rovnovážnej premeny, napr., viac než asi 90 %, s výhodou viac ako asi 95 % a ešte výhodnejšie viac ako asi 99 % vzťahnuté na cukor a farba je nižšia než asi 4, výhodnejšie nižšia než asi 1, pre adukt.

Pri použití vyššie uvedeného postupu pri reakčnej teplote nižšej než asi 20°C a obilnými sirupami s odlišnými Gardnerovými farbami ako je uvedené, je farba MKA aduktu (po dosiahnutí podstatnej rovnováhy, ktorá je dosiahnutá za aspoň asi dve hodiny), ako je uvedené v tabuľke 2.

Tabuľka 2

	Gardnerova farba (približne)						
obilný sirup	1	1	1	1+	0	0	0+
adukt	3	4/5	7/8	7/8	1	2	1

Ako je z tabuľky zrejmé, musí byť východiskový cukrový materiál veľmi blízky bezfarebnosti, aby sa získal prijateľný adukt. Ak cukor má Gardnerovu farbu asi 1, je adukt niekedy prijateľný a niekedy neprijateľný. Ako je Gardnerova farba vyššia ako 1, je výsledný adukt neprijateľný. Čím je lepšia počiatočná farba cukru, tým je lepšia farba aduktu.

II. reakcie s vodíkom - Adukt uvedený vyššie, majúci Gardnerovu farbu i alebo menšiu sa hydrogenuje postupom uvedený, ďalej.

Asi 539 g aduktu vo vode a asi 23,1 United Catalyst G49B Ni-katalyzátora sa vloží do jednolitrového autoklávu a prebubláva

sa dvakrát s 1,32 MPa vodíka pri asi 20°C. Tlak vodíka sa zvýši približne na asi 9,64 MPa a teplota sa zvýši na asi 50°C. Tlak sa potom zvýši na asi 11 MPa a teplota sa udržiava na asi 50 až 55°C po asi tri hodiny. Produkt je v tejto fázi hydrogenovaný z asi 95 %. Teplota sa potom zvýši na asi 85°C na dobu asi 30 minút a reakčná zmes sa zleje a katalyzátor sa odfiltruje. Produktom po odstránení vody a MMA odparením je asi 95 % N-metylglukamín vo forme bieleho prášku.

Vyššie uvedený postup sa opakuje s asi 23,1 g Raney-Ni katalyzátora s nasledujúcimi zmenami. Katalyzátor sa premyje trikrát a reaktor, s katalyzátorom v reaktore, sa prefúkne dvakrát vodíkom pri 1,38 MPa a natlakuje sa vodíkom na 11 MPa na dobu dvoch hodín, tlak sa uvoľní na jednu hodinu a reaktor sa znovu natlakuje na 11 MPa. Adukt sa potom čerpá do reaktora, ktorý je na tlaku 1,38 MPa a 20°C a reaktor sa prefúkne vodíkom pri 1,38 MPa atď., ako vyššie.

Výsledný produkt je v každom prípade vyšší než asi 95 % N-metylglukamínu, má menej než asi 10 ppm Ni vzťahnuté na glukamín a má farbu roztoku menšiu než asi 2 pre Gardnerovu farbu.

Surový N-metylglukamín je farebne stály pri asi 140°C po krátku dobu expozície.

Je dôležité mať dobrý edukt, ktorý má nízky obsah cukru (menej než asi 5 %, výhodne menej než asi 1 %) a dobrú farbu (menej než asi 7, výhodne menej než asi 4 Gardnera, výhodnejšie menej než asi 1).

V inej reakcii sa adukt pripraví z asi 159 g asi 50 % metylamínu vo vode, ktorý sa prebublá a prevrství dusíkom pri asi 10 -20°C. Asi 330 g asi 70 % sirupu (temer "vodná biela" farba) sa odplyní dusíkom pri asi 50 °C a pomaly sa pridá k metylénamínovému roztoku pri teplote nižšej než asi 20°C. Roztok sa mieša asi 30 minút, získa sa tak asi 95 % adukt, ktorý

tvorí veľmi svetlo žltý roztok. Asi 190 g aduktu vo vode a asi 9 g Ni-katalyzátora United Catalyst C49B sa vloží do 200 ml autoklávu a prefúkne sa trikrát vodíkom pri 20°C. Tlak vodíka sa zvýši na asi 1,42 MPa a teplota sa zvýši na asi 50°C. Tlak sa zvýši na 1,72 MPa a teplota sa udržiava na asi 50 až 55°C po asi tri hodiny. Produkt, ktorým v tomto čase je látka hydrogenovaná asi z 96 %, sa potom zahreje na teplotu asi 85°C na asi 30 minút a produktom je, po odstránení vody a odparení, asi 95 % N-metylglukamín, vo forme bieleho prášku.

Je tiež dôležité minimalizovať kontakt medzi aduktom a katalyzátorom, ak tlak vodíka je menší než asi 6,88 MPa N-metylglukamínu pre minimalizáciu obsahu Ni v glukamíne. Obsah niklu v N-metylglukamíne v tejto reakcii je asi 100 ppm v porovnaní s menej než 10 ppm v reakcii predchádzajúcej.

Nasledujúce reakcie s vodíkom sa vykonávali pre priame porovnanie vplyvu reakčných teplôt.

Použije sa 200 ml reaktor pri typickom prevedení podobnom tomu, ktoré je uvedené vyššie pre prípravu aduktu a pre prevedenie reakcie vodíka pri rôznych reakčných teplotách.

Adukt použitý pri výrobe glukamínu sa pripraví kombináciou asi 429g asi 55 % glukózy (obilný sirup) vo forme roztoku (231 g glukózy, 1,28 mol) (roztok sa pripraví použitím 99DE obilného sirupu od Gardnera) a asi 119 g 50 % metylamínu 59,6 g MMA, 1,92 mol) (od Air Products).

Reakčné postupy sú nasledujúce:

1. Asi 119 g 50 % metylamínového roztoku sa vloží do dusíkom prepláchnutého reaktora, prekryje sa dusíkom a ochladí na teplotu pod asi 10°C.
2. Odplyní sa a/alebo prefúkne dusíkom pri 10-20°C 55 % roztok obilného sirupu pre odstránenie kyslíka v roztoku.
3. Pomaly sa pridá roztok obilného sirupu k roztoku metylamínu

a udržiava sa pri teplote pod asi 20°C.

4. Po pridaní všetkého roztoku obilného sirupu sa mieša asi 1-2 hodiny.

Adukt sa pre hydrogenačnú reakciu použije ihneď po príprave, alebo sa uchováva pri nižšej teplote pre zabránenie ďalšej degradácie.

Reakcie glukaminového aduktu s vodíkom sú nasledujúce:

1. Vloží sa asi 134 g aduktu (farba menej než asi 1 podľa Gardnera) a asi 5,8 g G49B Ni do 200 ml autoklávu.
2. Reakčná zmes sa prefúkne vodíkom pri asi 1,38 MPa a teplote asi 20-30°C.
3. Tlakuje sa vodíkom na tlak asi 2,7 MPa a teplota sa zvýši na asi 50°C.
4. Tlak sa zvýši na asi 3,45 MPa, nechá sa reagovať asi 3 hodiny. Teplota sa udržiava na asi 50 až 55°C. Odoberie sa vzorka 1.
5. Teplota sa zvýši na asi 85°C na asi 30 minút.
6. Dekantuje sa a filtruje Ni-katalyzátor. Odoberie sa vzorka 2.

Podmienky pre reakcie pri konštantnej teplote:

1. Pridá sa asi 134 g aduktu a asi 5,8 g G49B Ni do 200 ml autoklávu.
2. Prefúkne sa dvakrát vodíkom pri asi 1,38 MPa pri nízkej teplote.
3. Natlakuje sa vodíkom na asi 2,47 MPa a teplota sa zvýši na asi 50°C.
4. Tlak sa udržiava na asi 3,45 MPa, nechá sa reagovať asi 3,5 MPa, nechá sa reagovať asi 3,5 hodiny. Teplota sa udržiava na uvedenej teplote.
5. Dekantuje sa a odfiltruje Ni-katalyzátor. Odoberie sa vzorka 3 pri asi 50 - 55°C, vzorka 4 pri asi 75°C a vzorka 5 asi pri 75°C. (Doba reakcie je asi 45 minút pri asi 85°C.)

Všetky pokusy prinášajú podobnú čistotu N-metylglukamínu (asi 94 %), Gardnerove farby sú v pokusoch podobné ihneď po reakcii, ale len dvojstupňové tepelné spracovanie poskytuje dobrú farebnú

stálosť a pokus pri 85°C poskytuje zlú farbu hneď po reakcii.

Príklad 14

Príprava amidu mastnej kyseliny (stuženej) z N-metylamatamínu pri použití v detergentných kompozíciách podľa vynálezu.

Stupeň 1-Reaktanty: monohydrát maltózy (Aldrich, 01318KW), metylalamín (40 % hmotn. vo vode)(Aldrich, 03325TM), Raney-nikl, 50 % suspenzia (UAD 52-73D, Aldrich, 12921W).

Reakčné zložky sa vložia do sklenenej vložky (250g maltózy, 428 g roztoku metylamínu, 100 g suspenzie katalyzátora - 50 g Raney-Ni) a umiestnia sa do 3litrového kyvného autoklávu, ktorý sa prefúkne dusíkom (3 x 2, 28 MPa) a vodíkom (2 x 2,78MPa), a kýva sa pod atmosférou vodíka pri teplote miestnosti cez víkend pri teplotnom rozmedzí od 20 do 50°C. Surová reakčná zmes sa vákuovo odfiltruje 2x cez filter zo sklenených mikrovlákiem so silikagélou zátokou. Filtrát sa zahustí na viskózný materiál. Konečné stopy vody sa azeotropne odstránia rozpustením materiálu v metanole a potom odstránením zmesi metanol/voda na rotačnej odparke. Konečné sušenie sa prevádza za vysokého vákuu. Surový produkt sa rozpustí v refluxujúcom metanole, sfiltruje, ochladí pre rekryštalizáciu, filtruje a filtračný koláč sa suší pod vákuom pri 35°C. Toto je frakcia 1. Filtrát sa zahustí až sa začne tvoriť zrazenina a uchová sa v chladničke cez noc. Pevná látka sa odfiltruje a suší vo vákuu. Toto je rez č.2. Filtrát sa opäť zahustí na polovicu svojho objemu a prevedie sa rekryštalizácia. Vytvorí sa veľmi málo zrazeniny. Pridá sa malé množstvo etanolu a roztok sa uchová v chladničke cez víkend. Pevná látka sa odfiltruje a suší sa vo vákuu. Spojené pevné látky obsahujú N-metylmaltamín, ktorý sa použije v stupni 2 celkovej syntézy.

Stupeň 2- Reaktanty: N-metylmaltamin (zo stupňa 1), stužené metylestery lojovej kyseliny, metozid sodný (25 % v metanole), absolútny metanol, (rozpúšťadlo), molárny pomer 1:1 amin:ester, počiatočná koncentrácia katalyzátora 10 mol % (hmotn./p.

maltaminu) a zvyšuje sa na 20 mol.%, obsah rozpúšťadla 50 % hmotn.).

V uzavretej fľaši sa zahrieva 20,36 g lojového metylesteru na teplotu topenia (vodný kúpeľ) a vloží sa do 250 ml 3hrdlej banky s guľatým dnom, opatrenej mechanickým miešadlom. Banka sa zahrieva na asi 75°C preto, aby ester nestuhol. Oddelene sa spojí 25,0 g N-metylmaltaminu so 45,36 g metanolu a výsledná suspenzia sa pridá do lojového esteru za dobrého miešania. Pridá sa 1,51 g 25 % metoxidu sodného v metanole. Po štyroch hodinách ešte nebola reakčná zmes číra, takže sa pridalo ďalších 10 % mol katalyzátora (na celkovo 20 % mol.) a reakcia pokračovala cez noc (asi 68°C), po tejto dobe je reakčná zmes číra. Reakčná banka sa potom upraví pre destiláciu. Teplota sa zvýši na asi 110°C. Prevedie sa destilácia pri atmosférickom tlaku po 60 minút. Potom sa začne s destiláciou pri vysokom vákuu a pokračuje sa v nej 14 minút, po tejto dobe je produkt veľmi lepkavý. Produkt sa nechá v reakčnej banke po 60 min pri 110°C (vonkajšia teplota). Potom sa produkt z banky vyjme a trituje s etyléterom cez víkend. Éter sa odstráni na rotačnej odparke a produkt sa uchováva cez noc v sušiarňi a melie na prášok. Za použitia silikagélu sa z produktu odstráni akýkoľvek zbytkový N-metylmaltamín. Suspenzia silikagélu v 100 metanole sa vloží do nálevky a premyje sa niekoľkokrát 100 % metanolom. Zahustená vzorka produktu sa (20 g v 100 ml 100 % metanolu) umiestni na silikagél a eluuje sa niekoľkokrát za použitia vákuu a niekoľkých premývaní. Spojený eluát sa odparí dosucha (rotačná odparka). Akýkoľvek zostávajúci lojový ester sa odstráni trituráciou c etylacetáte cez noc a nasledovnou filtráciou. Filtračný koláč sa suší cez noc v sušiarňi. Produktom je N-metylmaltamid alkylojovej kyseliny.

V nasledujúcom alternatívnom postupe môže byť stupeň 1 uvedeného reakčného postupu vykonávaný za použitia komerčného obilného sirupu, ktorý obsahuje glukózu alebo zmes glukózy a typicky 5 % alebo viac, maltózy. Výsledné amidy polyhydroxy-mastnej kyseliny a ich zmesi môžu byť použité

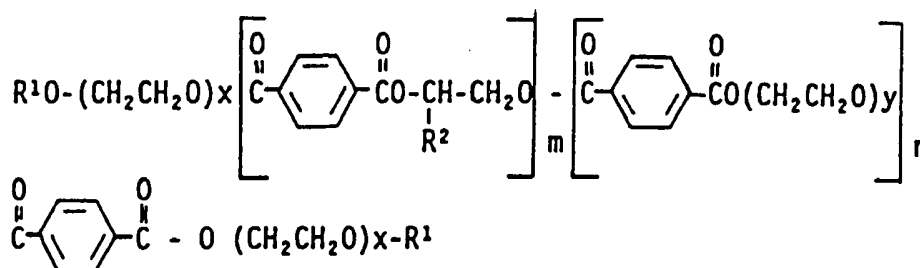
v akomkoľvek z detergentných prípravkov podľa vynálezu.

Ešte v inom postupe môže byť stupeň 2 predchádzajúceho reakčného postupu vykonávaný v 1,2-propylénglykole alebo NEODOLE. Podľa úvahy formulátora propylénglykol alebo NEODOL nemusí byť odstránený z reakčného produktu pred jeho použitím pre formulovanie detergentných prípravkov. Opäť podľa požiadavky formulátora môže byť metoxidový katalyzátor neutralizovaný kyselinou citrónovou pre získanie citrátu sodného, ktorý môže zostať v amide polyhydroxy-mastnej kyseliny.

V závislosti na požiadavkách formulátora môže prípravok podľa vynálezu prípadne obsahovať viac alebo menej činidiel pre riadenie penivosti. Typicky je pre umývanie riadu žiadúce vysoké penenie a preto nebude použité žiadne činidlo pre kontrolu penivosti. Pre pranie textílií v práčkach s vrchným plnením je žiadúce určité riadenie penivosti a u práčiek s predným plnením môže byť dávaná prednosť vo veľkej miere riadeniu penivosti. V obore je známa veľká škála činidiel pre riadenie penivosti a tieto činidlá môžu byť rutinne vybrané podľa potreby. Voľba činidiel pre kontrolu penivosti alebo zmesi takýchto činidiel, pre akýkoľvek detergentný prípravok bude závisieť nielen na prítomnosti a množstve amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny, ale tiež na iných povrchovo aktívnych látkach prítomných v prípravku. Aj tak je zrejmé, že použitie amidov polyhydroxy-mastnej kyseliny, činidlá pre riadenie penivosti na báze silikónov rôznych typov (t.j. môžu byť použité nižšie koncentrácie) sú účinnejšie, než rôzne iné typy činidiel riadiacich penivosť. Zvlášť vhodné sú silikónové činidlá riadiace penivosť dostupné ako X2-3419 a Q2-3302 (Dow Corning).

Formulátor pre pranie textílií, ktoré môžu výhodne obsahovať činidlo pre uvoľňovanie nečistôt, má možnosť voľby z radu známych materiálov (pozri napríklad patentové spisy USA č. 3962152, 4116885, 4238531, 4702857, 4721580 a 4877896). Ďalšie materiály pre uvoľňovanie nečistôt, ktoré sú vhodné, zahrňujú neiónové oligomérne esterifikačné produkty reakčnej zmesi obsahujúcej

zdroj C₁-C₄alkoxy- zakončených polyetoxyjednotiek (napr. CH₃(OCH₂CH₂)₁₆OH), zdroj tereftaloylových jednotiek (napr. dimetyltereftalát), zdroj poly(oxyetylén)oxy jednotiek (napr. polyetylénglykol 1500), zdroj oxyizo-propylénoxylových jednotiek (napr. 1,2-propylénglykol) a zdroj oxyetylénoxylových jednotiek (napr. etylénglykol), obzvlášť kde je molárny pomer oxyetylénoxylových jednotiek : oxyizo-propylénoxy jednotkám najmenej asi 0,5 : 1. Takéto aniónové činidlá pre uvoľňovanie nečistôt majú obecný vzorec:



kde R¹ je nižší (napr. C₁-C₄alkyl, obzvlášť metyl, x a y sú každé celé číslo od asi 6 do asi 100, m je celé číslo od asi 0,75 do asi 30, n je celé číslo od asi 0,25 do asi 20 a R² je zmes H a CH₃ s tou podmienkou, že molárny pomer oxyetylénoxy - oxyizopropylénoxy je najmenej asi 0,5 : 1.

Ďalším výhodným typom činidiel, pre uvoľňovanie nečistôt sú činidlá aniónového typu popísané v US patente č. 4877896, ale za podmienky, že takéto činidlá budú v podstate zbavené monomérov

typu HOROH, kde R je propylén alebo vyšší alkyl. Činidlá pre uvoľňovanie nečistôt podľa US patentu č. 4877896 môžu obsahovať napríklad reakčný produkt dimetyltereftalátu, etylénglykolu, 1, 2-propylénglykolu a kyseliny 3-nátriumsulfobenzoovej, zatiaľ čo tieto prídavné činidlá pre uvoľňovanie nečistôt môžu obsahovať napríklad reakčný produkt dimetylétereftalátu, etylénglykolu, 5-nátriumsulfoizoftalátu a 3-nátriumsulfobenzoovej kyseliny. Takéto činidlá sú výhodné pre použitie v granulárnych pracích detergentoch.

Formulátor môže tiež stanoviť, že je výhodné použiť neperboritanové bieliace činidlo, najmä vo vysoko účinných granulárnych pracích detergentoch. Komerčne sú dostupné rôzne peroxidové bieliidlá, a môžu byť použité, ale z nich je najdostupnejší a najekonomickejší peruhličitan. Prípravky podľa vynálezu tak môžu obsahovať pevné peruhličitanové bieliace činidlo, normálne vo forme sodnej soli, začlenené v koncentrácii od 3 % do 20 % hmotnostných, výhodnejšie od 5 % do 18 % hmotnostných a najvýhodnejšie od 8 % do 15 % hmotnostných prípravku.

Peruhličitan sodný je adičná zlúčenina majúca vzorec odpovedajúci $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ a je obchodne dostupný ako kryštalická pevná látka. Väčšina na trhu dostupných materiálov zahrňuje malé množstvo látky, odlučujúce ťažké kovy, ako EDTA, 1-hydroxyetylidén-1,1-difosfónovú kyselina (HEDP) alebo aminofosfát, ktoré sú začlenené počas výrobného procesu. Pre použitie v prípravkoch podľa vynálezu môže byť peruhličitan zahrnutý do detergentných prípravkov bez ďalšej ochrany, ale výhodné prevedenia podľa vynálezu používajú stabilnú formu materiálu (FMC). Môžu byť použité rôzne povlaky, najekonomickejší je silikát sodný $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ v pomere 1,6 : 1 do 2,8 : 1, s výhodou 2,0 : 1, aplikovaný ako vodný roztok a sušením poskytujúci koncentráciu od 2 % do 10 % (obvykle od 3 % do 5 %) pevných silikátových častíc vo vzťahu k hmotnosti peruhličitanu. Môže byť tiež použitý silikát horečnatý a chelátotvorné činidlo tak, že jedna z týchto látok môže byť tiež zahrnutá do povlaku.

Veľkosť častíc kryštalického peruhličitanu je od 350 mikrometrov do 450 mikrometrov s priemerom približne 400 mikrometrov. Keď sú s povlakom, majú kryštály veľkosť v rozmedzí od 400 do 600 mikrometrov.

Ťažké kovy prítomné v uhličitan sodnom použitom pre výrobu peruhličitanu môžu byť kontrolované začlenením odlučujúcich prísad do reakčnej zmesi, peruhličitan aj napriek tomu vyžaduje ochranu od ťažkých kovov prítomných ako nečistoty v iných zložkách produktu. Bolo zistené, že celková koncentrácia iónov železa, medi a mangánu v produkte by nemalo presiahnuť 25 ppm a výhodne by malo byť nižšia než 20 ppm, aby sa zabránilo nežiadúcemu účinku na stabilitu peruhličitanu.

Moderná zahustená granula pracieho prípravku má nasledujúce zloženie.

Príklad 15

Zložka	hmot. %
C ₁₄ -C ₁₅ alkylalkoholsulfónová kyselina, 1	13,00
C ₁₄ -C ₁₅ alkylpolyetoxy (2,25) sulfónová kyselina	5,60
C ₁₂ -C ₁₃ alkylpolyetoxylát (6,5)	1,45
C ₁₂ -C ₁₁₄ masťná kyselina ako N-metylglukamid	2,5
hlinitokremičitan sodný (ako hydratovaný Zeolite A)	25,2
aktivačná prísada na báze kryštalického vrstevnatého silikátu ¹	23,2
kyselina citrónová	10,0
uhličitan sodný pre pH pri prania =	9,90
polyakrylát sodný (mhm. 2000 - 4500)	3,2
kyselina dietyléntriámín-pentaoctová	0,45
Savinase ²	0,70
kyselina 6-nonacyl-6-oxo-peroxykapronová	7,40
monohydrát perboritanu sodného	2,10
kyselina nonanoylbenzénsulfónová	5,00
zjasňovacie činidlo	0,10

¹Vrstevnaté silikátové látky sú v odbore známe. Výhodný je vrstevnatý silikát sodný. Pozri napr. vrstevnaté aktívne látky na báze silikátu sodného, US patent 4664895, vydaný 12. mája 1987, H. P. Rieck, ktorý je tu citovaný pre úplnosť. Vhodná aktivačná látka na báze vrstevnatého silikátu je dostupná ako SKS-6 od firmy Hoechst.

²Dostupný od Novo Nordisk A/S, Kodaň.

Výrazne preferované granuly uvedených typov sú tie, ktoré obsahujú asi 0,0001 % až 2 % hmotnosti aktívneho enzýmu a aspoň asi 1 % hmotn. uvedeného amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny a najvýhodnejšia tá kde ani aniontová povrchovo aktívna látka nie je alkylbenzénsulfonátové povrchovo aktívne činidlo.

Ďalej sú popísané prípravky, ktoré sú kvapalné a sú určené pre pranie ako prípravky podľa vynálezu. Je treba uviesť, že stabilita enzýmov v takýchto pracích prostriedkoch by mala byť menšia než v granulárnych detergentoch. Použitím typických enzýmových stabilizátorov ako sú mravenčany a kyselina boritá, môžu byť lipázové a celulázové enzýmy chránené pred degradáciou proteázovými enzýmami. Stabilita lipázy je však stále relatívne zlá v prítomnosti alkylbenzénsulfonátových ("LAS") povrchovo aktívnych látok. LAS čiastočne denaturuje lipázu a ďalej pôsobí, že denaturovaná lipáza je menej odolná ataku proteázou.

Z hľadiska uvedených požiadaviek, ktoré ako bolo uvedené, môžu byť v kvapalných prípravkoch trochu problematické, je tu podnet pre poskytnutie kvapalných detergentných prípravkov, obsahujúcich spoločne enzýmy lipázu, proteázu a celulázu. Zvlášť žiadúce je poskytnúť tento terciárny enzýmový systém v stabilných kvapalných detergentoch spolu s účinnou zmesou čistiacich povrchovo aktívnych látok. Naviac je neľahké začleniť stabilne peroxidázové a/alebo amylázové enzýmy do takýchto prípravkov.

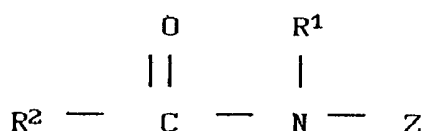
Teraz bolo zistené, že je možné získať rôzne zmesi lipáz, proteáz, celuláz, amyláz a peroxidáz, ktoré sú adekvátne stabilné za prítomnosti niektorých systémov nealkylbenzénsulfonátových povrchovo aktívnych látok, takže je možné formulovať vysoko

účinné pevné i kvapalné detergenty. Formulácia stabilných, kvapalných, enzým obsahujúcich detergentných prípravkov tvorí veľmi výhodné prevedenie dosiahnuté technológií podľa vynálezu.

Kvapalné detergenty podľa známeho stavu techniky obsahujú typicky LAS alebo zmesi LAS s povrchovo aktívnymi látkami typu $RC(A)_mSO_3M$ ("AES") popísané skôr, t.j. zmesi LAS/AES. Na rozdiel od nich, kvapalné detergenty podľa vynálezu obsahujú binárne zmesi AES a amidov polyhydroxymastnej kyseliny typu, ktorý je tu popísaný. I keď bude prítomné minimálne množstvo LAS je treba vziať do úvahy, že tým bude stabilita enzýmov znížená. V súlade s tým je výhodné, aby kvapalné prípravky boli v podstate zbavené (t.j. obsahovali menej než asi 10 %, výhodne menej než asi 5 %, výhodnejšie menej než asi 1 % a najvýhodnejšie 0 %) LAS.

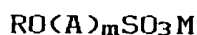
Predložený vynález poskytuje kvapalné detergentné prípravky, ktoré obsahujú:

- a) od asi 1 % do asi 50 %, výhodne od asi 4 % do asi 40 %, aniónové povrchovo aktívne látky,
- b) od asi 0,0001 % do asi 2 % aktívneho čistiaceho enzýmu,
- c) účinnosť enzýmu zvyšujúce množstvo (výhodne od asi 0,5 % do asi 12 %) amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny vzorca



kde R^1 je H, C_1-C_4 hydrokarbyl, 2-hydroxyetyl, 2-hydroxypropyl alebo ich zmes, R^2 je C_5-C_{31} hydrokarbyl a Z je polyhydroxyhydrokarbyl majúci lineárny hydrokarbylový reťazec s najmenej 3 hydroxylami priamo pripojenými k vedľajšiemu reťazcu, alebo ich alkoxylované deriváty, a uvedená kompozícia je v podstate zbavená alkylbenzénsulfonátov.

Vo vode rozpustná aniónová povrchovo aktívna látka tu výhodne predstavuje ("AES"):



kde R je nesubstituovaný C₁₀-C₂₄ alkyl alebo hydroxyalkyl (C₁₀-C₂₄) skupina, A je etoxy- alebo propoxyjednotka, m je celé číslo väčšie než 0 a M je vodík alebo kation. S výhodou je R nesubstituovaná C₁₂-C₁₈ alkylová skupina, A je etoxyjednotka, m je od okolo 0,5 do okolo 6 a M je kation. Kation je s výhodou kovový kation (napr. výhodne sodíka alebo draslíka, lítia, vápnika, horčíka atď.) alebo amónny alebo substituovaný amónny kation.

Je výhodné, aby pomer vyššie uvedeného povrchovo aktívneho látky ("AES") k amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny bol od asi 1 : 2 do asi 8 : 1, s výhodou od asi 1 : 1 do asi 5 : 1, najvýhodnejšie od asi 1 : 1 do asi 4 : 1.

Alternatívne môžu prípravky podľa vynálezu obsahovať amid polyhydroxy-mastnej kyseliny, AES a od asi 0,5 % do asi 5 % kondenzačného produktu C₈-C₂₂ (s výhodou C₁₀-C₂₀) lineárneho alkoholu s od asi 1 do asi 25, s výhodou od asi 2 do asi 18 molov etylénoxidu na mol alkoholu.

Ako bolo popísané vyššie, majú kvapalné prípravky podľa vynálezu pH v 10 % roztoku vo vode pri 20 °C od asi 6,5 do asi 11,0, s výhodou od asi 7,0 do asi 8,5.

Instantné kompozície výhodne ďalej obsahujú od asi 0,1 % do asi 50 % detergentnej aktivačnej látky. Tieto prípravky s výhodou obsahujú od asi 0,1 % do asi 20 % kyseliny citrónovej alebo jej vo vode rozpustné soli a od asi 0,1 % do asi 20 % vo vode rozpustného sukcinát-tartrátu, obzvlášť jeho sodné soli a ich zmesi, alebo od asi 0,1 % do asi 20 hmot. % oxydisukcinátu alebo ich zmesi s vyššie uvedenými aktivačnými prísadami. Je možné tiež použiť 0,1% - 50% alkenylsukcinátu.

Výhodné kvapalné prípravky podľa vynálezu zahrňujú od asi 0,0001 % do asi 2 %, s výhodou od asi 0,0001 % do asi 1 %, najvýhodnejšie od asi 0,001 % do asi 0,5 %, vzťahnuté na aktívnu

bázu čistiaceho enzýmu. Tieto enzýmy sú výhodne vybrané zo skupiny pozostávajúcej z proteázy (výhodne), lipázy (prednostne), amylázy, celulázy, peroxidázy a ich zmesi. Výhodné sú prípravky s dvoma alebo viacerými triedami enzýmov, najvýhodnejšie, kde jedným z nich je proteáza.

V literatúre sú popísané rôzne čistiace proteázy, celulázy atď., čistiace lipázy majú o niečo menší rozsah. Podľa úvahy môže formulátor voľiť lipázy Amano AKG a Bacillis Sp lipázu (napr. Solvay enzýmy). Viď takéto lipázy sú popísané v EP A 0399681, zverejnenom 28. novembra 1990, EP A 0218272, zverejnenom 15. apríla 1987 ktoré sú tu citované pre úplnosť.

Vhodné fungálne lipázy zahrňujú tie, ktoré sú produkované *Humicola lanuginosa* a *Thermomyces lanuginosus*. Najvýhodnejšia je lipáza získaná klonovaním génu z *Humicola lanuginosa* a exprimovaná v géne v *Aspergillus oryzae*, ako je popísané v európskej patentovej prihláške 0258068, ktorá je tu začlenená ako odkaz, komerčne dostupná pod ochranným názvom LIPOLASE.

V týchto prípravkoch možné byť použité od asi 2 do asi 20 000, s výhodou od asi 10 do asi 6000 lipázových jednotiek lipázy na gram (LU/g) produktu. Lipázová jednotka je to množstvo lipázy, ktoré produkuje 1 μ mol titrovanej kyseliny maslovej za minútu v pHmetre, kde pH je 7,0, teplota 30 °C a substrát je emulzia tributyrínu a arabskej gummy, za prítomnosti Ca^{++} a NaCl vo fosfátovom pufre.

Nasledujúci príklad ilustruje vysoko účinný kvapalný detergentný prípravok, obsahujúci:

a) enzým vybraný z proteáz, celuláz a lipáz, alebo výhodne ich zmes, typicky obsahujúci od asi 0,0+ % do asi 2 % hmotnostných celkového prípravku, i keď množstvá, ktoré sa použijú môžu byť upravené podľa požiadaviek formulátora tak, aby sa získalo "účinné" množstvo (t.j. ílovité nečistoty odstraňujúce množstvo) uvedeného enzýmu alebo zmesi enzýmov,

b) povrchovo aktívny amid polyhydroxy-mastnej kyseliny typu, ktorý je tu popísaný, typicky v množstve najmenej asi 2 % hmotnosti prípravku, typickejšie od asi 3 % do asi 15 %, výhodne od asi 7 % do asi 14 %,

c) povrchovo aktívne látky typu $RO(A)_mSO_3M$, ako je tu popísané, výhodne $RO(CH_2CH_2O)_mSO_3M$, kde R je $C_{14}-C_{15}$ (priem.) a m je 2-3 (priem.), pričom m je H alebo vo vode rozpustný solitvorný kation, napr. Na^+ , a uvedená povrchovo aktívna látka tvorí od asi 5 % do asi 25 % hmotnosti prípravku,

d) poprípade, povrchovo aktívne látky typu $ROSO_3M$, ako je tu popísané, výhodne kde R je $C_{14}-C_{15}$ (priem.) a uvedená povrchovo aktívna látka tvorí od asi 1 % do asi 10 % hmotnosti prípravku,

e) kvapalný nosič, najmä vodu alebo zmes voda-alkohol,

f) poprípade, ale s výhodou účinné množstvá stabilizátora enzýmu, typicky od asi 1 % do asi 10 % hmotnosti prípravku,

g) poprípade, ale výhodne, vo vode rozpustné aktivačné látky, najmä polykarboxylové aktivačné látky, typicky od asi 4 % do asi 25 % hmotnosti prípravku,

h) poprípade, rôzne čistiace prísady, zjasňovacie činidlá atď, ktoré sú tu popísané, typicky (ak sú použité) v množstve asi 1 % do asi 10 % hmotnosti prípravku a

i) prípravok je v podstate zbavený LAS.

Príklad 16

Zložky	hmot. %
C ₁₄ -C ₁₅ alkylpolyetoxylát (2,25) sulfónovej kyseliny	21,00
N-metylglukamid C ₁₂ -C ₁₄ mastnej kyseliny ¹	7,0
monotartrát a disukcinát sodný (zmes 80 : 20)	4,00
kyselina citrónová	3,80
C ₁₂ -C ₁₄ mastná kyselina	3,00
tetraetylénpentamínetoxylát (15 - 18)	1,50
etoxylovaný kopolymér polyetylénu a polypropyléntereftalátpolysulfónovej kyseliny	0,20
Protease B (34g/l) ²	0,68
Lipase (100 KLU/g) ³	0,47
Cellulase (5000 cevú/g) ⁴	0,14
zjasňovač 36 ⁵	0,15
etanol	5,20
monoetanolamín	2,00
mravenčan sodný	0,32
1,2 propandiol	8,00
hydroxid sodný	3,10
silikónové činidlo pre potlačovanie penivosti	0,0375
kyselina boritá	2,0
voda/rôzne	do 100,00

¹Pripravený ako je popísané vyššie.

²Protease B je modifikovaná serin proteáza popísaná v európskej patentovej prihláške č. 87 303761 podanej 28. augusta 1987, najmä str. 17, 24 a 98.

³Lipáze tu použitá je lipáza získaná klonovaním génu z *Humicola lanuginosa* a exprimovaná v *Aspergillus oryzae*, ako je popísané v európskej patentovej prihláške 0258068, dostupná pod obchodným označením LIPOLASE (od Novo Nordisk A/S, Kodaň, Dánsko).

⁴Celuláza tu použitá je dostupná pod obchodnou známkou Carezyme (Novo Nordisk, A/S, Kodaň, Dánsko).

⁵Zjasňovač 36 je obchodne dostupný ako TINOPAL TAS 36.

Zjasňovač sa pridáva k prípravku ako separátne pripravený

premix zjasňovača (4,5 %), monoetanolamínu (60 %) a vody (35,5 %).

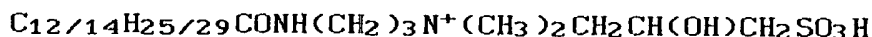
Príklady 17 A-D

Nasledujúce príklady ilustrujú čistiace prostriedky ľahkého typu ("light duty"), ktoré sú špeciálne upravené pre umývanie riadu a pre čistenie iných pevných povrchov. Podľa príkladu A až D obsahujú povrchovo aktívne látky rôzne alkyletoxysulfátové povrchovo aktívne látky, ktoré za použitia štandardnej technológie, sú označené skratkami pre označenie ich priemerného stupňa etoxylácie, C₁₂₋₁₃(EO(8,8))sulfát znamená sulfátovanú zmesovú C₁₂₋₁₃ alkoholovú frakciu majúcu priemerný stupeň etoxylácie 0,8. Tieto aniónové etoxysulfáty sa s výhodou používajú vo forme svojich Na⁺ alebo NH₄⁺ solí. C₁₂₋₁₃aminoxid je zmesový C₁₂₋₁₃(priemer)dimetylaminoxid.

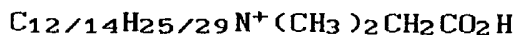
C₁₂₋₁₄AP betaín je



C₁₂₋₁₄AP sultaín je



C₁₂₋₁₄DM betaín je



Etoxylované neiónové povrchovo aktívne činidlo označené C₉₋₁₁EO(8) znamená C₉₋₁₁alkoholy, etoxylované priemerne 8 molmi etylénoxidu. Katióny Ca⁺⁺ a Mg⁺⁺ sa spravidla zavádzajú vo forme chloridu vápenatého alebo horečnatého. Rovnováha prípravku je dosiahnutá prídavkom vody do 100 % a systémom citrát/propylénglykol v glukamidovej povrchovo aktívnej látke (1 - 5 %) a 1 až 3 % kuménsulfonátového alebo xylénsulfonátového hydrotrópneho činidla. pH je typicky v rozmedzí 6,8 - 7,4 (NH₄⁺ soli) alebo 7 - 8,2 (Na⁺ soli).

Zložka	percentá (hmotn.)			
	A	B	C	D
C ₁₂₋₁₄ N-metylglukamid	11,0	8,0	12,7	9,0
C ₁₂₋₁₃ EO(0,8)sulfát	-	16,0	10,0	9,0
C ₁₂₋₁₄ EO(3)sulfát	11,0	-	2,7	14,0

C ₁₂₋₁₃ EO(6,5)sulfát	-	-	-	3,0
C ₁₂₋₁₄ AP betaín	-	-	2,0	-
C ₁₂₋₁₄ AP sultaín	-	-	-	1,0
C ₁₂₋₁₃ amínoxid	2,5	-	-	1,0
C ₁₂₋₁₄ DM betaín	-	2,0	-	-
C ₉₋₁₁ EO(8)	0,5	8,0	7,0	-
Ca ⁺⁺	-	-	0,5	1,0
Mg ⁺⁺	0,9	0,25	-	-
rovnováha	do	do	do	do

100 %

Kvapalný detergentný prípravok pre pračky vhodný pre použitie pri vysokých (relatívne) koncentráciách pre automatické pračky plnené spredu, zvlášť v Európe, pre široké teplotné rozmedzie.

Zložka	hmotn. %
N-metylglukamín kyseliny (C ₁₂)	
kokosového tuku	14
C ₁₄₋₁₅ EO(2,25)sulfát, Na soľ	10,0
C ₁₄₋₁₅ EO(7)	4,0
anhydrid kyseliny	
C ₁₂₋₁₄ alkenyljantárovej ¹	4,0
C ₁₂₋₁₄ mastná kyselina ^x	3,0
kyselina citrónová (bezvodá)	4,6
Protease (enzým) ²	0,37
Termamyl (enzým) ³	0,12
Lipolase (enzým) ⁴	0,36
Carezyme (enzým) ⁵	0,12
Deguest 2060S ⁶	1,0
NaOH (pH 7,6)	5,5
1,2-propandiol	4,7
etanol	4,0
metaboritan sodný	4,0
CaCl ₂	0,014
etoxylovaný tetraetylénpentamín ⁷	0,4
zjasňovač ⁸	0,13
Silane ⁹	0,04
polymér uvoľňujúci nečistoty ¹⁰	0,2
Silicone (protipenivé činidlo) ¹¹	0,4
Silicone-dispergačné činidlo ¹²	0,2
voda a rôzne	do 100

¹Ako SYNPRAX 3 od ICI alebo DISA od Monsanto

²Ako Protease B ako je popísané v EPO 0342177, 15. novembra 1989, percenta na 40 g/l.

³Amylase, od Novo, percenta na 300 KNU/g.

⁴Lipase, od Novo, percenta na 100 KLU/g.

⁵Celulase od Novo, percenta na 5000 CEVU/l.

⁶Dostupné od Monsanto.

⁷Od BASF ako LUTENSOL P6005.

⁸SLANKOPHOR CPG766, Bayer.

⁹Silanový inhibítor korózie, dostupný ako A1130 od Union Carbide

alebo DYNASYLAN TRIAMINO od Huls.

¹⁰Polyester, US patent 4711730.

¹¹Silikónové protipenivé činidlo dostupné ako Q2-3302 od Dow Corning.

¹²Dispergent pre silikónové protipenivé činidlo dostupný ako DC-3225C od Dow Corning.

¹³Výhodná masťná kyselina je podiel palmového oleja, obsahujúca 12 % kyseliny olejovej a 2 % kyseliny stearovej a rovnaké množstvo kyseliny linoleovej.

Príklad 19

Granulárny detergenčný prípravok, vhodný pre použitie v relatívne vysokých koncentráciach v automatických pračkách pre čelné plnenie, zvlášť v Európe, a v širokom rozsahu teplôt.

Zložka	Hmotnostné %
SOKALAN CPS (100% aktívny ako Na sol') ¹	3,52
DEQUEST 2066 (100% aktívny ako kyselina) ²	0,45
TINOPAL DMS ³	0,28
MgSO ₄	0,49
Zeolite A (bezvodý 2-5 µm)	17,92
CMC (100% aktívna) ⁴	0,47
NaCO ₃	9,44
kyselina citrónová	3,50
vrstevnatý silikát SKS-6	12,90
lojový alkylsulfát (100% aktívny, Na sol')	2,82
C ₁₄₋₁₅ alkylsulfát (100% aktívny, Na sol')	3,50
C ₁₂₋₁₅ alkyl(EO(3))sulfát	1,76
C ₁₆₋₁₈ N-metylglukamid	4,10
DOBANOL C ₁₂₋₁₅ EO(3)	3,54
LIPOLASE (100,00 LU/g) ⁵	0,42
SAVINASE (4,0 KNP) ⁶	1,65
parfém	0,53
X2-3419 ⁷	0,22
škrob	1,08
stearylalkohol	0,35
peruhličitan sodný (povlečený)	22,30
tetraetyléndiamín (TAED)	5,90
ftalokyanín zinku	0,02
voda (ex zeolit)	do 100 %

¹ SOKALAN je sodný polyakrylát/maleát dostupný od fy Hoechst.

² Monsanto značka pre pentafosfonometyldietyléndiamín.

³ Optický zjasňovač dostupný od fy Ciba Geigy.

⁴ Ochranný názov FINNFIS od Metasalitonu.

⁵ LIPOLASE lipolytický enzým od NOVO.

⁶ SAVINASE proteázový enzým od NOVO.

⁷ X2-3419 je silikónové protipenivé činidlo dostupné od Dow Corning.

Postup prípravy granúl zahrňuje rôzne vežové sušenie.

aglomeráciu, pridávanie suchých zložiek atď. ako je ďalej Percenta sú vzťahnuté na konečný prípravok.

A. Miešanie a vyfukovanie veží

Za použitia štandardných techník sa miešajú a vežovo sušia nasledujúce zložky:

SOKALAN CPS	3,52 %
DEQUEST 2066	0,45 %
TINOPAL DMS	0,28 %
síran horečnatý	0,49 %
Zeolit A ako bezvodý	7,10 %
CMC	0,47 %

B. Aglomeráty povrchovo aktívnych látok

B1. Aglomerácia pasty sodnej soli lojového alkylsulfátu a sodnej soli C₁₂₋₁₅EO(3)sulfátu

50% aktívna pasta lojového alkylsulfátu a 70% pasta C₁₂₋₁₅EO(3)sulfátu sa aglomerujú so Zeolitom A a uhličitanom sodným v nasledujúcom zložení (podiel v detergentnom prípravku po sušení aglomerátu).

lojový alkylsulfát	2,82 %
C ₁₂₋₁₅ EO(3)sulfát	1,18 %
Zeolite A	5,30 %
uhličitan sodný	4,50 %

B2. Aglomeráty C₁₄₋₁₅alkylsulfátu, C₁₂₋₁₅alkyletoxysulfátu, Dobanolu C₁₂₋₁₅EO(3) a C₁₆₋₁₈N-metylglukozamidu.

C₁₆₋₁₈glukozaamidový neiónový materiál je syntetizovaný s Dobanolom C₁₂₋₁₅EO(3) prítomným v priebehu reakcie metylesteru a N-metylglukamínu. C₁₂₋₁₅EO(3) pôsobí ako depresor teploty topenia následkom čoho reakcia prebieha bez tvorby cyklických glukozamidov, ktoré sú nežiadúce.

Získa sa zmes povrchovo aktívnych látok s 20 % Dobanolu C₁₂₋₁₅EO (3) a 80% C₁₆₋₁₈N-metylglukozamidu a koaglomeruje sa s 10 % uhličitanu sodného.

Potom sa vyššie uvedené častice koaglomerujú s vysoko aktívnou pastou (70%) sodnej soli C₁₅₋₁₅alkylsulfátu C₁₂₋₁₅EO(3)sulfátu a Zeolitom A a zvlášť uhličitanom sodným. Tieto častice majú dobrú disperzibilitu v studenej vode pre C₁₆₋₁₈N-metylglukozamid.

V celom prípravku tieto častice sú zastúpené (podiel v detergentnom prípravku po sušení aglomerátu) nasledovne:

C ₁₆₋₁₈ N-metylglukamid	4,10 %
DOBANOL C ₁₂₋₁₅ EO(3)	0,94 %
uhličitan sodný	4,94 %
Zeolite A	5,30 %
Na C ₁₄₋₁₅ alkylsulfát	3,50 %
Na C ₁₂₋₁₅ EO(3)sulfát	0,59 %

C. Suché prísady

Pridávajú sa nasledujúce zložky:

peruhličitan	22,30 %
TAED (tetraacetyletyléndiamín)	5,90 %
vrstevnatý silikát SKS 6 od Hoechst	12,90 %
kyselina citrónová	3,50 %
Lipoláza	0,42 %
	100000 LU/g
SAVINASE 4,0 KNPU	1,65 %
ftalocyanín zinku (fotozjasňovač)	0,02 %

D. Postrek na

DOBANOL C ₁₂₋₁₅ EO(3)	2,60 %
parfum	0,53 %

E. Činidlo potlačujúce penivosť

Silikónové činidlo pre potlačovanie penivosti X2-3419 (95 - 97% silikón vysokej molekulovej hmotnosti, 3 - 5% hydrofóbny oxid kremičitý) od Dow Corning sa koaglomeruje so Zeolitom A (2 - 5 µm veľkosť), škrobom a stearylalkoholovým spojivom.

Častice majú nasledujúce zloženie:

Zeolite A	0,22 %
škrob	1,08 %
X2-3419	0,22 %
stearylalkohol	0,35 %

Detergentný prípravok vykazuje vynikajúcu rozpustnosť a vynikajúcu kontrolu penivosti, ak je použitý v európskych pračkách, napríklad pri použití 85 g v pračke AEG pri teplote 30 °C, 40 °C, 60 °C a 90 °C pri pracích cykloch.

Príklad 20

Vo všetkých predchádzajúcich príkladoch môže byť glukamid mastnej kyseliny ako povrchovo aktívna látka nahradená ekvivalentným množstvom maltamidovej povrchovo aktívnej látky alebo zmesi povrchovo aktívneho činidla na báze glukamín/maltamid, získané z prírodných zdrojov cukru. V prípravkoch sa javí použitie etanolamidu ako pomoc k udržaniu stability hotových prípravkov pri skladovaní v chlade. Okrem toho použitie sulfobetáinu ("sultainu") povrchovo aktívnych látok poskytuje zvýšené penenie.

Nasledujúce príklady ilustrujú ďalšie kvapalné prípravky, ktoré sú zvlášť vhodné pre "Light duty" použitie ako v umývačkách riadu.

Príklad 21 A - D

Zložka	percentá hmotn.			
	A	B	C	D
C ₁₂₋₁₄ alkyletoxysulfát (1 EO)	16,0	9,0	12,0	-
C ₁₂₋₁₄ alkyletoxysulfát (3 EO)	-	14,0	-	11,0
C ₁₀ alkyletoxylát (8EO)	7,0	3,0	7,0	1,0
C ₁₂₋₁₄ N-metylglukamid	8,0	9,0	12,0	6,0
dietanolamid kokosového oleja	-	-	-	5,0

dimetyldodecylamínoxid	-	1,0	-	2,0
kokoamidopropylhydroxysultaín	-	1,0	3,0	-
kokoamidopropylbetaín	2,0	-	-	-
Mg ⁺⁺	-	-	1,0	1,0
Ca ⁺⁺	0,5	1,0	-	-
toluénsulfonát sodný	3,0	3,0	3,0	3,0
etanol	4,0	4,0	4,0	4,0
voda		do	100	

Pre čistiace prostriedky, kedy je žiadané vysoké penenie (napríklad v prípade prostriedkov na umývanie riadu) je výhodné, aby neobsahovali žiadne činidlá, potlačujúce penenie. Pretože masťné kyseliny obsahujúce 14 a viac atómov uhlíka, môžu pôsobiť ako činidlá, potlačujúce penenie je výhodné, aby prípravky pre umývanie riadu obsahovali menej než hmotnostne 5 %, výhodne menej než asi 2 % masťných kyselín so 14 a viac atómami uhlíka a predovšetkým, aby neobsahovali žiadne masťné kyseliny so 14 alebo viac atómami uhlíka. Preto sa odborníci v prípade čistiacich vysoko peniacich prostriedkov vyvarovávajú zavedeniu množstva takých masťných kyselín, potlačujúcich penenie, do vysoko peniacich čistiacich prípravkov, obsahujúcich amidy polyhydroxymasťných kyselín a/alebo sa vyvarovávajú vzniku masťných kyselín so 14 a viac atómami uhlíka pri skladovaní hotových čistiacich prostriedkov podľa vynálezu. Jednoduchým riešením je použitie esterových reakčných činidiel s 12 atómami uhlíka pre prípravu polyhydroxyamidov masťných kyselín. Našťastie použitie amínoxidových alebo sulfobetaínových povrchovo aktívnych činidiel môže predchádzať negatívnym vplyvom na penenie, vyvolané masťnými kyselinami.

Pracovník v odbore, majúci zámer pridávať aniónové opticky zjasňujúce činidlá do kvapalných čistiacich prípravkov, obsahujúcich pomerne vysoké koncentrácie (napr. 10% a vyššie) aniónových alebo polyaniónových substituentov, ako sú polykarboxylátové aktivačné látky, môže považovať za výhodné pripraviť predzmes optického zjasňovacieho činidla s vodou a s polyhydroxyamidom masťnej kyseliny a potom túto predzmes

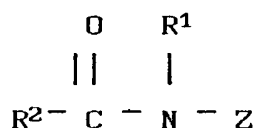
pridať do konečného prípravku.

Dispergenty na báze polyglutamovej kyseliny alebo polyaspartovej kyseliny môžu byť vhodne použité s detergentmi, obsahujúcimi zeolitové aktivačné látky. AE kvapalina alebo vločky a DC-544 (Dow Corning) sú ďalšími príkladmi protipenivých činidiel, ktoré môžu byť použité v prípravkoch podľa vynálezu.

Odborníkom bude zrejmé, že príprava amidov polyhydroxymastných kyselín za použitia di- a vyšších sacharidov ako je maltóza povedie k tvorbe amidov polyhydroxymastných kyselín, kde lineárny substituent Z je zakončený polyhydroxykruhovou štruktúrou. Takéto materiály sú plne zahrnuté v rozsahu predloženého vynálezu a nijako z neho nevybočujú.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Detergentný prípravok, obsahujúci aspoň 1 hmotnostné % povrchovo aktívnej látky na báze alkylalkoxylovaného sulfátu a prípadne pomocné povrchovo-aktívne látky a prísady, vyznačujúci sa tým, že ako zlepšenie obsahuje začlenené sa do tohto prípravku aspoň 1 hmotnostného percenta amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny ako povrchovo aktívnej látky vzorca



kde R¹ je H, C₁-C₄hydrokarbyl, 2-hydroxyethyl alebo 2-hydroxypropyl, R² je C₇-C₃₁ hydrokarbyl a Z je polyhydroxyhydrokarbyl, ktorý má lineárny hydrokarbylový reťazec s aspoň 3 hydroxylmi priamo pripojenými k uvedenému reťazcu, alebo jeho alkoxylovaný derivát, a uvedený prípravok je charakterizovaný tým, že prípadne obsahuje penenie potlačujúce množstvo činidla, ktoré potlačuje penivosť a ďalej tým, že má hmotnostný pomer amid polyhydroxy-mastnej kyseliny : alkylalkoxylovanému sulfátu od 1:10 do 10:1, s výhodou 1:1 až 1:4.

2. Detergentný prípravok podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že obsahuje najmenej 3 % amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny a najmenej 3 % alkylalkoxylovaného sulfátu a uvedené činidlo pre potlačovanie penivosti je vybrané zo skupiny, zahrňujúcej monokarboxylové mastné kyseliny a ich soli silikónové činidlá pre potlačovanie penivosti, monostearylfosfátové činidlá pre potlačovanie penivosti a uhľovodíkové činidlá pre potlačovanie penivosti a uhľovodíkové činidlá pre potlačovanie penivosti.

3. Detergentný prípravok podľa nároku 2; vyznačujúci sa tým, že ďalej obsahuje 1 % až 25 % pomocnej povrchovo aktívnej zložky.

4. Detergentný prípravok podľa nároku 3, **vyznačujúci sa tým**, že uvedená pomocná povrchovo aktívna látka zahŕňa alkybenzénsulfonátovú povrchovo aktívnu látku, alkylsulfátovú povrchovo aktívnu látku, alkylestersulfonátovú povrchovo aktívnu látku, alkyletoxylát, alkylfenolalkoxylovanú povrchovo aktívnu látku, alkylpolyglykozid, alebo parafínsulfonát alebo ich zmesi.

5. Detergentný prípravok podľa nároku 4, **vyznačujúci sa tým**, že uvedené činidlo pre potlačovanie penivosti obsahuje najmenej 0,5 % monokarboxylovej mastnej kyseliny alebo jej soli.

6. Detergentný prípravok podľa nároku 4, **vyznačujúci sa tým**, že R^1 je metyl, R^2 je C_9 - C_{17} alkyl alebo alkenyl, Z je $-CH_2(CHOH)_nCH_2OH$, $-CH(CH_2OH)-(CHOH)_{n-1}-CH_2OH$, alebo $-CH_2-(CHOH)_2(CHOR')(CHOH)-CH_2OH$, kde n je celé číslo od 3 do 5 vrátane a R' je H alebo cyklický alebo alifatický monosacharid.

bb

7. Detergentný prípravok podľa nároku 6, **vyznačujúci sa tým**, že Z je $-CH_2(CHOH)_4CH_2OH$.

8. Prípravok podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že s ohľadom na uvedený amid polyhydroxymastnej kyseliny je Z odvodený od maltózy.

9. Prípravok podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, vzhľadom k amidu polyhydroxy-mastnej kyseliny je Z odvodený od zmesi monosacharidov, disacharidov a prípadne vyšších sacharidov, kde táto zmes obsahuje najmenej jeden disacharid, s výhodou maltózu.

10. Detergentný prípravok podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že ďalej obsahuje najmenej 1 hmotnostné % detergentnej aktivačnej látky.

11. Detergentný prípravok podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že uvedená povrchovo aktívna látka na báze alkylalkoxylovaného sulfátu, je C_{14} - C_{18} -alkyletoxylovaný sulfát, ktorý má priemerný stupeň etoxylácie od 0,5 do 6.

12. Spôsob prania textílií, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje uvedenie do styku týchto textílií s vodným médiom, obsahujúcim detergentný prípravok podľa nároku 1.

13. Spôsob podľa nároku 12, **vyznačujúci sa tým**, že uvedená Z skupina v amide polyhydroxymastnej kyseliny je odvodená od zmesných monosacharidov, disacharidov a polysacharidov, dostupných z rastlinných zdrojov.

14. Spôsob podľa nároku 12, **vyznačujúci sa tým**, že uvedená R² skupina v amide polyhydroxymastnej kyseliny je C₁₅-C₁₇ alkyl, alkenyl alebo ich zmes.