



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 89457

(13) C2

(51) МПК (2009)

C11D 3/39

C11D 17/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ВИБІЛЮВАЛЬНА СИСТЕМА, ПОКРИТА ПОЛІМЕРНИМ ШАРОМ, СПОСІБ ЇЇ ОДЕРЖАННЯ, ЗАСТОСУВАННЯ ТА КОМПОЗИЦІЯ ЗАСОБУ ДЛЯ ЧИЩЕННЯ

1

(21) а200812881
(22) 03.04.2007
(24) 25.01.2010
(86) РСТ/ЕР2007/053254, 03.04.2007
(31) 06112200.8
(32) 04.04.2006
(33) ЕР
(46) 25.01.2010, Бюл.№ 2, 2010 р.
(72) ДІЧЕ ФРАНК, DE, ХЕБЕРЛЕ КАРЛ, DE, РАН РАЛЬФ-ТОМАС, DE, ХЕРІНГ ДІТМАР, DE
(73) БАСФ SE, DE
(56) WO 02/09862 A, 07.02.2002
ЕР 1 188 820 A1, 20.03.2002
ЕР 1 264 812 A, 11.12.2002
(57) 1. Вибілювальна система, що містить щонайменше один компонент, вибраний із групи, що включає вибілювач, активатор вибілювання або каталізатор вибілювання, яка **відрізняється** тим, що вибілювальна система шароподібно покрита щонайменше одним полімером, а полімер містить уретанові та карбамідні групи.
2. Вибілювальна система за п. 1, яка **відрізняється** тим, що шароподібно покрита щонайменше одним полімером вибілювальна система є частинкоподібною.
3. Вибілювальна система за п. 1 або 2, яка **відрізняється** тим, що середній діаметр частинок становить від 0,01 до 5 мкм.
4. Вибілювальна система за одним із пп. 1-3, яка **відрізняється** тим, що товщина полімерного шару становить від 10 до 2000 мкм.
5. Вибілювальна система за одним із пп. 1-4, яка **відрізняється** тим, що вона містить щонайменше один вибілювач та не містить активатор вибілювання і каталізатор вибілювання.
6. Вибілювальна система за одним із пп. 1-5, яка **відрізняється** тим, що вибілювач вибраний із групи, що включає пербензойну кислоту, пероксіальфа-нафтойну кислоту, пероксилауринову, пероксистеаринову, фталімідопероксиапронову, 6-фталімідопероксигексанову, нонілімідопероксибутиринову, нонілімідопероксиадипінову кислоту, 1,12-дипероксидодеканову двоосновну кислоту, 1,9-дипероксіазелаїнову кислоту, дипероксиофталеву кислоту та 2-децилдипероксибутан-1,4-двоосновну кислоту.

2

7. Вибілювальна система за одним із пп. 1-6, яка **відрізняється** тим, що полімер одержаний таким чином:
а) спочатку із макроолів, іонних або потенційно іонних поліолів та надлишкової кількості поліізоціанатів одержаний форполімер, що містить кінцеві NCO-групи,
б) цей форполімер підданий взаємодії зі сполуками, що містять щонайменше дві реакційноздатні по відношенню до ізоціанату аміногрупи, у співвідношенні NCO-групи / NH-групи < 1 : 1 та
с) нейтралізований.
8. Вибілювальна система за п. 7, яка **відрізняється** тим, що на стадії с) для здійснення нейтралізації використаний аміак.
9. Спосіб одержання вибілювальної системи за одним із пп. 1-8, який **відрізняється** тим, що дисперсію полімерів, що містять уретанові та карбамідні групи, наносять на вибілювальну систему.
10. Спосіб за п. 9, який **відрізняється** тим, що полімер одержують за п. 7.
11. Композиція засобів для чищення, що містить щонайменше одну вибілювальну систему за одним із пп. 1-8.
12. Композиція засобів для чищення за п. 11, що містить:
і) від 0,1 до 30 мас. % щонайменше однієї вибілювальної системи,
ii) від 0,1 до 99,9 мас. % щонайменше однієї поверхнево-активної речовини,
iii) від 0 до 50 мас. % щонайменше одного розчинника,
iv) від 0 до 10 мас. % щонайменше одного ферменту та
v) від 0 до 90 мас. % щонайменше однієї іншої добавки,
причому співвідношення компонентів і) - v) вибрано таким чином, що їх сума дорівнює 100 мас. %.
13. Композиція засобів для чищення за п. 12, яка **відрізняється** тим, що фермент вибраний із групи гідролаз [ЕС 3.х.х.х], особливо естераз [ЕС 3.1.х.х] або пептидаз [ЕС 3.4.х.х], переважно ліпаз [ЕС 3.1.1.3] або субтилізину [ЕС 3.4.21.62].
14. Композиція засобів для чищення за одним із пп. 11-13, яка **відрізняється** тим, що композиція є рідкою, гелеподібною, порошковою, гранульова-

(13) C2

(11) 89457

(19) UA

ною або таблетованою та/або що вибілювальна система, в разі потреби, разом з іншими компонентами композиції введена у певні місця композиції засобів для чищення, причому у випадку таблетованих композицій засобів для чищення такими місцями є певні шари таблетки та/або введені у таблетку, приклеєні до таблетки або нанесені на таблетку формовані вироби.

15. Застосування вибілювальної системи за одним із пп. 1-8 або композиції засобів для чищення за

одним із пп. 11-14 для чищення або миття текстильних виробів домашнього господарства або посуду у домашніх умовах або на виробництві як солі для виведення плям, як дезінфікуювального засобу та при вибіленні целюлози, деревинної маси, бавовняного волокна та волосся.

16. Застосування за п. 15 у формі гелеподібного або рідкого засобу для миття текстильних виробів або засобу для чищення.

Даний винахід стосується вибілювальної системи, що містить щонайменше один компонент, вибраний із групи, що включає вибілювач, активатор вибілювання або каталізатор вибілювання, причому вибілювальна система покрита щонайменше одним шаром полімеру. Крім того даний винахід стосується способу одержання цієї вибілювальної системи, композиції засобів для чищення, що містить цю вибілювальну систему, а також застосування цієї вибілювальної системи або відповідно композиції засобів для чищення, наприклад, для чищення або миття текстильних виробів для домашнього господарства або посуду.

Композиції засобів для чищення (детергенти), які використовують для чищення або миття, наприклад, текстильних виробів або посуду, пропонуються в численних варіаціях щодо їх складу, причому кожен відповідний склад має особливий вплив на принцип дії відповідної спеціальної композиції засобів для чищення. Такі композиції засобів для чищення містять вибілювальну систему, які в свою чергу містять щонайменше один компонент, вибраний із групи, що включає вибілювач, активатор вибілювання та каталізатор вибілювання. Залежно від цілей застосування такі композиції засобів для чищення можуть одночасно містити також кілька зазначених вище компонентів, причому вони можуть впливати на принцип дії композиції. Оскільки окремі компоненти вибілювальної системи можуть частково дуже легко зношуватись, існує велика потреба у одержанні з одного боку якомога більш стабільних вибілювальних систем, тобто вибілювальні системи лише при самому застосуванні, наприклад, в ході миття у посудомийній машині, внаслідок хімічної реакції повинні проявляти бажаний очищувальну дію. Небажаним при цьому є той факт, що окремі компоненти відповідної вибілювальної системи, наприклад, через вологість повітря при зберіганні, заздалегідь частково вступають у хімічну реакцію. З іншого боку стабільні при зберіганні вибілювальні системи в ході бажаного застосування у певний момент часу повинні проявляти якомога більш повну та точну у часі дію.

DE-A 103 61 100 стосується стабільних при зберіганні капсул на основі пероксикарбонових кислот, які, наприклад, можуть бути застосовані як складова засобів для миття та чищення. Описані там органічні моно- або дипероксикарбонові кислоти є відомими вибілювачами, які покриті неорга-

нічною сіллю та існують у формі капсул. Неорганічною сіллю є неосновна, переважно нейтральна або зокрема слабкокисла сіль, наприклад, сульфатна, нітратна або фосфатна сіль.

DE-A 103 61 170 описує іншу стабільну при зберіганні капсульовану систему на основі пероксикарбонових кислот, причому у цьому випадку оболонка капсули є багатошаровою та складається із щонайменше двох різних послідовно нанесених один на інший шарів на основі поліелектроліту та/або іонної поверхнево-активної речовини. Переважно перший шар оболонки, нанесений на ядра капсули (органічну пероксикарбонову кислоту), має позитивний нетто-заряд (катионна поверхнево-активна речовина або катионний поліелектроліт), а другий шар має негативний нетто-заряд (переважно аніонний поліелектроліт). Прикладами катионних поверхнево-активних речовин є четвертинні амонієві солі, катионним поліелектролітом може бути оксид аміну або піридин-М-оксид, а аніонним поліелектролітом може бути полімерна сульфонова кислота або полікарбонова кислота.

US-B 6,380,146 стосується композиції вибілювального засіб-детергент, яка містить поверхнево-активну речовину, фермент, що окислює фенол, а також іншу сполуку. Ця інша сполука діє як вибілювач, а також як засіб, який підсилює дію ферменту, що окислює фенол, який є основним компонентом вибілювальної системи цієї композиції.

DE-A 196 45 024 стосується мікрокапсул, що містять допоміжні засоби для вибілювання та можуть містити також засоби для миття та чищення. Мікрокапсули одержують полімеризацією мономерної суміші, що містить щонайменше один етиленненасичений ангідрид карбонової кислоти (мономер а)), а також, в разі потреби, інші мономерні, такі як (i) відмінні від мономерів а) моноетиленненасичені мономерні, (ii) здатні до зшивання мономерні, що мають щонайменше два моноетиленненасичені, нездатні до кон'югації подвійні зв'язки у молекулі, або (iii) розчинні у воді моноетиленненасичені мономерні.

US-A 5,417,982 стосується композицій, що сприяють контрольованому вивільненню лікарських засобів або гормонів, причому відповідні лікарські засоби або гормони суспендовані у полімерній матриці. Полімерна матриця утворена щонайменше двома розчинними у воді здатними до біологічного розщеплення полімерами, такими як, наприклад, похідні целюлози або крохмаль. Полімерна

матриця покрита співполімером молочної та глікової кислоти, причому таке покриття робить полімерну матрицю більш стійкою до ферментативного розщеплення.

DE-A 197 06 023 стосується повного розщеплення формованих виробів, виробів пласкої форми, покриттів, склеюк або пін здатних до біологічного розщеплення полімерів за допомогою ферментів, зокрема тут описане ферментативне розщеплення поліестерамідів та поліестеруретанів, що містять карбамідні групи. Як ферменти придатними є ліпази, вибрані з групи ліпази із *Candida antarctica* компонентів B, ліпази Lipozyme 20.000 L та ліпази із *Aspergillus niger* або їх комбінацій з іншими ферментами.

WO 97/43014 стосується іншого способу ферментативного розщеплення поліестерамідів, причому як ферменти використовують естерази, ліпази та протеази, такі як, наприклад, бактерії роду *Bacillus*.

WO 02/095127 стосується застосування ліполітичних ферментів при одержанні паперу із утильного паперу. Під ліполітичними ферментами розуміють всі ферменти, що можуть гідролізувати полімер, який як мономерний компонент містить вінілацетат, зокрема такі, що відповідно до класифікації ферментів має код EC (enzyme commission number = код Комісії по ферментах) EC 3.1.1.X.

WO 01/14629 стосується способу ферментативної модифікації властивостей поліестерних волокон, причому поліестервмісні вироби обробляють поліестеразою, в результаті чого покращується здатність цих поліестерних виробів ковалентно або нековалентно утворювати сполуки на своїй поверхні.

EP-A 1 264 812 стосується добрив, покритих щонайменше одним здатним до біологічного розщеплення полімерним шаром, причому полімерний шар одержують нанесенням дисперсії, що містять полімери, а також уретанові та карбамідні групи (тобто зокрема поліуретани), наносять на добрива. Такі покриті поліуретанами добрива поміщають у ґрунт, де живильні речовини через більш тривалий проміжок часу вивільнюються, при цьому полімерний шар повільно руйнується.

Задача даного винаходу полягала у одержанні вибілювальної системи або композиції засобів для чищення, що містять таку вибілювальну систему, причому вибілювальна система повинна бути стабільною при зберіганні.

Згідно з винаходом задача вирішується за допомогою вибілювальної системи, що містить щонайменше один компонент, вибраний із групи, що включає вибілювач, активатор вибілювання або каталізатор вибілювання, причому вибілювальна система покрита щонайменше одним шаром полімеру, а полімер містить уретанові та карбамідні групи.

Перевага вибілювальної системи згідно з винаходом полягає в тому, що вона завдяки нанесеному покриттю є особливо стабільною при зберіганні. Так, наприклад, через вологість повітря не спостерігається ніякого руйнування вибілювальної системи, оскільки полімери, які у вигляді покривного шару нанесені на вибілювальну систему, при

сушці стають нерозчинними у воді. Така нерозчинність у воді може також бути досягнута переважно шляхом видалення летких основних амінокомпонентів, наприклад, аміаку, із полімерного покриття в процесі сушки. Здатність до руйнування полімерного шару можна встановлювати залежно від ступеню висушування таким чином, що вибілювальні системи згідно з винаходом можуть також бути використані у звичайних засобів для чищення, що містять воду. При підвищеній температурі та високому розрідженні водою полімерна оболонка вибілювальної системи згідно з винаходом може бути зруйнована, так що окремі компоненти покритої раніше вибілювальної системи можуть викликати бажаний ефект чищення або миття. Якщо вибілювальну систему згідно з винаходом використовують у складі композицій засобів для чищення, які додатково містять ферменти, то при цьому спостерігається більш швидке руйнування полімерної оболонки і таким чином більш швидке вивільнення окремих компонентів вибілювальної системи. Навіть при кімнатній або більш низькій температурі вибілювальні системи згідно з винаходом у складі композицій засобів для чищення, що містять ферменти та воду, переважно не більше 10мас.% води, також проявляють стабільність при зберіганні.

Ще одна перевага вибілювальних систем згідно з винаходом полягає в тому, що у їх випадку достатньо, щоб окремі компоненти вибілювальної системи були покриті лише одним шаром полімеру. На відміну від цих систем у рівні техніки також описані вибілювальні системи, в яких окремі компоненти покриті щонайменше двома або більше різними полімерними шарами. В разі потреби, вибілювальні системи згідно з винаходом можуть також бути покриті двома або більше полімерними шарами. В разі потреби, покриття може складатися також із кількох шарів двох різних полімерів, причому окремі полімерні шари можуть бути нанесені поперемінно.

Інша перевага вибілювальних систем згідно з винаходом полягає в тому, що у їх випадку можливо наносити шароподібне полімерне покриття на всі або лише окремі компоненти, вибрані з групи, що включає вибілювач, активатор вибілювання або каталізатор вибілювання. Залежно від того, що є бажаним: швидке вивільнення вибілювальної системи або уповільнена у часі та за температурою дія вибілювальної системи, окремі компоненти вибілювальної системи можуть також існувати у непокритій формі. Крім того можливим згідно з винаходом є також нанесення одного і того ж шароподібного полімерного покриття на частину однакових компонентів вибілювальної системи (наприклад, активатор вибілювання), в той час як іншу частину такої ж речовини використовувати у складі відповідної композиції засобів для чищення у непокритій формі.

В рамках даного винаходу під поняттям "вибілювальна система" слід розуміти щонайменше один компонент, вибраний із групи, що включає вибілювач, активатор вибілювання або каталізатор вибілювання. Вибілювач, активатор вибілювання

та каталізатор вибілювання в рамках даного винаходу визначають, як вказано нижче:

Вибілювач

Як вибілювач придатними є: засоби для окислювального вибілювання, такі як органічні перкислоти, наприклад, пербензойна кислота, пероксиальфа-нафтоїна кислота, пероксилауринова, пероксистеаринова, фталімідопероксикапронова, 6-фталімідо-пероксигексанова (PAP), нонілімідопероксибурштинова, нонілімідопероксиадипінова кислота, 1,12-дипероксидодеканова двоосновна кислота, 1,9-дипероксиазелаїнова, дипероксоізофталева кислота та 2-децилдипероксибутан-1,4-двоосновна кислота. Крім того придатними є також катіонні пероксикислоти, такі як описані в US-A 5,422,028, US-A 5,294,362 та US-A 5,292,447, а також сульфоніл пероксикислоти, які описані, наприклад, в US-A 5,039,447. Доцільним може виявитися також додавання незначних кількостей стабілізаторів вибілювання, таких як, наприклад, фосфонати, борати, метаборати, метасилікати та солі магнію.

Переважними вибілювачами є пербензойна кислота, перокси-альфа-нафтоїна кислота, пероксилауринова, пероксистеаринова, фталімідопероксикапронова, 6-фталімідопероксигексанова (PAP), нонілімідопероксибурштинова, нонілімідопероксиадипінова кислота, 1,12-дипероксидодеканова двоосновна кислота, 1,9-дипероксиазелаїнова, дипероксоізофталева кислота та 2-децилдипероксибутан-1,4-двоосновна кислота.

Особливу перевагу як вибілювачу надають 6-фталімідопероксигексановій кислоті (PAP).

Активатор вибілювання

Активаторами вибілювання є, наприклад, сполуки, які в умовах пергідролізу утворюють аліфатичні пероксокарбонові кислоти, що містять переважно від 1 до 10 атомів вуглецю, зокрема від 2 до 4 атомів вуглецю, та/або, в разі потреби, заміщену пербензойну кислоту. При цьому часто йдеться про активатори вибілювання, що містять одну або кілька N- або відповідно O-ацильних груп та/або, в разі потреби, заміщені бензоїльні групи, такі як речовини з класу ангідридів, естерів, імідів та ацилованих імідазолів або оксимів. Прикладами є тетраацетилетилендіамін (TAED), тетраацетилметилендіамін (TAMD), тетраацетилгліколурил (TAGU), тетраацетилгексилендіамін (TAND), N-ациліміди, зокрема N-нонаноїлсукцинімід (NOSI), ацильовані фенолсульфонати, зокрема н-нонаноїл-або ізоннонаноїлоксибензолсульфонати (н- або відповідно ізо-NOBS) та лауроїлоксибензолсульфонати (LOBS), пентаацетилглюкоза (PAG), 1,5-діацетил-2,2-діоксогексагідро-1,3,5-триазин (DADHT) та ангідрид ізатокислоти (ISA).

Придатними є також активатори вибілювання з групи ангідридів карбонових кислот, зокрема ангідрид фталевої кислоти, ацильовані багатоатомні спирти, зокрема триацетин, етиленглікольдіацетат, 2,5-діацетокси-2,5-дигідрофуран та відомі з німецьких заявок на патент №DE-A 196 16 693 і DE-A 196 16 767 енолестери, а також ацетильований сорбіт та маніт або відповідно їх суміші (SORMAN), описані у європейській заявці на па-

тент №EP-A 0 525 239, ацильовані похідні цукру, зокрема пентаацетилглюкоза (PAG), пентаацетилфруктоза, тетраацетилксиліоза та октаацетиллактоза, а також ацетильований, в разі потреби, N-алкільований глютамін та глюконолактон, та/або N-ацильовані лактами, наприклад, N-бензоїлкапролактан та карбонілбіскапролактан, відомі з WO 94/27970, WO 94/28102, WO 94/28103, WO 95/00626, WO 95/14759, WO 95/17498 та WO 96/36686, а також біс(2-пропіліміно)карбонат, див. DE-A 195 18 039, DE-A 195 41 012, DE-A 196 09 953 та DE-A 197 04 149. Придатними є також відомі з DE-A 196 16 769 гідрофільно заміщені ацилацеталі та описані в DE-A 196 16 770 і в WO 95/14075 ациллактами.

Вибілювач згідно з винаходом може бути застосований також у комбінації із так званими засобами для підсилення вибілювальної дії. При цьому йдеться про речовини, які ще більше підвищують активність відомих вибілювачів. Як активатори вибілювання придатними є зокрема діаміни, описані в DE-A 196 11 992. При цьому йдеться про сполуки, які містять вторинні аміногрупи-NHR¹ та є низькомолекулярними, олігомерними або полімерними. Зокрема йдеться про вторинні аміни загальної формули (I)



причому n означає ціле число від 0 до 20, а m означає ціле число від 2 до 4, залишки R³ та R⁴ незалежно один від одного означають C₁-C₃₀-, переважно C₁-C₁₅-алкільні залишки, а залишки R¹ та R² незалежно один від одного означають C₁-C₃₀-, переважно C₁-C₁₅-алкільні залишки або, в разі потреби, разом утворюють цикл.

Каталізатор вибілювання

Додатково до описаних вище звичайних активаторів вибілювання або замість них композиції засобів для чищення як так звані каталізатори вибілювання можуть містити також відомі з EP-A 0 446 982 та EP-A 0 453 003 сульфоніміни та/або солі або відповідно комплекси перехідних металів, які підсилюють вибілювальну дію. До таких сполук перехідних металів належать зокрема відомі з DE-A 195 29 905 комплекси солей марганцю, заліза, кобальту, рутенію або молібдену та їх відомі з DE-A 196 20 267 N-подібні сполуки, відомі з DE-A 195 36 082 карбонільні комплекси марганцю, заліза, кобальту, рутенію або молібдену, описані в DE-A 196 05 688 комплекси марганцю, заліза, кобальту, рутенію, молібдену, титану, ванадію та міді з азотвмісними трип одними лігандами, відомі з DE-A 196 20 411 амінні комплекси кобальту, заліза, міді та рутенію, описані в DE-A 44 16 438 комплекси марганцю, міді та кобальту, описані в EP-A 0 272 030 комплекси кобальту, відомі з EP-A 0 693 550 комплекси марганцю, відомі з EP-A 0 392 592 комплекси марганцю, заліза, кобальту та міді та/або описані в європейських заявках на патент №EP-B 0 443 651, EP-A 0458 397, EP-A 0458 398, EP-A 0549 271, EP-A 0 549 272, EP-A 0 544 490 або EP-A 0 544 519 комплекси марганцю.

В рамках даного винаходу комплекси перехідних металів, які підсилюють вибілювальну дію, зокрема з центральними атомами Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti та/або Ru, можуть бути вибрані переваж-

но з групи солей та комплексів марганцю і кобальту, особливо переважно з групи комплексів (амін) кобальту, (ацетат) кобальту, (карбоніл) кобальту, із хлоридів кобальту і марганцю та з групи сульфату марганцю.

Вибілювальна система згідно з винаходом або її окремі згадані вище компоненти є переважно твердими та частинкоподібними. Згідно з винаходом щонайменше один компонент вибілювальної системи згідно з винаходом, вибраний із групи, що включає вибілювач, активатор вибілювання або каталізатор вибілювання, шароподібно покритий щонайменше одним полімером, причому полімер містить уретанові та карбамідні групи. В разі потреби, шароподібне покриття щонайменше одним полімером можна наносити також на всі компоненти вибілювальної системи. У переважній формі виконання лише один вибілювач покритий шароподібно щонайменше одним полімером. В разі потреби, окремі компоненти вибілювальної системи можуть бути окремо один від одного або повністю чи частково як суміш шароподібно покриті щонайменше одним полімером.

Полімер

Як полімери, які містять уретанові та карбамідні групи, згідно з винаходом використовують переважно такі, що описані в EP-A 1 264 812,

Перевагу при цьому надають полімерам на основі поліестерполіолів та ізоціанатів. Більшу перевагу надають полімерам на основі аліфатичних ізоціанатів. Особливу перевагу надають полімерам, які одержують таким чином:

а) спочатку із макроолів, іонних або потенційно іонних поліолів та надлишкової кількості поліізоціанатів одержують форполімер, що містить кінцеві NCO-групи,

б) цей форполімер піддають взаємодії зі сполуками, що містять щонайменше дві реакційноздатні по відношенню до ізоціанату аміногрупи, у співвідношенні NCO-групи (форполімер)/NH-групи (реакційноздатні аміногрупи) <1:1 та

с) нейтралізують.

Як макроолі використовують такі сполуки, молекулярна вага яких становить від 500 до 5000, переважно від 800 до 4500, найбільш переважно від 800 до 3000. Особливу перевагу надають застосуванню макродіолів.

Під макроолями розуміють зокрема поліестерполіолі, відомі, наприклад, з Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S. 62-65. Переважно використовують поліестерполіолі, одержані взаємодією двоатомних спиртів та двоосновних карбонових кислот. Замість вільних полікарбонових кислот для одержання поліестерполіолів можуть бути використані також відповідні ангідриди полікарбонових кислот або відповідні естери полікарбонових кислот та нижчих спиртів або їх суміші. Полікарбоніві кислоти можуть бути аліфатичними, циклоаліфатичними, араліфатичними, ароматичними або гетероциклічними та, в разі потреби, заміщеними, наприклад, атомами галогену, та/або незаміщеними. Як приклади слід назвати: коркову, азелаїнову, фталеву, ізофталеву кислоту, ангідрид фталевої кислоти, ангідрид тетрагідрофталевої кислоти,

ангідрид гексагідрофталевої кислоти, ангідрид тетрахлорфталевої кислоти, ангідрид ендометилентетрагідрофталевої кислоти, ангідрид глутарової кислоти, малеїнову кислоту, ангідрид малеїнової кислоти, алкенілбурштинову кислоту, фумаролу кислоту, димерні жирні кислоти. Перевагу надають дикарбоновим кислотам загальної формули $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$, причому y означає число від 1 до 20, переважно парне число від 2 до 20, наприклад, бурштиновій, адипіновій, додекандикарбоновій та себаціновій кислоті.

Як діолі використовують, наприклад, етиленгліколь, пропан-1,2-діол, пропан-1,3-діол, бутан-1,3-діол, бутан-1,4-діол, бутен-1,4-діол, бутин-1,4-діол, пентан-1,5-діол, гексан-1,6-діол, неопентилгліколь, біс-(гідроксиметил)циклогексани, такі як 1,4-біс-(гідроксиметил)циклогексан, 2-метилпропан-1,3-діол, метилпентандіолі, а також дипропіленгліколь, поліпропіленгліколь, дибутиленгліколь та полібутиленгліколі. Перевагу надають спиртам загальної формули $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, причому x означає число від 1 до 20, переважно парне число від 2 до 20. Прикладами є етиленгліколь, бутан-1,4-діол, гексан-1,6-діол, октан-1,8-діол та до декан-1,12-діол. Переважно використовують також неопентилгліколь та пентандіол-1,5.

Крім того використовують також полікарбонатдіолі, які можуть бути одержані, наприклад, взаємодією фосгену та надлишкової кількості низькомолекулярних спиртів, які є структурними компонентами поліестерполіолів.

Придатними є також поліестердіолі на основі лактону, при цьому йдеться про гомо- та співполімери лактонів, переважно про продукти приєднання лактонів до придатних біфункціональних вихідних молекул, які містять кінцеві гідроксильні групи. Як лактони використовують переважно такі, що походять від сполук загальної формули $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$, причому z означає число від 1 до 20, атом Н метиленової групи може бути заміщений $\text{C}_1\text{-C}_4$ -алкілним залишком. Прикладами є ϵ -капролактон, β -пропіолактон, γ -бутиролактон та/або метил- ϵ -капролактон, а також їх суміші. Придатними вихідними компонентами є, наприклад, згадані вище як структурні компоненти поліестерполіолів низькомолекулярні двоатомні спирти. Особливу перевагу надають відповідним продуктам полімеризації ϵ -капролактону. Як вихідні речовини для одержання продуктів полімеризації лактону можуть бути використані також нижчі поліестердіолі або поліетердіолі. Замість продуктів полімеризації лактонів можуть бути використані також хімічно еквівалентні продукти поліконденсації відповідних лактонам гідроксикарбонових кислот.

Крім того як мономери використовують поліетеролі. Вони можуть бути одержані зокрема полімеризацією пропіленоксиду, бутиленоксиду, тетрагідрофурану, стиролоксиду або епіхлоргідрину із самими собою, наприклад, в присутності BF_3 або приєднанням цих сполук, в разі потреби, у суміші або послідовно до вихідних компонентів, що містять реакційноздатні атоми водню, наприклад, спирти або аміни, такі як вода, етиленгліколь, пропан-1,2-діол, 1,2-біс-(4-гідроксифеніл)пропан або анілін. Особливу перевагу надають політетрагід-

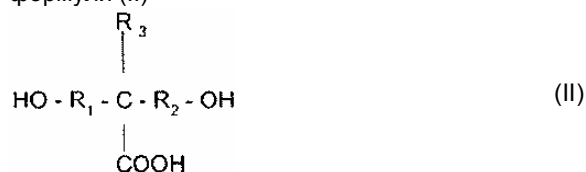
рофурану, молекулярна вага якого становить від 240 до 5000, зокрема від 500 до 4500.

Крім того придатними є також полігідроксиолефіни, переважно такі, що містять дві кінцеві гідроксильні групи, наприклад, α - ω -дигідроксиполібутадиєн, α - ω -дигідроксиполіметакриловий естер або α - ω -дигідроксиполіакриловий естер як мономери. Такі сполуки відомі, наприклад, з EP-A-0 622 378. Іншими придатними поліолами є поліацетати, полісилоксани та алкіні смоли.

Поряд із зазначеними макроолами, в разі потреби, можна додавати також коротколанцюгові поліолі. При цьому використовують, наприклад, коротколанцюгові діолі, молекулярна вага яких становить від 62 до 500, зокрема від 62 до 200 г/моль.

Як коротколанцюгові діолі використовують передусім згадані вище як структурні компоненти для одержання поліестерполіолів коротколанцюгові алкандіолі, причому перевагу надають нерозгалуженим діолам, що містять від 2 до 12 атомів вуглецю, при цьому кількість атомів вуглецю є парною, а також пентан-1,5-діолу. Крім того як діолі використовують феноли, ароматичні дигідроксисполуки або бісфенол А чи F.

Як іонні або потенційно іонні поліолі згідно з винаходом використовують 2,2-ди-(гідроксиметил)алканмонокарбонові кислоти, що містять загалом до 10 атомів вуглецю. Як мономери, що містять (потенційно) аніонні групи, використовують зазвичай аліфатичні, циклоаліфатичні, араліфатичні або ароматичні карбонові та сульфонові кислоти, які містять щонайменше одну спиртову гідроксигрупу або щонайменше одну первинну або вторинну аміногрупу, передусім від 3 до 10 атомів вуглецю, як описано також в US-A 3 412 054. Зокрема придатними є сполуки загальної формули (II)



в якій R^1 та R^2 означають C_1 - C_4 -алкандіільну групу, а R^3 означає C_1 - C_4 -алкільну групу. Особливу перевагу надають диметилпропіоновій кислоті (DMPA).

Як поліізоціанати згідно з винаходом використовують переважно зазвичай застосовувані у хімії поліуретанів діізоціанати.

Зокрема слід назвати діізоціанати $X(NCO)_2$, причому X означає аліфатичний вуглеводневий залишок, що містить від 4 до 12 атомів вуглецю, циклоаліфатичний або ароматичний вуглеводневий залишок, що містить від 6 до 15 атомів вуглецю, або араліфатичний вуглеводневий залишок, що містить від 7 до 15 атомів вуглецю. Прикладами таких діізоціанатів є тетраметилендіізоціанат, гексаметилендіізоціанат, додекаметилендіізоціанат, 1,4-діізоціанатодиметилциклогексан, 1-ізоціанато-3,5,5-триметил-5-ізоціанатодиметилциклогексан (IPDI), 2,2-біс-(4-ізоціанатоциклогексил)пропан, триметил-гександіізоціанат, 1,4-

діізоціанатобензол, 2,4-діізоціанатотолуол, 2,6-діізоціанатотолуол, 4,4-діізоціанатодифенілметан, 2,4-діізоціанатодифенілметан, п-ксилілендіізоціанат, тетраметилксилілендіізоціанат (TMXDI), ізомери біс-(4-ізоціанатоциклогексил)метану (HMDI), такі як транс/транс-, цис/цис- та цис/транс-ізомер, а також суміші цих сполук.

Як суміші таких ізоціанатів особливо придатними є суміші відповідних структурних ізомерів діізоціанатотолуолу та діізоціанатодифенілметану, зокрема суміш 80 мол.% 2,4-діізоціанатотолуолу та 20 мол.% 2,6-діізоціанатотолуолу. Крім того особливу перевагу надають сумішам ароматичних ізоціанатів, таким як суміші 2,4-діізоціанатотолуолу та/або 2,6-діізоціанатотолуол та аліфатичних або циклоаліфатичних ізоціанатів, таких як гексаметилендіізоціанат або IPDI, причому переважно співвідношення аліфатичних та ароматичних ізоціанатів становить від 4:1 до 1:4. Найбільш переважно використовують лише ізоціанати, які містять виключно аліфатично приєднані NCO-групи.

Як поліізоціанати можуть бути використані також ізоціанати, які поряд із вільними NCO-групами містять також інші похідні від NCO-груп групи, такі як, наприклад, ізоціануратні, біуретові, карбамідні, алофанатні, уретдіонові або карбодіімідні групи.

Описані макроолі, іонні або потенційно іонні поліолі, а також ізоціанати та, в разі потреби, коротколанцюгові поліолі перетворюють на форполімер, що містить кінцеві NCO-групи. Перетворення можна, в разі потреби, здійснювати в інертному розчиннику, наприклад, ацетоні, метилетилкетоні, діетилкетоні або етилацетаті. При цьому використовують переважно поліолі, що містять біфункціональні компоненти. Співвідношення NCO-групи:NCO-реакційноздатні групи згідно з винаходом повинно становити від 1,1:1 до 2:1, переважно від 1,15:1 до 1,9:1, особливо переважно від 1,2:1 до 1,5:1.

Переважно згідно з винаходом використовують надлишкову кількість NCO.

Цей форполімер піддають подальшій реакції на стадії b. Як реакційні компоненти можуть бути використані всі аліфатичні та/або циклоаліфатичні сполуки, які містять щонайменше дві реакційноздатні по відношенню до ізоціанатів аміногрупи. Перевагу надають використанню діаміну. При цьому використовують зокрема етилендіамін, пропілендіамін, гексаметилендіамін, ізофорондіамін (IPDA), п-ксилілендіамін, 4,4-діамінодициклогексилметан та 4,4-діаміно-3,3-диметилдициклогексилметан.

Форполімер піддають взаємодії із зазначеними сполуками переважно при співвідношенні NCO-групи:NH-групи від 0,9:1 до 1:1. Особливо переважно співвідношення згідно з винаходом становить від 0,95:1 до 1:1, найбільш переважно від 1:1. Це означає, що вміст NCO після стадії b) становить 0, максимум 0,2 мас.% у перерахунку на форполімер.

Після перетворення форполімеру здійснюють нейтралізацію. Придатними для цього є, наприклад, аміак, N-метилморфолін, диметилізопропаноламін, триетиламін, диметилетаноламін, метилдіетаноламін, триетаноламін, морфолін,

трипропіламін, етаноламін, діетаноламін, триізопропаноламін, N-етилдіізопропіламін та їх суміші.

Особливу перевагу згідно з винаходом надають використанню аміаку. Вміст груп карбоксилату амонію ($\text{COO}^-\text{NH}_4^+$), які одержують в ході нейтралізації, згідно з винаходом повинен становити від 100 до 600 ммоль/кг, переважно від 200 до 500, особливо переважно від 250 до 500 ммоль/кг.

Вибілювальна система згідно з винаходом, покрита щонайменше одним полімерним шаром, є переважно частинкоподібною. Якщо окремі компоненти вибілювальної системи є частинкоподібними, це означає, що на окремі частинки нанесений відповідно окремий шар полімерного покриття. Під частинкою слід розуміти, в разі потреби, також агрегат окремих частинок. Середній діаметр окремих покритих полімерним шаром частинок вибілювальної системи становить переважно від 0,01 до 5 мм, більш переважно від 0,1 до 3 мм, найбільш переважно від 0,7 до 2,5 мм, особливо переважно від 1,2 до 2,5 мм.

Товщина окремого полімерного шару, нанесеного на вибілювальну систему, становить переважно від 10 до 2000 мкм, більш переважно від 10 до 1500 мкм та особливо переважно від 20 до 800 мкм. Якщо вибілювальна система покрита кількома полімерними шарами, то окремі полімерні шари незалежно один від одного мають зазначену вище товщину.

Ще одним предметом даного винаходу є спосіб одержання вибілювальної системи згідно з винаходом. Спосіб згідно з винаходом здійснюють таким чином: дисперсію, переважно суспензію, що містить полімери та уретанові і карбамідні групи, наносять на вибілювальну систему. Як уже було зазначено вище, полімери, а також спосіб їх одержання є відомими. Переважно використовують водні дисперсії, що містять зазначені вище полімери, причому вміст полімерів у дисперсії становить переважно від 10 до 65 мас.%, більш переважно від 10 до 50 мас.%. В разі потреби, дисперсія може містити додаткові речовини, які разом із полімером наносять на вибілювальну систему.

Способи нанесення дисперсій, що містять полімери, на вибілювальні системи, відомі фахівцям. Переважно дисперсії доцільно наносити розпиленням. Використовувані згідно з винаходом дисперсії можуть бути використані у способі нанесення покриття при підвищеній температурі. Значно вищій при підвищеній температурі тиск водяної пари відчутно збільшує потужність установки для нанесення покриття. Переважно покриття наносять при температурі від 10 до 110°C, зокрема від 30 до 70°C.

З метою уникнення розчинення засобу згідно з винаходом при нанесенні водної дисперсії в одиницю часу наносять лише незначну кількість дисперсії та слідкують за тим, щоб суміш вода-аміак могла швидко випаровуватись.

Це досягають шляхом обприскування псевдозріженого шару, одержаного приведенням вихідних речовин гранульованого добрива у стан кипіння за допомогою вихрових потоків газу, дисперсіями при температурі від 10 до 110°C, переважно від 30 до 70°C. Після розпилення розчи-

нів або дисперсій псевдозріжений шар утримують доти, доки диспергувальне середовище не випаде.

Такі способи нанесення з використанням псевдозріженого шару є загалом відомими та описані в US-A 5,211,985 для одержання покритих гранулятив добрив. Таким способом можуть бути одержані особливо однорідні та тонкі покриття, товщина яких загалом становить від приблизно 10 до приблизно 1500 мкм, переважно від приблизно 10 до приблизно 1000 мкм та зокрема від приблизно 20 до приблизно 800 мкм.

Згідно з винаходом на засоби можна наносити один або кілька шарів. Відповідно до одного з варіантів винаходу на засіб наносять щонайменше один внутрішній шар та один зовнішній шар, причому переважно зовнішній шар одержують із дисперсії, яка містить описані вище полікарбамід-поліуретани. Як внутрішній(ні) шар(и) відповідно до одного з варіантів винаходу загалом використовують всі речовини, використовувані для нанесення покриття на вибілювальні системи, які відрізняються від використовуваної згідно з винаходом полікарбамід-поліуретанової дисперсії. Переважно внутрішній шар містить щонайменше одну здатну до біологічного розщеплення речовину, яка однак відрізняється від використовуваної у зовнішньому шарі полікарбамід-поліуретанової дисперсії.

У переважній формі здійснення способу згідно з винаходом використовують дисперсії полімерів, які одержують таким чином:

a) спочатку із макроолів, іонних або потенційно іонних поліолів та надлишкової кількості поліізоціанатів одержують форполімер, що містить кінцеві NCO-групи,

b) цей форполімер піддають взаємодії зі сполуками, що містять щонайменше дві реакційноздатні по відношенню до ізоціанату аміногрупи, у співвідношенні NCO-групи/NH-групи <1:1 та

c) нейтралізують.

Якщо на стадії a) одержання форполімеру здійснюють у розчиннику, цей розчинник можна переважно відганяти відразу після здійснення стадії нейтралізації c). Як розчинники придатними є, наприклад, ацетон, метилетилкетон (МЕК) або етилацетат.

Ще одним предметом даного винаходу є композиції засобів для чищення (композиції детергентів), що містять щонайменше одну із вказаних вище вибілювальних систем.

В рамках даного винаходу окремі компоненти вибілювальної системи можуть входити до складу таких композицій засобів для чищення також у непокритій формі, а інші окремі компоненти можуть бути шароподібно покриті полімером, причому полімер містить уретанові та карбамідні групи. Єдина умова полягає в тому, щоб щонайменше один компонент, вибраний із групи, що включає вибілювач, активатор вибілювання або каталізатор вибілювання, був шароподібно покритий щонайменше одним полімером та щоб полімер містив уретанові та карбамідні групи.

Відповідно до переважної форми виконання винаходу композиції засобів для чищення згідно з винаходом містять відповідну винаходу (покрити)

вибільювальну систему, яка містить щонайменше один вибілювач та не містить активатор вибілювання і каталізатор вибілювання. Однак активатор вибілювання та каталізатор вибілювання у непокритій формі можуть входити до складу композиції засобів для чищення згідно з винаходом.

При цьому композиції засобів для чищення залежно від сфери застосування можуть бути рідкими, гелеподібними, порошковими, гранульованими або таблетованими. В разі потреби, вони можуть існувати також у вигляді твердих миючих брусків. При цьому склад композицій засобів для чищення залежно від їх призначення можна змінювати відповідно до бажаної цілі застосування. Фахівцям відомі композиції засобів для чищення, наприклад, для текстильних виробів або для засобів для миття посуду. Якщо не зазначено нічого іншого, композиції засобів для чищення згідно з винаходом містять звичайні для миючих засобів компоненти, відомі з рівня техніки. Приклади таких додаткових компонентів наведені нижче.

В разі потреби, вибілювальна система композицій засобів для чищення згідно з винаходом разом з іншими компонентами для приготування композиції може бути введена у певне місце композицій засобів для чищення, причому у випадку таблетованих композицій засобів для чищення таким місцем є певні шари таблетки та/або введені у таблетку, приклеєні до таблетки або нанесені на таблетку формовані вироби.

Вибільювальна система входить до складу композицій засобів для чищення у кількості від 0,1 до 95мас.%. Показники в мас.% відносяться до загальної ваги композицій засобів для чищення.

Нижче вказані кількості окремих компонентів вибілювальної системи, якщо вони входять до складу композицій засобів для чищення згідно з винаходом та при цьому шароподібно покриті щонайменше одним полімером, причому полімер містить уретанові та карбамідні групи.

Вибільювач входить до складу композицій засобів для чищення згідно з винаходом переважно у кількості до 95мас.%, зокрема від 0,1 до 80мас.%, особливо від 0,5 до 80мас.% та особливо переважно від 0,8 до 75мас.%, у перерахунку на всю композицію.

Активатор вибілювання входить до складу композицій засобів для чищення згідно з винаходом у кількості від 0,1 до 20мас.%, переважно від 1 до 15мас.%, особливо переважно від 1,5 до 10мас.%, у перерахунку на загальну вагу композиції засобів для чищення.

Якщо каталізатори вибілювання, зокрема комплекси перехідних металів, що підсилюють вибілювальну дію, входять до складу композицій засобів для чищення згідно з винаходом, то їх кількість загалом становить до 5мас.%, зокрема від 0,0025 до 1мас.% та особливо переважно від 0,01 до 0,25мас.%, відповідно у перерахунку на всю композицію засобів для чищення.

Нижче зазначені інші компоненти, які разом із вибілювальною системою згідно з винаходом можуть входити до складу композицій засобів для чищення. Відповідні показники концентрації сто-

суються всіх прикладів виконання, в яких використовують такі необов'язкові компоненти.

Поверхнево-активні речовини

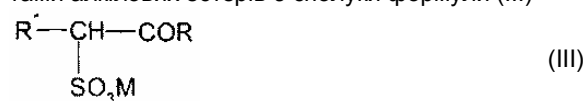
Загалом у композиціях засобів для чищення згідно з винаходом можуть бути використані всі відомі фахівцям поверхнево-активні речовини. Однак переважно поверхнево-активні речовини розділяють на дві основні сфери застосування.

а) Поверхнево-активні речовини для текстильних виробів домашнього господарства

Загальна концентрація поверхнево-активних речовин у готовій композиції миючих засобів може становити від 0,1 до 99мас.%, переважно від 5 до 80мас.%. Використовувані поверхнево-активні речовини можуть бути аніонними, неіонними, амфотерними або катіонними. Можуть бути використані також суміші зазначених вище поверхнево-активних речовин. Переважні композиції миючих засобів містять аніонні та/або неіонні поверхнево-активні речовини та їх суміш з іншими поверхнево-активними речовинами.

Як аніонні поверхнево-активні речовини використовують сульфати, сульфонати, карбоксилати, фосфати та їх суміші. Придатними катіонами при цьому є лужні метали, такі як, наприклад, натрій або калій, або лужноземельні метали, такі як, наприклад, кальцій або магній, а також амоній, заміщені сполуки амонію, включаючи катіони моно-, ді- або триетаноламонію, та їх суміші. Під аніонними поверхнево-активними речовинами розуміють переважно сульфонати алкілових естерів, алкілсульфати, сульфати алкілових етерів, алкілбензолсульфонати, вторинні алкансульфонати та мила. Ці сполуки описані нижче.

Сульфонатами алкілових естерів є зокрема лінійні естери C₁₈-C₂₀-карбоксильних кислот (жирних кислот), сульфоновані за допомогою газоподібно SO₃, які описані, наприклад, в "The Journal of the American Oil Chemists Society" 52 (1975), стор.323-329. Придатними вихідними матеріалами є природні жири, такі як, наприклад, жир тваринного походження, кокосова олія та пальмова олія, а також синтетичні жири. Переважними сульфонатами алкілових естерів є сполуки формули (III)



в якій R¹ означає C₈-C₂₀-вуглеводневий залишок, переважно алкіл, а R означає C₁-C₆-вуглеводневий залишок, переважно алкіл. M означає катіон, що утворює розчинну у воді сіль із сульфонатом алкілового естеру. Придатними катіонами є натрій, калій, літій або катіони амонію, такі як, наприклад, моноетаноламін, діетаноламін та триетаноламін. Переважно R¹ означає C₁₀-C₁₆-алкіл, а R означає метил, етил або ізопропіл. Особливу перевагу надають сульфонатам метилового естеру, в яких R¹ означає C₁₀-C₁₆-алкіл.

Алкілсульфатами є розчинні у воді солі або кислоти формули ROSO₃M, в якій R означає C₁₀-C₂₄-вуглеводневий залишок, переважно алкільний або гідроксикалільний залишок, що містить C₁₀-C₂₀-алкільну групу, особливо переважно C₁₂-C₁₈-алкільний або гідроксикалільний залишок. M озна-

чає водень або придатний катіон, наприклад, катіон лужного металу, переважно натрій, калій, літій або катіон амонію чи заміщений катіон амонію, переважно катіон метил-, диметил- та триметиламонію або катіон четвертинного амонію, наприклад, катіони тетраметиламонію та диметилпіперидинію, а також похідні від алкіламінів, таких як етиламін, діетиламін, триетиламін та їх сумішей катіони четвертинного амонію. Для низьких температур миття (наприклад, нижче 50°C) переважними є C₁₂-C₁₆-алкільні ланцюги, а для високих температур миття (наприклад, вище 50°C) - C₆-C₁₈-алкільні ланцюги.

Сульфатами алкілових етерів є розчинні у воді солі або кислоти формули RO(A)_mSO₃M, в якій R означає незаміщений C₁₀-C₂₄-алкільний або гідроксиалкільний залишок, переважно C₁₂-C₂₀-алкільний або гідроксиалкільний залишок, особливо переважно C₁₂-C₁₈-алкільний або гідроксиалкільний залишок. A означає етокси- або пропоксигрупу, m означає число, більше 0, переважно від приблизно 0,5 до приблизно 6, особливо переважно від приблизно 0,5 до приблизно 3, та M означає атом водню або катіон, такий як, наприклад, натрій, калій, літій, кальцій, магній, амоній або заміщений катіон амонію. Прикладами заміщених катіонів амонію є катіони метил-, диметил-, триметиламонію та катіони четвертинного амонію, наприклад, тетраметиламоній та катіони диметилпіперидинію, а також такі, що походять від алкіламінів, таких як етиламін, діетиламін, триетиламін або їх сумішей. Прикладами є сульфати етерів C₁₂-C₁₈-жирних спиртів, причому вміст етиленоксидних одиниць становить 1, 2, 2,5, 3 або 4 моль на моль сульфату етеру жирного спирту, а M означає натрій або калій.

У вторинних алкансульфонатах алкільна група може бути насиченою або ненасиченою, розгалуженою або лінійною та, в разі потреби, заміщеною гідроксильною групою. Сульфогрупа може знаходитися у будь-якому положенні C-ланцюга, причому первинні метильні групи на початку та на кінці ланцюга не містять сульфонатні групи. Переважні вторинні алкансульфонати мають лінійні алкільні ланцюги, що містять від приблизно 9 до 25 атомів вуглецю, переважно від приблизно 10 до приблизно 20 атомів вуглецю та особливо переважно від приблизно 13 до 17 атомів вуглецю. Катіоном є, наприклад, натрій, калій, амоній, моно-, ді- або триетаноламоній, кальцій або магній та їх суміші. Переважним катіоном є натрій.

Іншими придатними аніонними поверхнево-активними речовинами є алкеніл- або алкілбензолсульфонати. Алкенільна або алкілбензолсульфонатна група може бути розгалуженою або лінійною та, в разі потреби, заміщеною гідроксильною групою. Переважні алкілбензолсульфонати мають лінійні алкільні ланцюги, що містять від приблизно 9 до 25 атомів вуглецю, переважно від приблизно 10 до приблизно 13 атомів вуглецю, а катіоном є натрій, калій, амоній, моно-, ді- або триетаноламоній, кальцій або магній та їх суміші. Для м'яких систем поверхнево-активних речовин переважним катіоном є магній, а для стандартних миючих засобів перева-

жним катіоном є натрій. Те ж саме стосується і алкенілбензолсульфонатів.

Поняття аніонних поверхнево-активних речовин включає також олефісульфонати, які одержують сульфуванням C₁₂-C₂₄-, переважно C₁₄-C₁₆-α-олефінів триоксидом сірки та подальшою нейтралізацією. Ці олефісульфонати можуть містити незначні кількості гідроксиалкансульфонатів та алкандисульфонатів, що обумовлюється способом одержання. Спеціальні суміші α-олефісульфонатів описані в US-A 3,332,880.

Іншими переважними аніонними поверхнево-активними речовинами є карбоксилати, наприклад, мила на основі жирних кислот та подібні поверхнево-активні речовини. Мила можуть бути насиченими або ненасиченими та можуть містити різні замісники, такі як гідроксильні групи або α-сульфонатні групи. Перевагу надають лінійним насиченим або ненасиченим вуглеводневим залишкам як гідрофобній частині, що містить від приблизно 6 до приблизно 30, переважно від приблизно 10 до приблизно 18 атомів вуглецю.

Як аніонні поверхнево-активні речовини використовують також: солі ациламінокарбонових кислот; ацилсаркозинати, одержані взаємодією хлоридів жирних кислот та саркозинату натрію у лужному середовищі; продукти конденсації жирної кислоти та білка, одержані взаємодією хлоридів жирних кислот та олігопептидів; солі алкілсульфамідокарбонових кислот; солі алкіл- та алкіларилетеркарбонових кислот; C₈-C₂₄-олефісульфонати; сульфоновані полікарбоксильні кислоти, одержані сульфуванням продуктів піролізу цитратів лужноземельних металів, як, наприклад, описано в GB-A1082179; алкілгліцеринсульфати; олеїлгліцеринсульфати; алкілфенолетерсульфати; первинні парафілсульфонати; алкілфосфати; алкіллетерфосфати; ізетіонати, такі як ацилізетіонати; N-ацилтауриди; алкілсукцинати; сульфосукцинати; моноестери сульфосукцинатів (особливо насичені та ненасичені C₁₂-C₁₈-моноестери) та діестери сульфосукцинатів (особливо насичені та ненасичені C₁₂-C₁₈-діестери); ацилсаркозинати; сульфати алкілполісахаридів, такі як, наприклад, сульфати алкілполіглікозидів, розгалужені первинні алкілсульфати та алкілполіетоксикарбоксилати, такі як формули RO(CH₂CH₂)_kCH₂COO⁺M⁻, в якій R означає C₈-C₂₂-алкіл, k означає число від 0 до 10, а M означає катіон; смоляні кислоти або гідровані смоляні кислоти, такі як, наприклад, каніфоль або гідрована каніфоль, талолові смоли та талолові кислоти. Інші приклади описані в "Surface Active Agents and Detergents" (том I та II, Schwartz, Perry und Berch).

Приладом наявної у продажу аніонної поверхнево-активної речовини є Lutensit A-LBS фірми BASF Aktiengesellschaft.

Як неіонні поверхнево-активні речовини використовують, наприклад, такі сполуки: продукти конденсації поліетилен-, поліпропілен- та полібутиленоксиду з алкілфенолами.

Ці сполуки включають продукти конденсації алкілфенолів, що містять C₆-C₂₀-алкільну групу, яка може бути лінійною або розгалуженою, з алкеноксидами. Перевагу надають сполукам, що міс-

тять від приблизно 5 до 25 моль алкеноксида на моль алкілфенолу.

- Продукти конденсації аліфатичних спиртів з приблизно 1-25 молями етиленоксида.

Алкільний ланцюг аліфатичних спиртів може бути лінійним або розгалуженим, первинним або вторинним та містить загалом від приблизно 8 до приблизно 22 атомів вуглецю. Особливу перевагу надають продуктам конденсації C_{10} - C_{20} -алканолів з приблизно 2-18 молями етиленоксида на моль спирту. Алкільний ланцюг може бути насиченим або також ненасиченим. Етоксилати спиртів можуть мати вузький ("Narrow Range Ethoxylates") або широкий діапазон розподілу гомологів етиленоксида ("Broad Range Ethoxylates").

Прикладами наявних у продажу неіонних поверхнево-активних речовин цього типу є продукти марки Lutensol® фірми BASF Aktiengesellschaft, такі як Lutensol AO 7, Lutensol TO 7 або Lutensol XP 50 або Edenor K8-18, а також Edenor K12-18 фірми Cognis, Німеччина.

- Продукти конденсації етиленоксида з гідрофобною основою, утворені конденсацією пропіленоксида з пропіленгліколю.

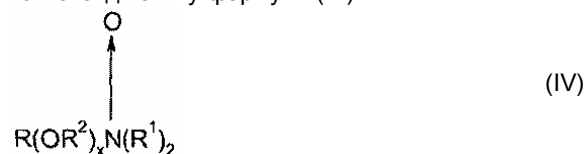
Молекулярна вага гідрофобної частини цих сполук становить переважно від приблизно 1500 до приблизно 1800. Приєднання етиленоксида до цієї гідрофобної частини сприяє покращенню розчинності у воді. Продукт є рідким, доки вміст поліоксиетилену становить приблизно 50% від загальної ваги продукту конденсації, що відповідає конденсації з приблизно 40 молями етиленоксида. Наявними у продажу прикладами продуктів цього класу є продукти марки Pluronic® фірми BASF Aktiengesellschaft.

- Продукти конденсації етиленоксида з продуктом реакції пропіленоксида та етилендіаміну.

Гідрофобна частина цих сполук складається із продукту реакції етилендіаміну з надлишковою кількістю пропілен оксиду та має молекулярну вагу загалом від приблизно 2500 до 3000. До цієї гідрофобної частини приєднується етиленоксид із вмістом від приблизно 40 до приблизно 80 мас.% поліоксиетилену та молекулярною вагою від приблизно 5000 до 11000. Наявними у продажу прикладами сполук цього класу є продукти марки Tetronic® фірми BASF Corp.

- Семіполярні неіонні поверхнево-активні речовини.

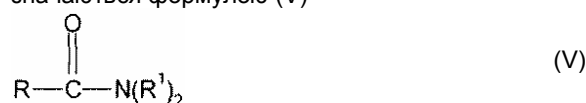
Ця категорія неіонних сполук включає розчинні у воді оксиди аміну, розчинні у воді оксиди фосфіну та розчинні у воді сульфоксиди, алкільний залишок яких містить відповідно від приблизно 10 до приблизно 18 атомів вуглецю. Семіполярними неіонними поверхнево-активними речовинами є також оксиди аміну формули (IV)



в якій R означає алкільну, гідроксиалкільну або алкіл фенольну групу, довжина ланцюга якої становить від приблизно 8 до приблизно 22 атомів

вуглецю. R^2 означає алкіленову або гідроксиалкіленову групу, що містять від приблизно 2 до 3 атомів вуглецю, або їх суміші, кожен із залишків R^1 означає алкільну або гідроксиалкільну групу, що містить від приблизно 1 до приблизно 3 атомів вуглецю, або поліетиленоксидну групу, що містить від приблизно 1 до приблизно 3 етиленоксидних одиниць, x означає число від 0 до приблизно 10. R^1 -групи можуть бути з'єднані одна з одною атомом кисню або азоту і таким чином утворюють кільце. Оксидами аміну такого типу є зокрема C_{10} - C_{18} -алкілдиметиламіноксиди та C_8 - C_{12} -алкоксиетилдигідроксиетиламіноксиди.

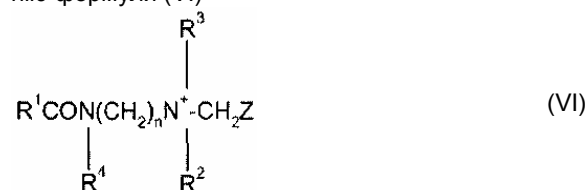
Аміди жирних кислот Аміди жирних кислот ви- значаються формулою (V)



в якій R означає алкільну групу, що містить від приблизно 7 до приблизно 21, переважно від приблизно 9 до приблизно 17 атомів вуглецю, а R^1 незалежно один від одного означають водень, C_1 - C_4 -алкіл, C_1 - C_4 -гідроксиалкіл або $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x\text{H}$, причому x означає від приблизно 1 до приблизно 3. Перевагу надають C_8 - C_{20} -амідам, -моноетаноламідам, -діетаноламідам та -ізопропаноламідам.

Іншими придатними неіонними поверхнево-активними речовинами є алкіл- та алкенілолігоглікозиди, а також полігліколеві естери жирних кислот або полігліколеві естери жирних амінів, які містять відповідно від 8 до 20, переважно від 12 до 18 атомів вуглецю в жирному алкільному залишку, алкоксильовані триглікаміди, змішані етери або змішані формалі, алкілолігоглікозиди, алкенілолігоглікозиди, N-алкілглюкаміди жирних кислот, фосфіноксиди, діалкілсульфоксиди та гідролізати білків.

Типовими прикладами амфотерний або відповідно цвіттер-іонних поверхнево-активних речовин є алкілбетаїни, алкіламідбетаїни, амінопропіонати, аміногліцинати або амфотерні сполуки імідазоліній формули (VI)



в якій R^1 означає C_8 - C_{22} -алкіл або -алкеніл, R^2 означає водень або $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$, R^3 означає $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ або $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$, R^4 означає водень, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ або $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOM}$, Z означає CO_2M або $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$, n означає 2 або 3, переважно 2, M означає водень або катіон, такий як катіон лужного, лужноземельного металу, катіон амонію або катіон алканоламонію.

Переважними амфотерними поверхнево-активними речовинами цієї формули є монокарбоксилати та дикарбоксилати. Їх прикладами є кокоамфокарбоксипропіонат, кокоамфокарбоксипропіонова кислота, кокоамфокарбоксигліцинат (який

називають також як кокоамфодіацетат) та кокоамфодіацетат.

Іншими переважними амфотерними поверхнево-активними речовинами є алкїлдиметилбетаїни та алкїлдіполіетоксидбетаїни, алкїльний залишок яких містить від приблизно 8 до приблизно 22 атомів вуглецю та який може бути лінійним або розгалуженим, переважно містить від 8 до 18 атомів вуглецю, особливо переважно від 12 до 18 атомів вуглецю.

Придатними катіонними поверхнево-активними речовинами є заміщені або незаміщені нерозгалужені або розгалужені четвертинні амонієві солі типу $R^1N(CH_3)_3^+X^-$, $R^1R^2N(CH_3)_2^+X^-$, $R^1R^2R^3N(CH_3)^+X^-$ або $R^1R^2R^3R^4N^+X^-$. Залишки R^1 , R^2 , R^3 та R^4 незалежно один від одного означають переважно незаміщений алкїл, довжина ланцюга якого становить від 8 до 24 атомів вуглецю, зокрема від 10 до 18 атомів вуглецю, гідроксиалкїл, що містить від 1 до 4 атомів вуглецю, феніл, $C_{2-}C_{18}$ -алкеніл, C_7 - C_{24} -аралкїл, $(C_2H_4O)_xH$, причому x означає ціле число від 1 до 3, алкїльні залишки, що містять одну або кілька естерних груп, або циклічні четвертинні амонієві солі. X означає придатний відомий фахівцям аніон.

b) Поверхнево-активні речовини для засобів миття посуду для посудомийних машин

Переважно використовують слабо піністі неіонні поверхнево-активні речовини у кількості від 0,1 до 20мас.% (переважно від 0,1 до 10мас.%, від 0,25 до 4мас.%). Ними є, наприклад, поверхнево-активні речовини з групи етоксилатів жирних спиртів, такі як, наприклад, наявні у продажу продукти під торговою назвою Plurafac® (BASF Aktiengesellschaft) або Dehypon® (Cognis). Крім того можуть бути використані ди- та поліблоскспі-полімери на основі етиленоксиду та пропіленоксиду, наприклад, наявні у продажу продукту під торговою назвою Pluronic® (BASF Aktiengesellschaft) або Tetronic® (BASF Corporation). При цьому можуть бути використані також продукти взаємодії естерів сорбіту та етиленоксиду та/або пропіленоксиду. Придатними є також оксиди аміну або алкїлглікозиди. Огляд придатних неіонних поверхнево-активних речовин наведений, наприклад, в EP-A 0851 023 та DE-A 198 19 187. Композиція може містити також аніонні або цвіттер-іонні поверхнево-активні речовини, переважно у суміші з неіонними поверхнево-активними речовинами. Придатні аніонні та цвіттер-іонні поверхнево-активні речовини описані також в публікаціях EP-A 0851 023 та DE-A 198 19 187.

Розчинники

Композиції засобів для чищення згідно з винаходом можуть містити також розчинники. Переважно вони містять від 0,1 до 50мас.%, більш переважно від 1 до 20мас.%, щонайменше одного розчинника, у перерахунку на загальну вагу композиції засобів для чищення.

Як розчинники придатними є спирти, такі як етанол, а також вода. Переважно як розчинник використовують воду. Якщо до складу композиції засобів для чищення входять ферменти, то кількість використовуваного розчинника, зокрема во-

ди, становить переважно не більше 10мас.%, у перерахунку на загальну вагу композиції засобів для чищення.

Ферменти

Ферменти використовують у кількості від переважно 0,1 до 10мас.%, у перерахунку на загальну вагу композиції засобів для чищення.

Загалом можуть бути використані всі відомі фахівцям ферменти, які зазвичай використовують у композиціях засобів для чищення.

У переважній формі виконання даного винаходу використовують ферменти, що ініціюють ферментативне розщеплення полімеру, який шароподібно нанесений на вибілювальну систему. Переважно під такими ферментами, які ініціюють ферментативне розщеплення полімеру, розуміють ліполітичні ферменти. Ліполітичними ферментами в рамках даного винаходу називають гідролази [EC 3.x.x.x], наприклад, ліпази, кутинази, естерази, поліестерази, пептидази, фосфоліпази та лізофосфоліпази, переважно під гідролазами мають на увазі естерази [EC 3.1.x.x] або пептидази [EC 3.4.x.x]. Вказані вище номери EC зазначені відповідно до класифікації EC (enzyme commission number - код Комісії по ферментах) та відомі фахівцям. Конкретні амінокислотні послідовності гідролаз фахівці можуть знайти у відповідних банках генів. Це стосується зокрема відповідних кодів гі банків генів NCBI, США (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/entrez/query.fcgi>)

Ліполітичні ферменти продукуються переважно мікроорганізмами. Зокрема вони продукуються бактеріями, грибами або дріжджами. У переважній формі виконання винаходу ліполітичні ферменти можуть походити із Absidia, зокрема Absidia blakesleana та Absidia corymbifera, Aspergillus, зокрема Aspergillus niger та Aspergillus flavus, Achromobacter, зокрема Achromobacter iophagus, Aureobasidium, зокрема Aureobasidium pullulans, Bacillus, зокрема Bacillus pumilus та Bacillus stearothermophilus, Brochotrix, зокрема Brochotrix thermosiphata, Candida, зокрема Candida cylindracea (Candida rugosa), Candida paratylosiphata та Candida antarctica, Chromobacter, зокрема Chromobacter viscosum, Coprinus, зокрема Coprinus cinereus, Fusarium, зокрема Fusarium oxysporum та Fusarium solani, Geotrichum зокрема Geotrichum penicillatum, Hansenula зокрема Hansenula anomala, Humicola, зокрема Humicola brevispora, Humicola brevis var. thermoides та Humicola insolens, Hyphozyma, Lactobacillus, зокрема Lactobacillus curvatus, Penicillium, зокрема Penicillium cyclopium, Penicillium crustosum та Penicillium expansum, Pseudomonas, зокрема Pseudomonas aeruginosa, Pseudomonas cepacia, Pseudomonas fluorescens, Pseudomonas fragi, Pseudomonas mephitica, Pseudomonas alcaligenes, Pseudomonas plantari, Pseudomonas pseudoalcaligenes, Pseudomonas putida, Pseudomonas mendocina або Pseudomonas stutzeri, Rhizomucor, зокрема Rhizomucor miehei, Rhizopus зокрема Rhizopus japonius, Rhizopus microsporus, Rhizopus delemar, Rhizopus niveus, Rhizopus arrhizus та Rhizopus nodosus, Rhodotorula, зокрема Rhodotorula glutinis, Sporobolomyces, зок-

рема *Sporobolomyces shibatanus*, *Thermomyces*, зокрема *Thermomyces lanuginosus* (раніше *Humicola lanuginosa*), *Thiarosporella*, зокрема *Thiarosporella phaseolina* та/або *Trichoderma*, зокрема *Trichoderma harzanium*, *Trichoderma reesei*. Крім того ліполітичні ферменти можуть бути також рослинного або тваринного походження. Придатні ліполітичні ферменти описані, наприклад, в WO 02/095127 та шляхом посилань включені в обсяг охорони даного винаходу.

Відповідно до найбільш переважної форми виконання даного винаходу ліполітичними ферментами згідно з винаходом є ліпази [3.1.1.3], що продукуються штамом *Candida cylindracea*, штамом *Candida antarctica*, зокрема ліпаза В штаму *Candida antarctica* (WO 88/02775), штаму *Pseudomonas cepacia*, штаму *Hyphozyma*, штаму *Aspergillus niger* та/або штаму *Mucor mihei*; або ферменти вибрані із класу ферментів субтилізин [ЕС 3.4.21.62], наприклад, наявні у продажу композиції субтилізину "савіназа" або "алкалаза" фірми *Novozymes*. Савінази наявні у продажу, наприклад, як торговий продукт *Savinase 16L*, тип X фірми *Novozymes A15*, *Bugsvaerd*, Данія.

Ліпази із фракції В *Candida antarctica*, які можуть бути використані у способі згідно з винаходом, мають переважно таку амінокислотну послідовність, як зазначено у банку генів [gi від NCBI, США (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/entrez/query.fcgi>): gi: 1085991, gi: 1170790, gi: 1311320, gi:576303, gi:567302, gi:576301, gi:576300, gi:576299 або gi:515792.

Савінази, які можуть бути використані у способі згідно з винаходом, мають переважно таку амінокислотну послідовність, як зазначено у банку генів: gi:267048, gi:50513761, gi:50513760, gi:1827586, gi:85362336, gi:85362332, gi:85362328 або gi:85362326.

Алкалази, які можуть бути використані у способі згідно з винаходом, мають переважно таку амінокислотну послідовність, як зазначено у банку генів: gi: 135016 або gi:135015.

Відповідно до іншої переважної форми виконання винаходу ліполітичним ферментом є естераза, яка продукується штамом *Rhodospiridium*, зокрема *Rhodospiridium toruloides*, або штамом *Pseudomonas*, зокрема *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes*, *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas putidu* та *Pseudomonas maltophilia*.

Переважно протеази продукуються бактеріями роду *Bacillus*, особливо переважно протеази походять від організмів *Bacillus alcalophilus* та *Bacillus licheniformis*.

Придатні мікроорганізми для одержання придатних згідно з винаходом ферментів, такі як, наприклад, *Candida antarctica*, можуть бути ізольовані звичайними методами мікробіології, наприклад, розведенням у звичайних живильних середовищах та дослідженням активності ліпази. Ізолювання та очищення ферментів також здійснюють звичайними методами (див., наприклад, WO 88/02775).

Відповідно до ще однієї переважної форми виконання поліестерази використовують як ферменти, які сприяють розщепленню полімеру, шаропо-

дібно нанесеного на вибілювальну систему. Придатні поліестеразами описані, наприклад, в WO 01/14629 та шляхом посилань включені в обсяг охорони даного винаходу.

Переважними поліестеразами є поліестерази із видів *Absidia*, *Acremonium*, *Agaricus*, *Anaeromyces*, *Aspergillus*, *Aeurobasidium*, *Cephalosporum*, *Chaetomium*, *Coprinus*, *Dactyllum*, *Fusarium*, *Gliocladium*, *Humicola*, включаючи *H. insolens* та *H. lanuginosa*, видів *Mucor*, *Neurospora*, *Neocallimastix*, *Orpinomyces*, *Penicillium*, *Phanerochaete*, *Phlebia*, *Piromyces*, *Pseudomonas*, *Rhizopus*, *Schizophyllum*, *Trametes*, *Trichoderma*, *Zygorhynchus*, *Bacillus*, *Cellulomonas*, *Clostridium*, *Myceliophthora*, *Thermomonospora*, *Streptomyces*, *Fibrobacter*, *Candida*, із *Pichia minuta*, *Rhodotorula glutinis*, *R. mucilaginosa*, *Sporobolomyces holsticus* або видів *Thermomyces*.

У іншій переважній формі виконання ферментативного розщеплення полімерів, які шароподібно покривають вибілювальну систему, використовують ліпазу із *Candida antarctica* компонент В, ліпазу із *Aspergillus niger* або ліпазу із *Lipozyme* 20.000 L або їх суміш. Ці ферменти можуть також бути використані у суміші з іншими ферментами.

Співвідношення, при якому ферменти використовують у комбінації, визначають через їх активність по відношенню до полімеру або продуктів його розщеплення. Ферменти можуть бути використані у співвідношенні від 5:95 до 95:5, переважно співвідношення становить від 20:80 до 80:20 та особливо переважно від 40:60 до 60:40. Активність визначають, наприклад, в результаті вивільнення кислотних груп в ході ферментативного розщеплення полімерів за допомогою титрування. Можуть бути використані інші ліполітичні та/або протеолітичні ферменти.

Крім того можна додавати також іони металів, такі як, наприклад, іони натрію або кальцію. Додати можна також аніонні або неіонні поверхнево-активні речовини, такі як, наприклад, вторинні етоксилати спиртів.

Використовувана згідно з винаходом ліпаза (В) із штаму *Candida antarctica* компонент В описана в WO 88/02775. Ліпаза *Lipozyme* 20.000 L є торговим продуктом фірми *Novozymes*, Данія. Ліпаза із штаму *Aspergillus niger* наявна у продажу, наприклад, як продукт фірми *Fluka*, *Buchs*, Ліхтенштейн.

Поряд із зазначеними вище ферментами, які ініціюють ферментативне розщеплення полімеру, який шароподібно покриває вибілювальну систему, композиції засобів для чищення згідно з винаходом можуть містити і інші ферменти, які зазвичай входять до складу таких композицій та відомі фахівцям. Для композицій засобів для чищення, які є придатними як миючі засоби для текстильних виробів домашнього господарства, ними є зокрема протеази, амілази та целюлази. Особливо придатними для цього є целюлази. Використовувані тут целюлази можуть бути одержані з бактерій або грибків, їх оптимальний діапазон значень рН повинен становити від 5 до 9,5. Придатні целюлази описані в US 4.435.307. При цьому йдеться про целюлазу, яку продукує штам *Humicola insolens*, зокрема штам *Humicola* DSM 1800 або інший це-

люлаза-212-продукувальний грибок, що належить до роду *Aegeromonas*, а також про целюлазу, екстраговану із гепатопанкреасу певних морських молюсків. Придатні целюлази описані також в GB-A 2 075 028, GB-A 2 085 275 та DE-OS 2 247 832.

Переважають целюлази описані в WO-91/17243. Композиції миючих засобів згідно з винаходом такі ферменти у кількості до приблизно 50мг, переважно від приблизно 0,01 до приблизно 10мг на грам композиції. У перерахунку на вагу композицій миючих засобів вміст ферментів - якщо вони входять до складу таких композицій - становить щонайменше 0,001мас.%, переважно від приблизно 0,001 до приблизно 5мас.%, зокрема від приблизно 0,001 до приблизно 1мас.%, особливо переважно від приблизно 0,01 до приблизно 1мас.%.

У випадку засобів для миття посуду у побутових машинах придатними є наведені нижче ферменти, причому у випадку такої композиції засобів для чищення можна додавати від 0 до 5мас.% ферментів, у перерахунку на всю композицію, з метою підвищення активності миючих засобів або з метою одержання у більш м'яких такої ж якості очищення. До найчастіше використовуваних ферментів належать ліпази, амілази, целюлази та протеази. Крім того можуть бути використані також естерази, пектинази, лактази та пероксидази. Переважним протеазами є, наприклад, BI_AP®140 фірми Biozym, Optimase® M-440 та Opticlean® M-250 фірми Solvay Enzymes; Maxacal® CX та Maxaret® або Esperase® фірми Gist Brocades або Savinase® фірми Novó або Purafect OXP фірми Genencor. Особливо придатними целюлазами та ліпазами є Celluzym® 0,7T та Lipolase® 30T фірми Novozymes. Як амілази використовують переважно Duramyl® та Termamyl® 60T, Termamyl® 90T фірми Novo, Amylase-LT® фірми Solvay Enzymes, Maxamyl® P5000 фірми Gist Brocades або Purafect® OxAм фірми Genencor. Крім того можуть бути використані і інші ферменти.

Інші добавки

Композиції засобів для чищення згідно з винаходом можуть містити також від 0,1 до 90мас.% щонайменше однієї іншої добавки, у перерахунку на загальну кількість композицій засобів для чищення.

Іншими придатними добавками є зокрема: засоби, що збільшують піноутворення, засоби, що зменшують піноутворення, засоби, що захищають від руйнування та/або корозії, суспензійні засоби, барвники, наповнювачі, оптичні освітлювачі, дезінфікуючі засоби, луги, гідротропні сполуки, антиоксиданти, стабілізатори ферментів, ароматичні речовини, розчинники, засоби, що сприяють розчиненню, засоби, які запобігають повторному осадженню, диспергатори, інгібітори переносу фарби, наприклад, поліамін-N-оксиди, такі як полі-(4-вінілпіридин-N-оксид), полівінілпіролідон, полі-N-вініл-N-метилацетамід та співполімери N-вінілімідазолу та N-вінілпіролідону, допоміжні засоби для обробки, змочувальні агенти, пластифікатори та антистатики. Як було описано вище, композиції засобів для чищення згідно з винаходом можуть містити також вибілювач, активатор вибілювання або каталізатор вибілювання, шаро-

подібно непокріті щонайменше одним полімером, причому полімер містить уретанові та карбамідні групи (тобто непокріті компоненти вибілювальної системи).

У випадку композицій засобів для чищення, які використовують як миючі засоби для текстильних виробів домашнього господарства, йдеться переважно про неорганічні та/або органічні основні речовини, які зменшують жорсткість води.

Ці речовини можуть входити до складу засобів для миття та чищення у кількості від приблизно 5 до приблизно 80мас.%. Неорганічні речовини включають, наприклад, солі лужних металів, амонію і алканоламонію та поліфосфатів, такі як, наприклад, триполіфосфати, пірофосфати та склоподібні полімерні метафосфати, фосфонати, силікати, карбонати, включаючи бікарбонати та півторакарбонати, сульфати та алюмініосилікати.

Прикладами силікатних речовин є силікати лужних металів, зокрема такі, співвідношення $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ в яких становить від 1,6:1 до 3,2:1, а також шаруваті силікати, наприклад, описані в US 4,664,839 шаруваті силікати натрію фірми Clariant GmbH під маркою SKS®. SKS-6® є особливо переважною шаруватою силікатною речовиною.

Особливо переважними для даного винаходу є алюмосилікатні речовини. При цьому йдеться зокрема про цеоліти формули $\text{Na}_z[(\text{AlO}_2)_z(\text{SiO}_2)_y] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, де z та y означають цілі числа від щонайменше 6, а відношення z до y становить приблизно від 1,0 до 0,5, x означає ціле число від 15 до 264.

Придатні іонообмінники на алюмосилікатній основі наявні у продажу. Ці алюмосилікати можуть мати кристалічну або аморфну структуру та бути природного або синтетичного походження. Способи одержання іонообмінників на основі алюмосилікатів описані, наприклад, в US 3,985,669 та US 4,605,509. Переважними іонообмінниками на основі синтетичних кристалічних алюмосилікатів є наявні у продажу цеоліти: цеоліт А, цеоліт Р (В) (включаючи описані в EP-A 0 384 070) та цеоліт Х. Перевагу надають алюмосилікатам, діаметр частинок яких становить від 0,1 до 10мкм.

Придатні органічні основними речовини включають полікарбоксильні сполуки, такі як, наприклад, етерполікарбоксилати та оксидисукцинати, описані, наприклад, в US 3,128,287 та US 3,635,830. Придатними є також відомі з US 4,663,071 TMS/TDS-речовини.

Інші придатні основні речовини включають етергідроксиполікарбоксилати, співполімери ангідриду малеїнової кислоти та етилену або вінілу метилового етеру, 1,3,5-тригідроксибензол-2,4,6-трисульфонова кислота та карбоксиметилоксибурштинова кислота, лужні, амонієві та заміщені амонієві солі поліоцтових кислот, наприклад, етилендіамінтетраоцтової кислоти та нітрилотриоцтової кислоти, а також полікарбонових кислот, таких як мелітова, бурштинова, оксидибурштинова, полімалеїнова, бензол-1,3,5-трикарбонова, карбоксиметилоксибурштинова кислота, а також їх розчинні солі.

Речовинами на основі цитрату, наприклад, лимонної кислоти та її розчинних солей, зокрема

натрієвої солі, є переважні речовини на основі полікарбонових кислот, які можуть бути використані також у гранульованих композиціях, зокрема разом із цеолітами та/або шаруватими силікатами.

Іншими придатними основними речовинами є 3,3-дикарбокси-4-окса-1,6-гександіоати та споріднені сполуки, описані в US 4,566,984.

Якщо можна використовувати речовини на фосфорній основі та зокрема у випадку необхідності одержання брусків мила для прання руками можуть бути використані різні фосфати лужних металів, такі як триполіфосфат натрію, пірофосфат натрію та ортофосфат натрію. Крім того можуть бути використані структурні речовини на основі фосфонатів, такі як етан-1-гідрокси-1,1-дифосфонат та інші відомі фосфонати, описані, наприклад, в US 3,159,581, US 3,213,030, US 3,422,021, US 3,400,148 та US 3,422,137.

Нижче описані інші придатні для композицій засоби для чищення добавки, які використовують як засоби для миття посуду у посудомийній машині.

Структурні компоненти:

Можуть бути використані розчинні та нерозчинні у воді структурні компоненти, основна задача яких полягає у зв'язуванні кальцію та магнію. Нижче зазначені звичайні структурні компоненти, які можна додавати у кількості від 10 до 90 мас. % у перерахунку на всю композицію.

Фосфати, такі як, наприклад, фосфати лужних металів та полімерні фосфати лужних металів, які можуть існувати у формі їх лужних, нейтральних або кислотних солей натрію або калію. Прикладами таких сполук є тринатрійфосфат, тетранатрійфосфат, динатрійдигідрофосфат, пентанатрійтриполіфосфат, так званий натрійгексаметафосфат, олігомерний тринатрійфосфат, ступінь олігомеризації якого становить від 5 до 1000, зокрема від 5 до 50, а також відповідні солі калію або суміші гексаметафосфату натрію і відповідних солей калію або суміші солей калію та натрію. Ці фосфати використовують переважно у кількості від 25 до 65 мас. % у перерахунку на загальну рецептуру та позначають як безводна активна речовина.

Низькомолекулярні карбонові кислоти та їх солі, такі як, наприклад, цитрати лужних металів (такі як, наприклад, безводний тринатрійцитрат або дигідрат тринатрійцитрату), сукцинати лужних металів, малонати лужних металів, сульфонали жирних кислот, оксидисукцинати, алкіл- або алкенілдисукцинати, глюконові кислоти, оксадіацетати, карбоксиметилноксисукцинати, тартратмоносукцинат, тартратдисукцинат, тартратмоноацетат, тартратдіацетат, α -гідроксипропіонова кислота, окислені крохмалі, окислені полісахариди; гомо- та співполімери полікарбонових кислот та їх солей, такі як, наприклад, поліакрилова кислота, поліметакрилова кислота, співполімер малеїнової та акрилової кислоти, співполімер малеїнової, акрилової кислоти та вінілацетату, прищеплені співполімери моноетиленненасичених моно- та/або дикарбонових кислот і моносахаридів, олігосахаридів, полісахаридів або поліаспарагінової кислоти; амінополікарбоксилати та поліаспарагі-

нова кислота; карбонати, такі як, наприклад, карбонат натрію та бікарбонат натрію.

Комплексоутворювальні сполуки та фосфонати і їх солі, такі як, наприклад, нітрилотріоцтова кислота, етилендіамінтетраоцтова кислота, діетилентриамін-пентаоцтова кислота, гідроксиетилетилентриамінтриоцтова кислота, метилгліциндіоцтова кислота, 2-фосфоно-1,2,4-бутантрикарбонова кислота, амінотри(метиленфосфонова кислота), 1-гідроксиетилен(1,1-дифосфонова кислота), етилендіамінтетраметиленфосфонова кислота, гексаметилентриамінтетраметиленфосфонова кислота та діетилентриамінпентаметиленфосфонова кислота.

Силікати, як, наприклад, дисилікат натрію та метасилікат натрію. До нерозчинних у воді структурних компонентів належать цеоліти та кристалічні шаруваті силікати, причому останні визначають зокрема загальною формулою $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, причому M означає натрій або водень, x означає число від 1,9 до 22, переважно від 1,9 до 4, а y означає число від 0 до 33. Відомими прикладами є зокрема $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Крім того сюди належать також суміші зазначених вище структурних компонентів. Переважно використовують цитрат тринатрію та/або триполіфосфат пентанатрію та/або карбонат натрію та/або бікарбонат натрію та/або глюконат та/або силікатні структурні компоненти з класу дисилікатів та/або метасилікатів.

Прикладом наявного у продажу структурного компоненту є Sokalan HP 25 фірми BASF Aktiengesellschaft, Людвігсхафен, Німеччина.

Лужні носії:

Як інші компоненти можна додавати лужні носії. Як лужні носії придатними є гідроксиди лужних металів, карбонати лужних металів, гідрокарбонати лужних металів, півторакарбонати лужних металів, лужні силікати, силікати лужних металів та суміші зазначених речовин, причому перевагу надають карбонатам лужних металів, зокрема карбонату натрію, гідрокарбонату натрію або півторакарбонату натрію. Переважними комбінаціями структурних компонентів та лужних носіїв є суміші триполіфосфату та карбонату натрію або відповідно триполіфосфату, карбонату натрію та дисилікату натрію.

Інгібітори корозії:

Зокрема можуть бути використані срібні захисні засоби з групи триазолів, бензотриазолів, бісбензотриазолів, амінотриазолів, алкіламініотриазолів та солей або комплексів перехідних металів. Особливо переважно використовують бензотриазол та/або алкіламініотриазол. Крім того композиції засобів для чищення часто включають також засоби, що містять активний хлор, які можуть значно зменшувати корозію срібної поверхні. У засобах для чищення, що не містять хлор, переважно використовують кисень-та азотовмісні органічні окислювачно-відновлювальні сполуки, такі як дво- та триатомні феноли, наприклад, гідрокінон, брентекатехін, гідроксигідрокінон, галова кислота, флороглюцин, пірогалол або відповідно похідні цих класів сполук. Часто використовують також соле- та комплексоподібні неорганічні сполуки, такі як солі ме-

талів Mn, Ti, Zr Hf, V, Co та Ce. Перевагу при цьому надають солям перехідних металів, вибраним із групи солей марганцю та кобальту, а також їх комплексам, особливої перевагу надають комплексам кобальт(амін), кобальт(ацетат), кобальт(карбоніл), хлоридам кобальту і марганцю та сульфату марганцю. Крім того для запобігання корозії на поверхні матеріалу для миття можуть бути використані сполуки цинку або сполуки вісмуту.

Інші добавки:

Парафінові та силіконові масла, в разі потреби, можуть бути використані як антисипіювачі та для захисту пластмасових і металевих поверхонь. Антисипіювачі загалом додають у кількості від 0,001 до 5%.

Промислові очисні установки зазвичай містять систему структурних компонентів на основі трифосфату пентанатрію та/або цитрату натрію та/або комплексують утворювальних сполук, таких як, наприклад, нітрилотриацетат. Часто на відміну від домашніх засобів для чищення працюють із розчином їдкого натру або розчином їдкого калію як з лужними носіями.

Переважні композиції засобів для чищення містять:

- i) від 0,1 до 30мас.% щонайменше однієї вибілювальної системи,
- ii) від 0,1 до 99,9мас.% щонайменше однієї поверхнево-активної речовини,
- iii) від 0 до 50мас.% щонайменше одного розчинника,
- iv) від 0 до 10мас.% щонайменше одного ферменту та
- v) від 0 до 90мас.% щонайменше однієї іншої добавки,

причому співвідношення компонентів i):v) вибирають таким чином, щоб їх сума дорівнювала 100мас.%.

Ще одним предметом даного винаходу є застосування однієї із описаних вище вибілювальних систем або однієї із описаних вище композицій засобів для чищення, що містять щонайменше одну таку вибілювальну систему, для чищення або миття текстильних виробів домашнього господарства або посуду у домашніх умовах або на виробництві, як солі для виведення плям, як дезінфікуювального засобу та при вибіленні целюлози, деревинної маси, бавовняного волокна та волосся.

Особливо переважно вибілювальну систему згідно з винаходом як складову композиції засобів для чищення (або відповідно самі композиції засобів для чищення) використовують у формі гелеподібного або рідкого засобу для миття текстильних виробів або чищення.

Наведені нижче приклади більш детально пояснюють даний винахід.

Одержання полімеру (у формі дисперсії)

Приклад Ia

У колбу зі змішувачем поміщають:

800г (0,40моль) поліестеролу із ізофталевої кислоти, адипінової кислоти та 1,6-гександіолу при вмісті OH-груп 56мг/г, 80,4г (0,60моль) DMPA та 36,0г (0,40моль) бутандіол-1,4.

Сюди при 105°C додають 400г (1,80моль) IPDI та 160г ацетону. Через 4 години перемішування при 105°C розріджують 1600г ацетону. Залишковий вміст NCO у розчині становить 1,11% (підррах.: 1,08%).

Розчин охолоджують до 45°C та додають 68,0г (0,40моль) IPDA. Через 90 хвилин нейтралізують 50,0г (0,73моль) 25%-ного водного розчину аміаку, диспергують 3000г води, а ацетон відганяють у вакуумі.

Одержують майже прозору дисперсію, вміст твердої речовини в якій становить 30мас.%.

Плівка, одержана із цієї дисперсії поливним методом, має пружність при розриві 29МПа при розривному розтягненні 415% (дослідження на розтягнення відповідно до стандарту DIN 53504).

Одержання вибілювальної системи, шароподібно покритої полімером

Приклад Ib

У сушарці з псевдозрідженим шаром 2615г 6-(фталімідо)пероксигексанової кислоти [Eureco® фірми Solvay; PAP; CAS №128275-31-0] покривають 7,5кг 25%-ної дисперсії згідно з прикладом Ia в описаних нижче умовах:

Температура притічного повітря 45-47°C; температура відпрацьованого повітря 39-41°C; тиск повітря 1004мбар; відносна вологість 42%; кількість повітря 415м³/год.; чистий час обробки 6 годин.

Вихід: 4360г (1745г покриття, 40%-ного); залишки 140г.

На завершення гранулят протягом 10 хвилин доводять до температури 50°C. Одержують рухомий білий гранулят, який може зберігатися у складі зазначених нижче концентратів миючих засобів без зміни кольору пероксидного індикатора (індіго-5,5',7,7'-трисульфенова кислота, трикалієва сіль) при кімнатній температурі протягом понад 20 тижнів.

Рідкі концентрати миючих засобів

Досліджують такі різні концентрати миючих засобів (показники мас.%):

W1 W2 W3 W4				
Lutensit A-LBS (98%)	28	22	22	20
Lutensol AO7, TO7	20	27	27	10,8
Lutensol XP 50				16,2
жирна кислота Edenor K8-18	20			
жирна кислота Edenor K12-18		15	15	15
Sokalan HP 25 (45%)				4
Монопропіленгліколь	17	10	20	10
EmulanHE50		10		10
Етанол		4	4	2,7
Моноетаноламін	11,63	9,21	9,21	8,76
Вода	3,37	2,79	2,79	2,54

Одержання рідких концентратів миючих засобів

Беруть неіонну поверхнево-активну речовину (Lutensol AO7; TO7), монопропіленгліколь (пластифікатор) та, в разі потреби, Emulan HE50 (змочувальний агент), доважують Lutensit A-LBS, нейтралізують моноетаноламіном (в разі потреби,

частина моноетаноламіну може бути замінена КОН), додавають жирну кислоту та нейтралізують залишковою кількістю моноетаноламіну, додають воду, етанол, Sokalan HP25.

Композиції засобів для чищення

Стандартне дослідження у лабораторній пральній машині (Launderometer) при 50°C на тканині, забрудненій чаєм, червоним вином, травою та каррі. Додатково досліджують здатність видалення триолеїнових плям та плям оливкової олії із бавовняної тканини. З цієї метою триолеїн та оливкову олію зафарбовують 0,1% барвником суданський червоний 7B (=Solvent Red 19). Цей барвник перед використанням при незначному нагріванні розчиняють та гомогенізують. Обробку здійснюють нанесенням крапель піпеткою, причому досліджувану тканину натягують. По краплях наносять 0,1г розчину та протягом ночі залишають на тканині. Всі результати досліджень одержують двічі.

З цієї метою у рідкі концентрати миючих засобів (W1-W4) при перемішуванні додають 15мас.% сполуки з прикладу Ib та 0,1мас.% савінази (торговий продукт Savinase 16L, тип Ex фірми Novozymes A/S, Bagsvaerd, Данія) та гомогенізують досуха.

Оцінку здатності до вибілювання у лабораторній пральній машині здійснюють шляхом вимірювання ремісії та визначення вибілювальної дії по відношенню до здатних до вибілювання забруднень (чай, червоне вино, трава, каррі, триолеїн та оливкова олія). Стандартне відхилення показника ремісії R становить <1%.

Умови миття	
Пральна машина	Launder-0-Meter
Жорсткість води	3ммоль $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++} / \text{l} = 16,8^{\circ} \text{dH}$
Співвідношення $\text{Ca}:\text{Mg}:\text{NaHCO}_3$	4:1:8ммоль
Температура прання 1	25°C
Температура прання 2	50°C
Час прання	30 хвилин
Цикли прання	по 1
Дозування миючих засобів	4,5г/л
Рідинний коефіцієнт	1:20
Загальна кількість рідини	250мл
Тканина	2,5г бавовни/чай 2,5г бавовни/червоне вино (EMPA 114) 2,5г бавовни/трава (CFT-AS 4, хлорофіл із рослинної олії)

Підготовка тканини

Для тканини EMPA 114 у програмі оцінки (SGTec) необхідно закладати партію відповідної тканини. Для некомерційно одержаних забруднень, таких як чай, хлорофіл, здійснюють разове вимірювання.

Жорсткість

Встановлення жорсткості 1 ($\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$) та жорсткості 2 (NaHCO_3) обидва відповідно 0,8ммоль/л. Перед використанням жорсткість води перевіряють. Жорсткість води визначають за допомогою титриpleксним розчином.

Жорсткість 1	94,09г хлориду кальцію *2H ₂ O та 32,53г хлориду магнію *6H ₂ O на 1 літр у вимірювальній колбі, заповненій повністю демінералізованою водою
Жорсткість 2	67,2г гідрокарбонату натрію на 1 літр у вимірювальній колбі, заповненій повністю демінералізованою водою

Жорсткість 1 води: 39,06г речовини з жорсткістю 1 на 1л повністю демінералізованої води

Жорсткість 1 води: 62,50г речовини з жорсткістю 2 на 1л повністю демінералізованої води

Промивною водою є питна вода.

Миття

Прання при 50°C:

Початкова температура 25°C, 10 хвилин нагрівання (швидкість 2,5°C/хв.)

Температура прання 20 хвилин при 50°C

Кінцева температура 25°C, приблизно 6 хвилин охолодження

Наведений нижче приклад описує здійснення методу вибілювання. Такий метод складається із 2 циклів прання з використанням описаних вище рідких композицій миючих засобів, в які окремо додають відповідно вибілювальну речовину та фермент. Вибілювальну дію досліджують на різних тканинах при різних температурах.

Відтворюваність у таких же умовах

З метою дослідження здатності до повторення зазначеного вище методу експерименти з вибілювання проводять 6 разів. Додаток означає сполуку з прикладу Ib та фермент.

Композиція [W1] - без Ib -	Довірча область Вибілювальна дія в %
Тканина бавовна/чай	28,8±7,7
Тканина бавовна/червоне вино	54,6±3,5
Тканина бавовна/трава	39,8±5,7
Тканина бавовна/каррі	63,7±4,5
Тканина бавовна/оливкова олія	39,1±3,5

Композиція [W1] - з Ib -	Довірча область Вибілювальна дія в %
Тканина бавовна/чай	53,2±6,7
Тканина бавовна/червоне вино	67,7±5,5
Тканина бавовна/трава	42,8±4,7
Тканина бавовна/каррі	70,7±3,5
Тканина бавовна/оливкова олія	48,1±3,5

