

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202390823 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.05.29

(51) Int. Cl. C07C 233/36 (2006.01)
C11D 3/39 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2021.09.08

(54) КОМПОЗИТНАЯ ФОРМА ТЕТРААЦЕТИЛЕНДИАМИНА

(31) 2014070.3

(32) 2020.09.08

(33) GB

(86) PCT/GB2021/052321

(87) WO 2022/053804 2022.03.17

(71) Заявитель:
УАНИСТАР СОЛЮШНЗ ЛИМИТЕД
(GB)

(72) Изобретатель:
Якуб Мохаммед, Якуб Самайра (GB)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к композитной форме тетраацетилендиамина (ТАЕД) и к способу ее получения. Композитная форма может содержать новую кристаллическую форму. Настоящее изобретение также относится к самой кристаллической форме. Настоящее изобретение также относится к композициям, содержащим тетраацетилэтилендиамин в этих формах.

A1

202390823

202390823

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-577569EA/032

КОМПОЗИТНАЯ ФОРМА ТЕТРААЦЕТИЛЕНДИАМИНА

[0001] Настоящее изобретение относится к композитной форме тетраацетилэтилендиамин (TAED) и к способу ее получения. Композитная форма может содержать новую кристаллическую форму. Настоящее изобретение также относится к самой кристаллической форме. Настоящее изобретение также относится к композициям, содержащим тетраацетилэтилендиамин в этих формах.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[0002] Тетраацетилэтилендиамин (TAED; название IUPAC: N,N'-этиленбис(диацетамид)); регистрационный № CAS: 10543-57-4) представляет собой хорошо известный активатор отбеливания, который в основном используют в твердых моющих средствах или добавках для стиральных машин и посудомоечных стиральных

[0003] Известны две кристаллические формы TAED, форма I и форма II. Форма I обладает очень низкой растворимостью (0,2 г/л при 20°C) и низкой скоростью растворения в воде.

[0004] Задачей некоторых вариантов осуществления настоящего изобретения является получение стабильной формы, например, стабильной кристаллической формы TAED. Задачей некоторых вариантов осуществления настоящего изобретения является получение формы, например, кристаллической формы TAED, которая более стабильна, чем другие формы.

[0005] Задачей некоторых вариантов осуществления настоящего изобретения является получение формы, например, кристаллической формы TAED, которая лучше растворима, чем другие формы, например, другие кристаллические формы.

[0006] Некоторые варианты осуществления настоящего изобретения соответствуют некоторым или всем указанным выше задачам.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0007] Первым объектом настоящего изобретения является композитная форма тетраацетилэтилендиамин (TAED), указанная композитная форма содержит TAED и ионный компонент, где указанный ионный компонент выбран из группы, включающей глубокий эвтектический растворитель (DES), ионную жидкость (IL) или их смесь.

[0008] TAED в композитных формах, предлагаемых в настоящем изобретении, обычно обладает растворимостью, большей или равной примерно 2 г/л (рассчитано по массе TAED, содержащегося в композите) при 20°C. Имеющийся в продаже TAED обычно обладает растворимостью около 200 мг/л. Аналогичным образом, в присутствии отбеливающего агента, например, перкарбоната натрия, растворимость TAED в композитных формах, предлагаемых в настоящем изобретении, обычно намного выше (примерно 4 г/л), чем для имеющихся в продаже форм при 20°C. Таким образом, композитные формы, предлагаемые в настоящем изобретении, могут образовывать надуксусную кислоту в высоких концентрациях в воде при взаимодействии с подходящим

отбеливающим агентом.

[0009] Композитная форма может представлять собой гель. В этом варианте осуществления TAED является твердым компонентом геля и ионный компонент является жидким компонентом геля. TAED может быть диспергирован в жидкости, состоящей из ионного компонента.

[0010] Композитная форма может быть твердой. TAED может быть капсулирован с помощью твердого ионного компонента. TAED может находиться в смеси с ионным компонентом.

[0011] Композитная форма может содержать поверхностно-активное вещество. Указанное поверхностно-активное вещество может представлять собой твердый поверхностно-активное вещество. Обычно композитная форма, которая содержит твердое поверхностно-активное вещество, является твердой. Твердое поверхностно-активное вещество может находиться в смеси с TAED и ионным компонентом.

[0012] Если содержится поверхностно-активное вещество, оно может содержаться в количестве от 10% мас./мас. до 80% мас./мас. в пересчете на полную массу композитной формы.

[0013] TAED в композите может находиться в кристаллической форме III.

[0014] Указанную композитную форму можно охарактеризовать так, что указанная форма получаемая (например, получается) путем:

а) нагревание TAED с образующими глубокий эвтектический растворитель (DES) компонентами, растворителем DES (DES), ионной жидкостью (IL) или их смесью до температуры $\geq 150^{\circ}\text{C}$;

б) предоставление смеси возможности охладиться с образованием композитной формы.

[0015] Отношение количества молей TAED к количеству молей ионного компонента может находиться в диапазоне от 3:1 до 1:3. Отношение количества молей TAED к количеству молей ионного компонента может находиться в диапазоне от 2:1 до 1:2. Отношение количества молей TAED к количеству молей ионного компонента может составлять примерно 1:1.

[0016] TAED может содержаться в количестве, составляющем более 10% в пересчете на сумму масс TAED и ионного компонента. TAED может содержаться в количестве, составляющем более 25% в пересчете на сумму масс TAED и ионного компонента. TAED может содержаться в количестве, составляющем более 50% в пересчете на сумму масс TAED и ионного компонента. TAED может содержаться в количестве, составляющем менее 95% в пересчете на сумму масс TAED и ионного компонента. TAED может содержаться в количестве, составляющем менее 90% в пересчете на сумму масс TAED и ионного компонента. TAED может содержаться в количестве, составляющем менее 80% в пересчете на сумму масс TAED и ионного компонента.

[0017] Вторым объектом настоящего изобретения является кристаллическая форма

TAED, кристаллическая форма является формой III.

[0018] TAED в композитной форме первого объекта может находиться в кристаллической форме второго объекта.

[0019] Аналогично композитным формам первого объекта, форма III TAED обладает растворимостью и скоростью растворения, которая значительно выше, чем у имеющегося в продаже TAED при 20°C. Таким образом, форма III TAED, предлагаемая в настоящем изобретении, может образовывать надуксусную кислоту в высоких концентрациях в воде при взаимодействии с подходящим отбеливающим агентом.

[0020] Указанную кристаллическую форму (т. е. форму III) можно охарактеризовать так, что указанная форма обладает рентгенограммой XRPD, обладающей только двумя пиками при 2θ $9,1746 \pm 0,2$ и $18,1788 \pm 0,2$, когда кристаллическая форма диспергирована в растворителе DES (DES), ионной жидкости (IL), и где XRPD получают с использованием излучения Cu при отношении K_{02}/K_{01} , равном 0,5.

[0021] Для исключения сомнений следует отметить, что эти два пика являются единственными пиками на рентгенограмме XRPD.

[0022] Указанную кристаллическую форму (т. е. форму III) можно охарактеризовать так, что указанная форма получаемая (например, получается) путем:

с) нагревание TAED с образующими глубокий эвтектический растворитель (DES) компонентами, растворителем DES (DES), ионной жидкостью (IL) или их смесью до температуры $\geq 150^\circ\text{C}$;

d) предоставление смеси возможности охладиться с образованием кристаллов формы III TAED, диспергированных в DES или IL.

[0023] Кристаллическая форма III TAED может быть ассоциирована с DES или IL. Кристаллическая форма III TAED может быть диспергирована в жидком DES или IL. Кристаллическая форма III TAED может быть капсулирована с помощью твердого DES или IL.

[0024] Может быть, что указанная кристаллическая форма обладает рентгенограммой XRPD, в основном такой, как приведенная на фиг. 2.

[0025] Третьим объектом настоящего изобретения является способ получения композитной формы TAED, например, первого объекта, способ включает:

a) нагревание TAED с образующими глубокий эвтектический растворитель (DES) компонентами, растворителем DES (DES), ионной жидкостью (IL) или их смесью до температуры $\geq 150^\circ\text{C}$; и

b) предоставление смеси возможности охладиться с образованием композитной формы.

[0026] Способ третьего объекта, предлагаемого в настоящем изобретении, может представлять собой способ получения кристаллической формы второго объекта, предлагаемого в настоящем изобретении (например, кристаллической формы III), способ включает:

с) нагревание TAED с образующими глубокий эвтектический растворитель (DES)

компонентами, растворителем DES (DES), ионной жидкостью (IL) или их смесью до температуры $\geq 150^{\circ}\text{C}$; и

d) предоставление смеси возможности охладиться с образованием кристаллов формы III TAED, диспергированных в DES или IL.

[0027] Если TAED нагревают с образующими DES компонентами, продуктом стадии b является твердый TAED (например, кристаллы формы III TAED), диспергированный в DES.

[0028] Температура, до которой смесь нагревают на стадии a), может равняться 155°C или быть более высокой. Температура, до которой смесь нагревают на стадии a) может равняться 190°C или быть более низкой. Температура, до которой смесь нагревают на стадии a) может равняться 175°C или быть более низкой.

[0029] Продукт стадии b) обладает гелеобразной консистенцией, которую можно регулировать путем изменения DES или IL или их смеси. Можно обеспечить затвердевание этого гелеобразного материала с образованием формы III TAED путем добавления добавок, таких как поверхностно-активные вещества, полимеры и компоненты на основе моющих средств. Вязкость продукта стадии b) может находиться в диапазоне высокой вязкости от 1000 сП до 120000 сП.

[0030] TAED можно нагревать с холинхлоридом и мочевиной.

[0031] Отношение количества молей холинхлорида к количеству молей мочевины может находиться в диапазоне от 1:1 до 4:1 (например, примерно 2:1).

[0032] Отношение количества молей TAED к количеству молей DES (или образующих DES компонентов) или IL может находиться в диапазоне от 3:1 до 1:3. Отношение количества молей TAED к количеству молей DES или IL может находиться в диапазоне от 2:1 до 1:2. Отношение количества молей TAED к количеству молей DES или IL может составлять примерно 1:1.

[0033] Если DES содержит холинхлорид и мочевина, отношение количества молей TAED к количеству молей холинхлорида может находиться в диапазоне от 2:1 до 1:2. Отношение количества молей TAED к количеству молей холинхлорида может составлять примерно 1:1.

[0034] TAED может содержаться в количестве, составляющем более 10% в пересчете на сумму масс TAED и ионного компонента. TAED может содержаться в количестве, составляющем более 25% в пересчете на сумму масс TAED и ионного компонента. TAED может содержаться в количестве, составляющем более 50% в пересчете на сумму масс TAED и ионного компонента. TAED может содержаться в количестве, составляющем менее 95% в пересчете на сумму масс TAED и ионного компонента. TAED может содержаться в количестве, составляющем менее 90% в пересчете на сумму масс TAED и ионного компонента. TAED может содержаться в количестве, составляющем менее 80% в пересчете на сумму масс TAED и ионного компонента.

[0035] TAED при нагревании с ионной жидкостью или с растворителем DES при

температуре выше $\geq 150^{\circ}\text{C}$ или $\geq 155^{\circ}\text{C}$ дает прозрачную жидкость, которая при охлаждении обеспечивает перекристаллизацию TAED в форму III.

[0036] Стабильность формы III, диспергированной в DES или IL, является хорошей. Показано, что, если продукт стадии b) обладает вязкостью, равной ≥ 5000 сП, дисперсия физически и химически стабильна в течение 6 месяцев при стабильных условиях, составляющих 40°C 75% RH.

[0037] Таким образом, может быть, что образующие эвтектический растворитель (DES) компоненты, растворители DES (DES) или ионная жидкость (IL) выбраны так, что жидкий компонент продукта стадии b) обладает вязкостью в диапазоне от 5000 сП до 120000 сП.

[0038] Скорость растворения TAED в системе DES или IL можно дополнительно увеличить путем добавления жидких добавок, таких как пропиленгликоль (1,2-пропиленгликоль) или триполифосфат натрия, гидроксид натрия, сульфоновая кислота и т. п. или смесь этих компонентов. Таким образом, стадию нагревания a) можно провести в присутствии пропиленгликоля (1,2-пропиленгликоля) или триполифосфата натрия, гидроксида натрия, сульфоновой кислоты или их смеси.

[0039] Способ может дополнительно включать стадию c): добавление поверхностно-активного вещества к продукту стадии b) для обеспечения затвердевания DES или IL, капсулирования кристаллической формы III TAED.

[0040] Указанное поверхностно-активное вещество может представлять собой твердое поверхностно-активное вещество.

[0041] Подходящие твердые поверхностно-активные вещества включают: крезиловую кислоту, денатонийбензоат, пероксомоносульфат калия (KMPS), гликолевую кислоту, пероксодисульфат натрия (NPS), модифицирующие поверхность полимеры, сульфат натрия, рицинолеат цинка, этилендистеарат гликоля, алкилполипентозиды (APPs), алкилполиглюкозиды (APGs), аминоксиды, амфоацетаты, кокоамид DEA и MEA, кокоаминопропионат, кокоамфодипропионат, кокоиминодипропионат, дидецилдиметилкарбонат/бикарбонат аммония, додецилбензолсульфоновую кислоту (DDBSA), нейтрализованную посредством MEA и TEA DDBSA, этоксилированные жирные амины, фторированные поверхностно-активные вещества, октилиминодипропионат, этоксилаты оксоспиртов, PEG-7 глицерилкокоат, пропоксилат/этоксилаты, силиконовые поверхностно-активные вещества, C_{14-16} олефинсульфонат натрия (AOS), C_{14-17} алкил-втор-сульфонат натрия (SAS), лауретсульфат натрия (SLES), лаурилсульфат натрия (SLS), мочевины.

[0042] Способ третьего объекта может представлять собой способ получения композитной формы первого объекта. Способ третьего объекта может представлять собой способ получения кристаллической формы второго объекта.

[0043] Композитную форму первого объекта можно получить способом третьего объекта. Кристаллическую форму первого объекта можно получить способом третьего объекта.

[0044] Четвертым объектом настоящего изобретения является композиция, содержащая композитную форму TAED первого объекта или кристаллическую форму TAED второго объекта.

[0045] Композиция может представлять собой твердую композицию, например, порошкообразную композицию. Композиция может представлять собой суспензию или пасту, в которой композитная форма TAED содержится в виде твердого вещества.

[0046] Композиция может представлять собой моющую композицию. Композиция может представлять собой отбеливающую композицию.

[0047] Композиция может содержать от 0,1% до 20 мас.% кристаллической формы TAED первого объекта.

[0048] Обычно форму III TAED капсулируют с помощью твердого DES или ионной жидкости.

[0049] Композиция обычно также содержит твердое поверхностно-активное вещество, например, твердое поверхностно-активное вещество, выбранное из группы, включающей крезоловую кислоту, денатонийбензоат, пероксомоносульфат калия (KMPS), гликолевую кислоту, пероксодисульфат натрия (NPS), модифицирующие поверхность полимеры, сульфат натрия, рицинолеат цинка, этилендистеарат гликоля, алкилполипентозиды (APPs), алкилполиглюкозиды (APGs), аминоксиды, амфоацетаты, кокоамид DEA и MEA, кокоаминопропионат, кокоамфодипропионат, кокоиминодипропионат, дидецилдиметилкарбонат/бикарбонат аммония, додецилбензолсульфоновую кислоту (DDBSA), нейтрализованную посредством MEA и TEA DDBSA, этоксилированные жирные амины, фторированные поверхностно-активные вещества, октилиминодипропионат, этоксилаты оксоспиртов, PEG-7 глицерилкокоат, пропоксилат/этоксилаты, силиконовые поверхностно-активные вещества, C₁₄₋₁₆ олефинсульфонат натрия (AOS), C₁₄₋₁₇ алкил-втор-сульфонат натрия (SAS), лауретсульфат натрия (SLES), лаурилсульфат натрия (SLS), мочевины.

[0050] Композиция может содержать один или большее количество дополнительных активаторов отбеливания. Один или большее количество дополнительных активаторов отбеливания можно выбрать из группы, включающей кристаллическую форму I TAED, кристаллическую форму II TAED, триацилэтилендиамин, нонаноилоксибензолсульфонат (NOBS) и додеканоилоксибензолсульфонат (DOBS).

[0051] Композиция может дополнительно содержать отбеливающий агент. Отбеливающий агент может представлять собой перкарбонат металла. Отбеливающий агент может представлять собой перкарбонат щелочного металла, например, перкарбонат натрия или перкарбонат калия. Отбеливающий агент может представлять собой перкарбонат натрия.

[0052] Композиция может дополнительно содержать по меньшей мере одно из следующих: поверхностно-активное вещество или смачивающий агент. Композиция может дополнительно содержать по меньшей мере одну из добавок, выбранную из

группы, состоящей из следующих: модификатор pH, хелатный агент, стабилизирующий агент, разбавитель, агент, придающий скользкость, связующий агент, шипучий агент, разрыхляющий агент и образующий покрытие агент.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

[0053] Варианты осуществления, предлагаемые в настоящем изобретении, дополнительно описаны ниже в настоящем изобретении со ссылкой на прилагаемые чертежи, на которых представлено следующее:

На фиг. 1 приведена рентгенограмма PXRD для форм TAED I и II (взята из WO2017068348A1).

На фиг. 2 приведена рентгенограмма PXRD формы TAED III.

На фиг. 3: приведена зависимость для скорости растворения в воде композита TAED, предлагаемого в настоящем изобретении, и формы TAED I

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0054] В данной области техники известно, что можно получить рентгенограмму XRPD, которая характеризуется одной или большим количеством ошибок измерений в зависимости от условий измерения (таких как оборудование, приготовление образца или используемый прибор). В частности, обычно известно, что интенсивности на порошковых рентгенограммах могут колебаться в зависимости от условий измерения или приготовления образца. Например, специалисты в области порошковой рентгенографии должны понимать, что относительные интенсивности пиков могут меняться в зависимости от ориентации исследуемого образца и от типа и настроек используемого прибора. Специалист в данной области техники также должен понимать, что на положение отражений может влиять точная высота, на которой находится образец в дифрактометре, и калибровка нуля дифрактометра. Плоскостность поверхности образца также может оказывать небольшое влияние. Следовательно, специалист в данной области техники должен понимать, что рентгенографические данные, приведенные в настоящем изобретении, не следует считать абсолютными и любая кристаллическая форма, которая дает рентгенограмму, в основном совпадающую с раскрытыми в настоящем изобретении, входит в объем настоящего изобретения (информацию см. в Jenkins, R & Snyder, R.L. "Introduction to X-Ray Powder Diffractometry" John Wiley & Sons, 1996)".

Глубокие эвтектические растворители

[0055] Глубокие эвтектические растворители являются системами, образованными из эвтектической смеси кислот Льюиса и Бренстеда и оснований, которые могут содержать множество анионных и/или катионных частиц. Они классифицируются, как типы ионных растворителей, обладающие особыми свойствами. Они включают одно или большее количество соединений в форме смеси с образованием эвтектики с температурой плавления, намного более низкой, чем у любого из отдельных компонентов. Одно из наиболее значительных глубоких эвтектических явлений наблюдается для смеси холинхлорида и мочевины в молярном отношении 1:2. Полученная смесь обладает температурой плавления, равной 12°C (намного более низкой, чем температура плавления

холинхлорида, 302°C, и мочевины, 133°C), что делает ее жидкой при комнатной температуре.

[0056] Эвтектические растворители первого поколения основаны на смесях четвертичных аммониевых солей с донорами водородной связи, такими как амины и карбоновые кислоты. Имеется четыре типа эвтектических растворителей:

Тип I: Четвертичная аммониевая соль+хлорид металла

Тип II: Четвертичная аммониевая соль+гидрат хлорида металла

Тип III: Четвертичная аммониевая соль+донор водородной связи

Тип IV: Гидрат хлорида металла+донор водородной связи

[0057] Эвтектический растворитель дополнительно включает: взаимодействие аммониевого соединения со вторым соединением, выбранным из группы, состоящей из следующих: амины, амиды, карбоновые кислоты, спирты, галогениды металлов и их комбинации.

[0058] Глубокие эвтектические растворители или раствор (DES) образуется путем образования комплекса соединения аммония, например, N-(2-гидроксиэтил)триметилхлорида аммония (холинхлорида), с донором водородной связи (HBD), таким как карбоновые кислоты, амины, амиды и спирты. Эти жидкости обладают физическими характеристиками и характеристиками растворителей, которые аналогичны характеристикам ионных жидкостей, образовавшихся из отдельных ионов, и легко получаются путем простого смешивания обычных товарных химикатов, таких как холинхлорид и карбоновые кислоты или амиды

[0059] Другие примеры включают: холинхлорид: молочная кислота DES и пролин: молочная кислота DES, холинхлорид: лимонная кислота и диметилмочевина: лимонная кислота, пропиленгликоль: лимонная кислота DES.

[0060] Ионный компонент может представлять собой DES, выбранный из группы, включающей холинхлорид: молочная кислота DES; и пролин: молочная кислота DES; холинхлорид: лимонная кислота DES и пропиленгликоль: лимонная кислота DES. Ионный компонент может представлять собой пропиленгликоль: лимонная кислота DES.

Ионные жидкости

[0061] Иллюстративные ионные жидкости включают описанные в WO2006050307, US20190085273 и WO2017156141.

[0062] Иллюстративные ионные жидкости включают:

соли имидазолия, такие как 1-бутил-3-метилимидазолийгексафторфосфат, обычно обозначаемый, как [bmim]. Другие хорошо известные ионные жидкости включают 1-этил-3-метилимидазолийхлорид - хлорид алюминия(III), который обычно обозначают, как [emim] Cl-AlCl₃; и н-бутилпиридинийхлорид - хлорид алюминия(III), который обычно обозначают, как [Nbury] Cl-AlCl₃.

Другой иллюстративной ионной жидкостью является диизопропаноламин (DIPA).

[0063] Неограничивающие примеры анионов и катионов, подходящих для использования в ионных жидкостях в настоящем изобретении, описаны ниже.

Анионы

[0064] Анионы, подходящие для использования в ионных жидкостях в настоящем изобретении включают, но не ограничиваются только ими, следующие вещества:

[0065] (1) Алкилсульфаты (AS), алкоксисульфаты и алкилалкоксисульфаты; неограничивающие примеры алкоксисульфата включают сульфированные производные имеющихся в продаже алкоксильных сополимеров, такие как Pluronic® (фирмы BASF);

[0066] (2) Моно- и диэфиры сульфосукцинатов: неограничивающие примеры включают насыщенные и ненасыщенные C₁₂₋₁₈ сложные моноэфиры сульфосукцинатов, такие как лаурилсульфосукцинат, выпускающийся под названием Mackanate LO- 100® (фирмы The McIntyre Group); насыщенные и ненасыщенные C₆ - C₁₂ сложные диэфиры сульфосукцинатов, такие как диоктиловый эфир сульфосукцината, выпускающийся под названием Aerosol OT® (фирмы Cytec Industries, Inc.);

[0067] (3) Метилловые эфиры сульфонатов (MES);

[0068] (4) Алкиларилсульфонаты, неограничивающие примеры включают тозилат, алкиларилсульфонаты, содержащие линейные или разветвленные, насыщенные или ненасыщенные C₈-C₁₄ алкилы; алкилбензолсульфонаты (LAS), такие как C₁₁-C₁₂ алкилбензолсульфонаты;

[0069] (5) Алкилглицериновые простые эфиры сульфонатов, содержащие от 8 до 22 атомов углерода в алкильном фрагменте;

[0070] (6) Производные дифенилового эфира (бисфенила): Неограничивающие примеры включают триклозан (2,4,4'-трихлор-2'-гидроксидифениловый эфир) и диклозан (4,4'-дихлор-2-гидроксидифениловый эфир), оба выпускаются под названием Irgasan® фирмой Ciba Specialty Chemicals;

[0071] (7) Линейные или циклические карбоксилаты: неограничивающие примеры включают цитрат, лактат, тартрат, сукцинат, алкиленсукцинат, малеат, глюконат, формиат, циннамат, бензоат, ацетат, салицилат, фталат, аспартат, адипат, ацетилсалицилат, 3 -метилсалицилат, 4-гидроксиизофталат, дигидроксифумарат, 1,2,4-бензолтрикарбоксилат, пентаноат и их смеси;

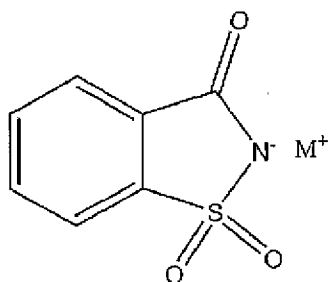
[0072] (8) Обладающие цепью средней длины разветвленные алкилсульфаты (HSAS), обладающие цепью средней длины разветвленные алкиларилсульфонаты (MLAS) и обладающие цепью средней длины разветвленные алкилполиоксиполисульфаты; неограничивающие примеры MLAS раскрыты в US 6596680; US 6593285; и US 6202303;

[0073] (9) Саркозинаты; неограничивающие примеры включают лауроилсаркозинат аммония, выпускающийся под названием Hamposyl AL-30® фирмой Dow Chemicals, и олеилсаркозинат натрия, выпускающийся под названием Hamposyl O® фирмой Dow Chemical;

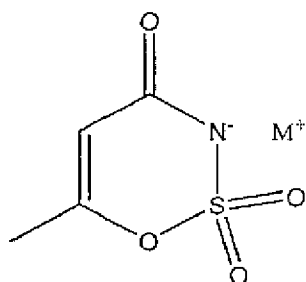
[0074] (10) Сульфированные и сульфонируемые масла и жирные кислоты, линейные или разветвленные, такие как сульфаты или сульфонаты, образованные из калиевого мыла кокосового масла, выпускающиеся под названием Norfox 1101® фирмой Norman, Fox & Co., и олеат калия фирмы Chemron Corp.;

[0075] (11) Сульфонаты эфиров жирных кислот;

[0076] (12) Образованные из подсластителя анионы: сахаринат и ацесульфамат;



сахаринат

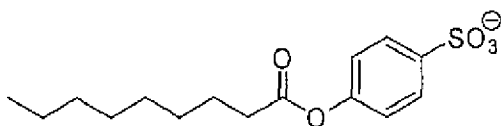


ацесульфамат

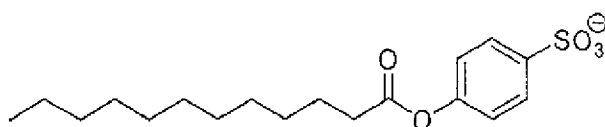
где M^+ означает катион, выбранный из числа катионов ионных жидкостей, описанных ниже;

[0077] (13) Этоксилированные сульфаты амидов; триполифосфат натрия (STPP); дигидрофосфат; фторалкилсульфонат; бис-(алкилсульфонил)амин; бис-(фторалкилсульфонил)амид; (фторалкилсульфонил)(фторалкилкарбонил)амид; бис(арилсульфонил)амид; карбонат; тетрафторборат (BF_4^-); гексафторфосфат (PF_6^-);

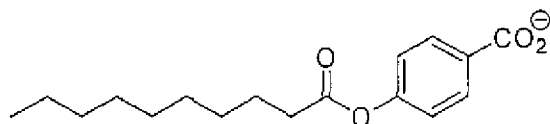
[0078] (14) Анионные активаторы отбеливания, неограничивающие примеры включают такие как:



4-нонаноилоксибензолсульфонат



4-додеканоилоксибензолсульфонат



4-деканоиоксибензот, раскрытые в US 5891838; US 6448430; US 5891838; US 6159919; US 6448430; US 5843879; US 6548467.

Катионы

[0079] Катионы, подходящие для использования в ионных жидкостях в настоящем изобретении, включают, но не ограничиваются только ими, следующие вещества:

[0080] (a) Катионы (т. е. в протонированной катионной форме) аминоксидов, фосфиноксидов или сульфоксидов;

(b) Бетаины; неограничивающие примеры бетаинов включают

додецилдиметилбетаин, ацетилдиметилбетаин, додециламидопропилдиметилбетаин, тетрадецилдиметилбетаин, тетрадециламидопропилдиметилбетаин, додецилдиметиламмонийгексаноат; и амидоалкилбетаины, которые раскрыты в патентах U.S. №№ 3950417; 4137191; и 4375421; и патенте Великобритании № 2103236; в другом варианте осуществления катион может представлять собой сульфобетаин, который раскрыт в патенте US 4687602;

(c) Сложные диэфирные четвертичные аммониевые (DEQA) катионы например, катионы DEQA, рассмотренные в US 6004922; (d) алкиленчетвертичные аммониевые катионы, например, диалкилендиметиламмониевые катионы, такие как диолеилдиметиламмоний, выпускающийся фирмой Witco Corporation под торговым названием Adogen® 472; или моноалкенилтриметиламмоний, такой как моноолеилтриметиламмоний, моноканолатриметиламмоний и соятриметиламмоний;

(e) Четвертичные аммониевые катионы жирных диамидов, например, четвертичные аммониевые производные жирных диамидов, имеющиеся в продаже у фирмы Witco под торговым названием Varisoft®;

(f) C₈₋₂₂-Четвертичные поверхностно-активные вещества, такие как изостеарилэтилимидоний, выпускающиеся в форме их этосульфатов под названием Schercoquat IIS® фирмой Scher Chemicals, Inc., кватерний-52, выпускающиеся под названием Dehyquart SP® фирмой Cognis Corporation, и дикокодиметиламмоний, выпускающийся в форме его хлорида под названием Arquad 2C-75® фирмой Akzo Nobel Surface Chemistry LLC;

[0081] (g) Катионные сложные эфиры, такие как рассмотренные в US 4228042, US 4239660, US 4260529 и US 6022844;

[0082] (h) 4,5-Дихлор-2-н-октил-3-изотиазолон, выпускающийся под названием Kathon® фирмой Rohm and Haas;

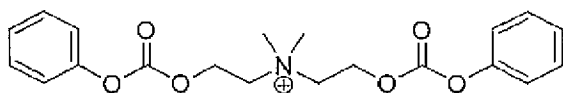
[0083] (i) Четвертичные производные аминополиоксиалкилена (холин и производные холина);

[0084] (j) Алкилоксиалкиленовые катионы;

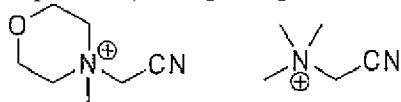
[0085] (k) Алкоксилатные четвертичные аммонии (AQA), рассмотренные в US 6136769;

[0086] (l) Замещенный и незамещенный пирролидиний, имидазолий, бензимидазолий, пиразолий, бензпиразолий, тиазолий, бензтиазолий, оксазолий, бензоксазолий, изоксазолий, изотиазолий, имидазолидений, гуанидиний, индазолий, хинуклидиний, триазиний, изохинуклидиний, пиперидиний, морфолиний, пиридазиний, пиразиний, триазиний, азепиний, диазепиний, пиридиний, пиперидоний, пиримидиний, тиофений; фосфоний;

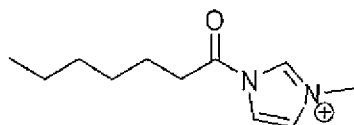
[0087] (m) Катионные активаторы отбеливания, содержащие четвертичный аммониевый фрагмент, включая, но не ограничиваясь только ими,



N, N-диметил-2-[(феноксикарбонил)окси]-N-[2-[(феноксикарбонил)окси]этил]этанаминий



4-(цианометил)-4-метилморфолиний; 1-циано-N, N,N-триметилметанаминий



1-метил-3-(1-оксогептил)-1H-имидазолий

эти и другие катионные активаторы отбеливания, подходящие для использования в настоящем изобретении в виде катионов ионных жидкостей, раскрыты в US 5599781, US 5686015, US 5686015, WO 95/29160, US 5599781, US 5534179, EP 1253190 A1, US 6183665, US 5106528, US5281361 и Bulletin de la Societe Chimique de France (1973), (3)(Pt. 2), 1021-7;

[0088] (n) Катионные противомикробные средства, такие как цетилпиридиний, хлоргексидин и домифен.

[0089] (o) Алкилированные катионы кофеина.

[0090] Настоящее изобретение также можно описать с помощью следующих пронумерованных параграфов:

1. Кристаллическая форма TAED (форма III), указанная кристаллическая форма отличается тем, что указанная форма обладает рентгенограммой XRPD, обладающей только двумя пиками при 2θ $9,1746 \pm 0,2$ и $18,1788 \pm 0,2$, когда кристаллическая форма диспергирована в растворителе DES (DES), ионной жидкости (IL), и где XRPD получают с использованием излучения Cu при отношении $K_{\alpha 2}/K_{\alpha 1}$, равном 0,5.

2. Кристаллическая форма по параграфу 1, где указанная кристаллическая форма обладает рентгенограммой XRPD, в основном такой, как приведенная на фиг. 2.

3. Способ получения кристаллической формы TAED (формы III), способ включает:

а) нагревание TAED с образующими глубокий эвтектический растворитель (DES) компонентами, растворителем DES (DES), ионной жидкостью (IL) или их смесью до температуры $\geq 150^\circ\text{C}$; и

б) предоставление смеси возможности охладиться с образованием кристаллов формы III TAED, диспергированных в DES или IL.

4. Способ по параграфу 3, где образующие эвтектический растворитель (DES) компоненты, растворители DES (DES) или ионную жидкость (IL) выбирают так, чтобы продукт стадии б) обладал вязкостью в диапазоне от 5000 сП до 120000 сП.

5. Способ по параграфу 3, где можно обеспечить растворимость TAED в присутствии перкарбоната натрия (равную более 4 г TAED в 100 мл воды) с образованием высококонцентрированной надуксусной кислоты.

6. Способ по параграфу 3, где образующие эвтектический растворитель (DES) компоненты, растворители DES (DES) или ионную жидкость (IL) используют для нагревания, плавления и перекристаллизации TAED, при превращении которого из формы III в форму I скорость его растворения в воде не меняется в течение некоторого периода времени (растворимость в воде не меняется).

7. Способ по параграфу 3 или параграфу 4, где стадию нагревания а) можно провести в присутствии пропиленгликоля (1,2-пропиленгликоля) или триполифосфата натрия, гидроксида натрия, сульфоновой кислоты или их смеси.

8. Способ по любому из параграфов 3-5, где способ включает стадию с): добавление твердого поверхностно-активного вещества к продукту стадии б) для обеспечения затвердевания DES или IL и получения кристаллической формы III TAED, капсулированной с помощью DES или IL.

9. Способ по параграфу 6, где поверхностно-активное вещество выбрано из группы, включающей: крезиловую кислоту, денатонийбензоат, пероксомоносульфат калия (KMPS), гликолевую кислоту, пероксодисульфат натрия (NPS), модифицирующие поверхность полимеры, сульфат натрия, рицинолеат цинка, этилендистеарат гликоля, алкилполипентозиды (APPs), алкилполиглюкозиды (APGs), аминоксиды, амфоацетаты, кокоамид DEA и MEA, кокоаминопропионат, кокоамфодипропионат, кокоиминодипропионат, дидецилдиметилкарбонат/бикарбонат аммония, додецилбензолсульфоновую кислоту (DDBSA), нейтрализованную посредством MEA и TEA DDBSA, этоксилированные жирные амины, фторированные поверхностно-активные вещества, октилиминодипропионат, этоксилаты оксоспиртов, PEG-7 глицерилкокоат, пропоксилат/этоксилаты, силиконовые поверхностно-активные вещества, C₁₄₋₁₆ олефинсульфонат натрия (AOS), C₁₄₋₁₇ алкил-втор-сульфонат натрия (SAS), лауретсульфат натрия (SLES), лаурилсульфат натрия (SLS), мочевины и их смеси.

10. Кристаллическая форма TAED (форма III), указанная кристаллическая форма отличается тем, что она получаемая способом по любому из параграфов 3-7.

11. Композиция, содержащая кристаллическую форму TAED по любому из параграфов 1, 2 и 8.

12. Композиция по параграфу 9, где композиция является твердой композицией.

13. Композиция по параграфу 9 или параграфу 10, где форма III TAED капсулирована с помощью твердого DES или ионной жидкости.

14. Композиция по любому из параграфов 9-11, где композиция содержит от 0,1% до 20% или от 0,1 до 50% или более 75 мас.% кристаллической формы I TAED по любому из параграфов 1, 2 и 8.

15. Композиция по любому из параграфов 9-12, где композиция дополнительно содержит твердое поверхностно-активное вещество.

16. Композиция по параграфу 13, где поверхностно-активное вещество выбрано из группы, включающей: крезильную кислоту, денатонийбензоат, пероксомоносульфат калия (KMPS), гликолевую кислоту, пероксодисульфат натрия (NPS), модифицирующие поверхность полимеры, сульфат натрия, рицинолеат цинка, этилендистеарат гликоля, алкилполипентозиды (APPs), алкилполиглюкозиды (APGs), аминоксиды, амфоацетаты, кокоамид DEA и MEA, кокоаминопропионат, кокоамфодипропионат, кокоиминодипропионат, дидецилдиметилкарбонат/бикарбонат аммония, додецилбензолсульфоновую кислоту (DDBSA), нейтрализованную посредством MEA и TEA DDBSA, этоксилированные жирные амины, фторированные поверхностно-активные вещества, октилиминодипропионат, этоксилаты оксоспиртов, PEG-7 глицерилкокоат, пропоксилат/этоксилаты, силиконовые поверхностно-активные вещества, C₁₄₋₁₆ олефинсульфонат натрия (AOS), C₁₄₋₁₇ алкил-втор-сульфонат натрия (SAS), лауретсульфат натрия (SLES), лаурилсульфат натрия (SLS), мочевины и их смеси.

17. Композиция по любому из параграфов 9-14, где композиция дополнительно содержит отбеливающий агент.

18. Композиция по любому из параграфов 9-15, где композиция дополнительно содержит по меньшей мере одно из следующих: поверхностно-активное вещество или смачивающий агент.

19. Композиция по любому из параграфов 9-16, где композиция дополнительно содержит по меньшей мере одну из добавок, выбранную из группы, состоящей из следующих: модификатор pH, хелатный агент, стабилизирующий агент, разбавитель, агент, придающий скользкость, связующий агент, шипучий агент, разрыхляющий агент и образующий покрытие агент.

[0091] В настоящем описании и формуле изобретения термины "включает" и "содержит" и их варианты означают "включая, но не ограничиваясь только ими" и они не предназначены для исключения (и не исключают) другие фрагменты, добавки, компоненты, целые числа или стадии. В настоящем описании и формуле изобретения термины в единственном числе включают термины во множественном числе, если из контекста не следует иное.

[0092] Признаки, целые числа, характеристики, соединения, химические фрагменты или группы, описанные в связи с конкретным объектом, вариантом осуществления или примером в настоящем изобретении применимы к любому другому объекту, варианту осуществления или примеру, описанному в настоящем изобретении, если они не являются не совместимыми с ним. Все признаки, раскрытые в настоящем описании (включая любую прилагаемую формулу изобретения, реферат и чертежи), и/или все стадии любого раскрытого таким образом способа или процедуры можно объединить в любой комбинации, исключая комбинации, в которых по меньшей мере часть таких признаков и/или стадий являются взаимно исключающими. Настоящее изобретение не ограничивается частностями любых предыдущих вариантов осуществления. Настоящее изобретение распространяется на любой новый признак или любую новую комбинацию

признаков, раскрытых в настоящем описании (включая любую прилагаемую формулу изобретения, реферат и чертежи), или на любую новую стадию или любую новую комбинацию стадий любого раскрытого таким образом способа или процедуры.

[0093] Внимание читателя направлено на все публикации и документы, которые заявлены одновременно с настоящим описанием или до него в связи с настоящим описанием и которые открыты для общественности вместе с настоящим описанием, и содержания всех таких публикаций и документов включены в настоящее изобретение в качестве ссылки.

ПРИМЕРЫ

Общие методики

[0094] Методика I:

- В стеклянный стакан точно отвешивают ионную жидкость или образующие DES компоненты в некотором молярном отношении (например, пропиленгликоль и лимонная кислота в молярном отношении 1:2 или 1:1)

- Смесь нагревают до температуры выше 150°C до образования прозрачной жидкости

- К ней добавляют TAED и смесь перемешивают до образования прозрачной жидкости

- Когда образуется прозрачная жидкость, нагревание прекращают

- Конечной смеси дают охладиться. TAED обычно перекристаллизуется с образованием полиморфной формы III.

- PXRD смеси, полученной после полого охлаждения смеси подтверждает образование полиморфной формы III TAED

[0095] Методика II:

- Точно отвешивают ионную жидкость или образующие DES компоненты (например, систему пропиленгликоль: лимонная кислота в молярном отношении 1:2 и 1:1) и к ней осторожно добавляют необходимое количество TAED

- Эти компоненты тщательно перемешивают

- Эту смесь при перемешивании нагревают до температуры выше 150°C

- После образования прозрачной жидкости нагревание прекращают и смеси дают охладиться

- Получают PXRD охлажденной смеси для подтверждения образования полиморфной формы III TAED

Пример 1 - Методика выделения (S)-эпимера в форме III

- По методике II используют 1 г TAED и образующие DES компоненты в эквимольном отношении (например, систему пропиленгликоль: лимонная кислота 1:2, используют 0,76 г пропиленгликоля и 3,84 г лимонной кислоты)

- Все указанные выше ингредиенты перемешивают и нагревают в стакане при температуре выше 150°C (155°C или 160°C) до получения гомогенного жидкого конечного продукта

- Конечный продукт следует охладить

Пример 2 - Порошковая рентгенография (XRPD)

Вязкий образец кристаллической формы III TAED, суспендированный в DES примера 1 (содержание TAED равно 20% в пересчете на полную массу композита. DES представляет собой систему пропиленгликоль:лимонная кислота в молярном отношении 1:1) распределяют по держателю образца. Рентгенограммы PXRD исследуют на приборе с длиной волны рентгеновского излучения 1,54 Å и с источником 40 кВ Cu (Kα) с эмиссией нити накала 40 мА. Все образцы сканируют в диапазоне от 5 до 35° (2θ) с шагом 0,01° длительностью 1 с. Углы щели рассеяния и приемной щели равны 0,2° и 1°.

Полученный спектр приведен на фиг. 2. Наблюдаются следующие пики:

№	Положение [°2-тета]	Межплоскостное расстояние [Å]	Относительная интенсивность [%]
1	9,1746	9,63	46,97
2	18,1788	4,87	100

2-тета=°2θ. Обычно для положений пиков XRPD погрешность равна ± 0,2° 2θ.

[0096] Авторы настоящего изобретения также установили, что кристаллическая форма III TAED образуется, когда процедуру примера 1 повторяют с использованием DES холинхлорид: молочная кислота; DES пролин: молочная кислота; и DES холинхлорид: лимонная кислота. Авторы настоящего изобретения также установили, что кристаллическая форма III TAED образуется, когда процедуру примера 1 повторяют с использованием диизопропаноламиновой ионной жидкости.

Пример 3: Процедура проверки и смешиваемость с водой при 20°C

TAED при добавлении к воде в присутствии перкарбоната натрия дает надуксусную кислоту, скорость образования надуксусной кислоты сопоставляли с полученной с использованием формы III TAED в композите DES, предлагаемом в настоящем изобретении (содержание TAED равно 20% в пересчете на полную массу композита. DES представляет собой систему пропиленгликоль:лимонная кислота в молярном отношении 1:1) и имеющейся в продаже формы I TAED.

Описание эксперимента:

Эксперимент проводили для проверки и исследования смешиваемости с водой TAED в присутствии перкарбоната натрия. К 1 г TAED и 2,5 г перкарбоната натрия добавляли 1 л воды и перемешивали при 500 об/мин с помощью верхнеприводного смесителя. При эксперименте количество воды, используемое в этом исследовании, равно 1 л. Рассчитывали массу оставшегося материала через 5 мин. Результаты показывают, что происходит полное смешивание формы III на основе DES или образуется прозрачный раствор в отличие от имеющегося в продаже TAED. Результаты приведены в таблице ниже.

Таблица 2

Вещество	Время (5 мин)
----------	---------------

TAED (имеющийся в продаже)	600±10 мг (непрозрачный мутный раствор)
Композит TAED, предлагаемый в настоящем изобретении	0 мг (прозрачный раствор)

Приведенные выше результаты показывают, насколько быстро форма III TAED в DES/ионная жидкость переходит в воду в присутствии перкарбоната натрия с образованием надуксусной кислоты.

Аналогичные исследования проводили с меньшим количеством воды - 100 мл, 250 мл, 500 мл, все исследования давали результаты, аналогичные полученным выше, количество, оставшееся через 5 мин равнялось менее 5-10 мг в случае системы TAED DES и имеющийся в продаже TAED оставался в количестве, равном 800 мг, при исследовании в 100 мл, тогда как при исследовании в 250 мл раствор системы TAED DES был прозрачным и аналогичным образом в исследованиях в 500 мл имеющийся в продаже TAED оставался в количестве, равном 750 мг и 690 мг соответственно.

Аналогичные исследования проводили при увеличении количества TAED до 5 г в 1 л воды, результаты приведены в таблице ниже.

Таблица 3

Вещество	Вещество (5 мин)
TAED (имеющийся в продаже)	4100±10 мг (непрозрачный мутный раствор)
Композит TAED, предлагаемый в настоящем изобретении	0±5 мг (прозрачный раствор)

Одно исследование проводили таким образом, что максимальное количество системы TAED DES (количество TAED равнялось 4 г в системе TAED DES) в меньшем количестве воды, т. е. в 100 мл, после 5 мин перемешивания раствора начинало превращаться в гель и после продолжения перемешивания почти весь раствор становится прозрачным (количество материала, оставшегося после фильтрования конечного раствора, равнялось менее 100 мг), что указывает на хорошую растворимость системы TAED DES в воде и что можно получить наибольшее количество надуксусной кислоты с использованием системы TAED DES без нагревания и в воде при комнатной температуре.

[0097] Авторы настоящего изобретения также установили, что аналогичные результаты получают в случае композитов, содержащих DES холинхлорид: молочная кислота; DES пролин: молочная кислота; и DES холинхлорид: лимонная кислота; и диизопропаноламиновою ионную жидкость.

Пример 4

TAED при добавлении к воде в присутствии перкарбоната натрия дает надуксусную кислоту, скорость образования надуксусной кислоты сопоставляли с полученной с использованием композита TAED, предлагаемого в настоящем изобретении, формы III TAED в композите DES, предлагаемом в настоящем изобретении (содержание

TAED равно 20% в пересчете на полную массу композита. DES представляет собой систему пропиленгликоль:лимонная кислота в молярном отношении 1:1) и имеющегося в продаже TAED.

Описание эксперимента:

Часть I:

Эксперименты проводили для проверки и исследования смешиваемости с водой композита TAED, предлагаемого в настоящем изобретении, в присутствии перкарбоната натрия. В этом исследовании использовали отношение TAED: перкарбонат натрия, составляющее 1:2,5 мас./мас.. Отвешенное количество TAED (1 г имеющегося в продаже образца и эквивалентное молярное количество композита TAED, предлагаемого в настоящем изобретении, т. е. 5 г) с перкарбонатом натрия добавляли к 100 мл воды и перемешивали при 500 об/мин с помощью верхнеприводного смесителя. Эти 100 мл раствора использовали без обработки или дополнительно разбавляли с помощью 900 мл воды и получали 1 л образца. Рассчитывали массу оставшегося через 5 мин материала. Образцы исследовали после остановки перемешивания (T=0) и через 6 месяцев ("T=6 месяцев"; образцы держали при 40°C и 75% относительной влажности). Результаты показывают, что форма III TAED полностью смешивается или образует прозрачный раствор в отличие от имеющегося в продаже TAED (см. таблицу ниже).

Таблица 4

Эксперимент I (100 мл)	Время перемешивания			
	1 мин		4 мин	
	T=0	T=6 месяцев	T=0	T=6 месяцев
Нерастворившийся TAED (имеющийся в продаже)	150 мг (непрозрачный раствор)	150 мг (непрозрачный раствор)	100 мг (непрозрачный раствор)	100 мг (непрозрачный раствор)
Нерастворившийся композит TAED, предлагаемый в настоящем изобретении	5 мг (прозрачный раствор)	6 мг (прозрачный раствор)	0 мг (прозрачный раствор)	0 мг (прозрачный раствор)
	Время			
	1 мин		4 мин	
	T=0	T=6 месяцев	T=0	T=6 месяцев
Нерастворившийся TAED (имеющийся в продаже)	90 мг (непрозрачный раствор)	90 мг (непрозрачный раствор)	60 мг (непрозрачный раствор)	60 мг (непрозрачный раствор)
Нерастворившийся	1 мг	1,5 мг	0 мг	0 мг

композит предлагаемый настоящем изобретении	TAED, в	(прозрачный раствор)	(прозрачный раствор)	(прозрачный раствор)	(прозрачный раствор)
--	------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------

Приведенные выше результаты показывают, что композит TAED, предлагаемый в настоящем изобретении, растворяется в воде в присутствии перкарбоната натрия в значительно большей степени, чем имеющийся в продаже TAED.

Часть II:

Проводили аналогичные исследования, при которых количество TAED увеличивали до 3 г (3 г имеющегося в продаже образца и эквимольное количество композита TAED, предлагаемого в настоящем изобретении, т. е. 15 г) в 100 мл воды. Результаты приведены в таблице ниже

Таблица 5

Эксперимент I (100 мл)	Время перемешивания			
	1 мин		4 мин	
	T=0	T=6 месяцев	T=0	T=6 месяцев
TAED (имеющийся в продаже)	2 г (непрозрач ный раствор)	2 г (непрозрач ный раствор)	1,8 г (непрозрач ный раствор)	1,8 г (непрозрач ный раствор)
Нерастворившийся композит TAED, предлагаемый в настоящем изобретении	150 мг (почти прозрачный раствор)	140 мг (почти прозрачный раствор)	100 мг (почти прозрачный раствор)	85 мг (почти прозрачный раствор)
Эксперимент II (100 мл)	Время перемешивания			
	1 мин		4 мин	
	T=0	T=6 месяцев	T=0	T=6 месяцев
TAED (имеющийся в продаже)	1,8 г (непрозрач ный раствор)	1,8 г (непрозрач ный раствор)	1,2 г (непрозрач ный раствор)	1,2 г (непрозрач ный раствор)
Нерастворившийся композит TAED, предлагаемый в настоящем изобретении	90 мг (видимо прозрачный раствор)	80 мг (видимо прозрачный раствор)	25 мг (почти прозрачный раствор)	23 мг (почти прозрачный раствор)

Приведенные выше результаты показывают, что композит TAED, предлагаемый в

настоящем изобретении, растворяется в воде в присутствии перкарбоната натрия в значительно большей степени, чем имеющийся в продаже TAED.

Пример 5 - Исследование скорости растворения

Скорость растворения композита формы III TAED в DES, предлагаемого в настоящем изобретении (содержание TAED равнялось 20% в пересчете на полную массу композита. DES представляет собой систему пропиленгликоль:лимонная кислота в молярном отношении 1:1) в воде (500 мл) сопоставляли со скоростью растворения имеющегося в продаже тетраацетилэтилендиамина (форма I) при 20°C с использованием аппарата USP II для изучения растворения. Использовали 1 г имеющегося в продаже образца и эквимольное количество композита TAED, предлагаемого в настоящем изобретении, т. е. 5 г. Порошок примеров 1 и 2 подавали с диска при 50 об/мин и образцы отбирали с интервалами 5, 10, 15, 20 и 25 мин. Количество растворенного тетраацетилэтилендиамина определяли с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии. Результаты приведены на фиг. 3.

На фиг. 3 ясно показано, что скорость растворения композита TAED, предлагаемого в настоящем изобретении, более, чем в 30 раз больше, чем у имеющегося в продаже TAED. Это, в свою очередь, влияет на скорость образования надуксусной кислоты. Это ясно показывает, что композит TAED, предлагаемый в настоящем изобретении, образует надуксусную кислоту с большей скоростью и что можно получить более концентрированный раствор надуксусной кислоты при 20°C.

Пример 6 - Выделение надуксусной кислоты

Пять разных образцов TAED в лимонной кислоте и пропиленгликоле (в молярном отношении 1:1) готовили для изучения того, оказывает ли какое-либо влияние отношение содержаний TAED к DES на скорость выделения надуксусной кислоты при комнатной температуре (при 20°C)

Образец 1 (жидкий), концентрация TAED: 20-25% мас./мас. в пересчете на композитную форму

Образец 2 (жидкий), концентрация TAED: 45-50% мас./мас. в пересчете на композитную форму

Образец 3 (полужидкий), концентрация TAED: 60-65% мас./мас. в пересчете на композитную форму

Образец 4 (твердый порошок; также содержит поверхностно-активное вещество типа лаурилсульфата натрия), концентрация TAED: 70-75% мас./мас. в пересчете на DES. Отношение содержания комбинации TAED/DES к содержанию поверхностно-активного вещества находилось в диапазоне от 4:1 до 6:1

Анализ

Образцы смешивали в воде с перкарбонатом натрия (1:1,25). Образцы анализировали путем титрования 0,1 М раствором перманганата калия и 0,01 М раствором тиосульфата натрия. Образцы растворяли в 0,5 М серной кислоте. После растворения добавляли перманганат калия до изменения цвета. Во время добавления проводили

мониторинг pH и температуры образца, чтобы обнаружить изменение этих параметров при титровании. После изменения цвета добавляли йодид калия. С использованием раствора крахмала в качестве индикатора образец дополнительно титровали тиосульфатом натрия до изменения цвета. Во время титрования также проводили мониторинг pH и температуры образца.

Количества пероксида водорода определяли в обоих образцах путем титрования перманганатом калия. Образец 4 содержит 203947 част./млн пероксида водорода и образец 3 содержит 141209 част./млн пероксида водорода. Оба образца анализировали дважды. Образец 1 содержит 9380 част./млн пероксида водорода. Образец 2010013597 содержит 155462 част./млн пероксида водорода. Определение надуксусной кислоты: титрование тиосульфатом натрия. При проведении титрования тиосульфатом натрия, количество надуксусной кислоты в образцах определяли дважды. Результаты показывают, что образец 4 содержит 7599 част./млн надуксусной кислоты. Образец 3 содержит 3178 част./млн надуксусной кислоты. Образец 1 содержит 1387 част./млн надуксусной кислоты. Образец 2 содержит 2452 част./млн надуксусной кислоты.

Это показывает, что при 20°C композиты, предлагаемые в настоящем изобретении, приводят к образованию очень больших количеств пероксида водорода и/или надуксусной кислоты при воздействии на перкарбонат, даже если используется очень большое количество TAED по сравнению с количеством DES. Растворимость остается высокой даже для твердого образца 4.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композитная форма тетраацетилэтилендиамина (TAED), указанная композитная форма содержит TAED и ионный компонент, где указанный ионный компонент выбран из группы, включающей глубокий эвтектический растворитель (DES), ионную жидкость (IL) или их смесь.

2. Композитная форма по п. 1, где TAED находится в кристаллической форме (форме III), указанная кристаллическая форма отличается тем, что указанная форма обладает рентгенограммой XRPD, обладающей только двумя пиками при $2\theta\ 9,1746 \pm 0,2$ и $18,1788 \pm 0,2$, когда кристаллическая форма диспергирована в ионном компоненте, и где XRPD получают с использованием излучения Cu при отношении $K_{\alpha 2}/K_{\alpha 1}$, равном 0,5.

3. Композитная форма по п. 2, где указанная кристаллическая форма обладает рентгенограммой XRPD, в основном такой, как приведенная на фиг. 2.

4. Композитная форма по п. 1 или п. 2, где композитная форма является гелем, в котором TAED является твердым компонентом, и ионный компонент является жидким компонентом.

5. Композитная форма по п. 1 или п. 2, где композитная форма является твердой.

6. Композитная форма по п. 5 где твердая композитная форма дополнительно содержит твердое поверхностно-активное вещество.

7. Композиция по п. 6, где поверхностно-активное вещество выбрано из группы, включающей: крезировую кислоту, денатонийбензоат, пероксомоносульфат калия (KMPS), гликолевую кислоту, пероксодисульфат натрия (NPS), модифицирующие поверхность полимеры, сульфат натрия, рицинолеат цинка, этилендистеарат гликоля, алкилполипентозиды (APPs), алкилполиглюкозиды (APGs), аминоксиды, амфоацетаты, кокоамид DEA и MEA, кокоаминопропионат, кокоамфодипропионат, кокоиминодипропионат, дидецилдиметилкарбонат/бикарбонат аммония, додецилбензолсульфоновую кислоту (DDBSA), нейтрализованную посредством MEA и TEA DDBSA, этоксилированные жирные амины, фторированные поверхностно-активные вещества, октилиминодипропионат, этоксилаты оксоспиртов, PEG-7 глицерилкокоат, пропоксилат/этоксилаты, силиконовые поверхностно-активные вещества, C_{14-16} олефинсульфонат натрия (AOS), C_{14-17} алкил-втор-сульфонат натрия (SAS), лауретсульфат натрия (SLES), лаурилсульфат натрия (SLS), мочевины и их смеси.

8. Композитная форма по любому из п.п. 5-7 где композитная форма является порошком.

9. Композитная форма по любому из п.п. 1-8, где отношение количества молей TAED к количеству молей ионного компонента находится в диапазоне от 3:1 до 1:3.

10. Композитная форма по любому из п.п. 1-9, где ионным компонентом является DES.

11. Композитная форма по п. 10, где DES выбран из группы, включающей холинхлорид: молочная кислота DES; и пролин: молочная кислота DES; холинхлорид: лимонная кислота DES и пропиленгликоль: лимонная кислота DES.

12. Композитная форма по п. 10, где DES представляет собой пропиленгликоль: лимонная кислота DES.

13. Композитная форма по любому из п.п. 1-9, где ионным компонентом является ионная жидкость.

14. Способ получения композитной формы TAED, способ включает:

а) нагревание TAED с образующими глубокий эвтектический растворитель (DES) компонентами, растворителем DES (DES), ионной жидкостью (IL) или их смесью до температуры $\geq 150^{\circ}\text{C}$; и

б) предоставление смеси возможности охладиться с образованием композитной формы TAED.

15. Способ по п. 14, где образующие эвтектический растворитель (DES) компоненты, растворители DES (DES) или ионную жидкость (IL) выбирают так, чтобы продукт стадии б) обладал вязкостью в диапазоне от 5000 сП до 120000 сП.

16. Способ по п. 14 или п. 15, где стадию нагревания а) можно провести в присутствии пропиленгликоля (1,2-пропиленгликоля) или триполифосфата натрия, гидроксида натрия, сульфоновой кислоты или их смеси.

17. Способ по любому из п.п. 14-16, где композитная форма, образующаяся на стадии б), является гелем и способ включает стадию с): добавление твердого поверхностно-активного вещества к продукту стадии б) с получением композитной формы, которая является твердой.

18. Способ по п. 17, где твердое поверхностно-активное вещество выбрано из группы, включающей: крезиловую кислоту, денатонийбензоат, пероксомоносульфат калия (KMPS), гликолевую кислоту, пероксодисульфат натрия (NPS), модифицирующие поверхность полимеры, сульфат натрия, рицинолеат цинка, этилендистеарат гликоля, алкилполипентозиды (APPs), алкилполиглюкозиды (APGs), аминоксиды, амфоацетаты, кокоамид DEA и MEA, кокоаминопропионат, кокоамфодипропионат, кокоиминодипропионат, дидецилдиметилкарбонат/бикарбонат аммония, додецилбензолсульфоновую кислоту (DDBSA), нейтрализованную посредством MEA и TEA DDBSA, этоксилированные жирные амины, фторированные поверхностно-активные вещества, октилиминодипропионат, этоксилаты оксоспиртов, PEG-7 глицерилкокоат, пропоксилат/этоксилаты, силиконовые поверхностно-активные вещества, C_{14-16} олефинсульфонат натрия (AOS), C_{14-17} алкил-втор-сульфонат натрия (SAS), лауретсульфат натрия (SLES), лаурилсульфат натрия (SLS), мочевины и их смеси.

19. Композитная форма по любому из п.п. 1-9, отличающаяся тем, что она получаемая способом по любому из п.п. 13-17.

20. Композиция, содержащая композитную форму TAED по любому из п.п. 1-12 и 18.

21. Композиция по п. 20, где композиция является твердой композицией.

22. Композиция по п. 21, где композиция является порошкообразной композицией.

23. Композиция по любому из п.п. 20-22, где композиция содержит от 0,1% до 20%

или от 0,1 до 50% или более 75 мас.% кристаллической формы композитной формы TAED.

24. Композиция по любому из п.п. 20-23, где композиция дополнительно содержит отбеливающий агент.

25. Композиция по любому из п.п. 20- 24, где композиция дополнительно содержит по меньшей мере одно из следующих: поверхностно-активное вещество или смачивающий агент.

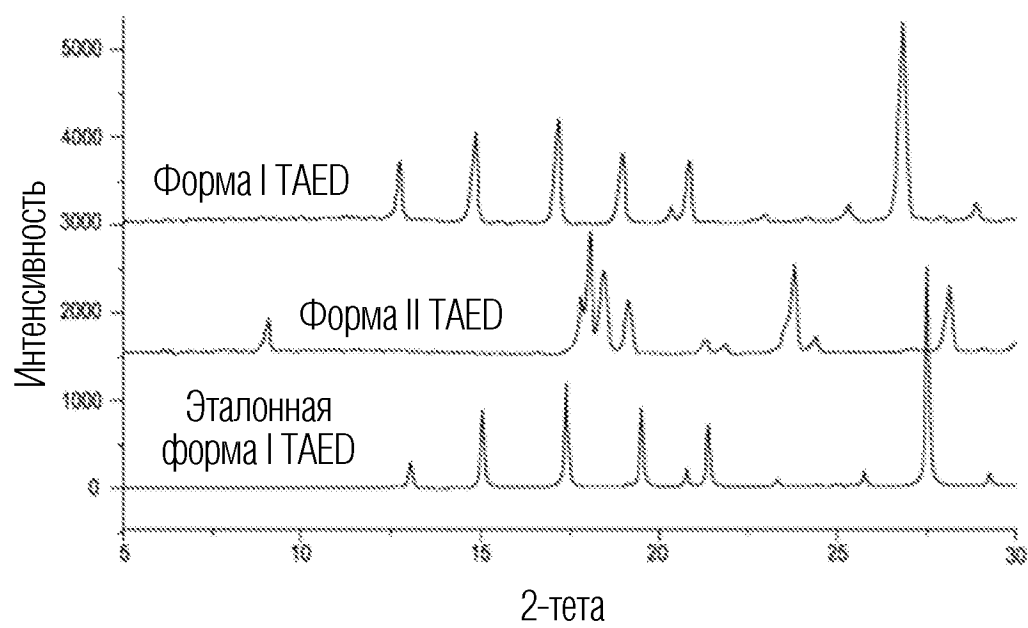
26. Композиция по любому из п.п. 20-25 где композиция дополнительно содержит по меньшей мере одну из добавок, выбранную из группы, состоящей из следующих: модификатор pH, хелатный агент, стабилизирующий агент, разбавитель, агент, придающий скользкость, связующий агент, шипучий агент, разрыхляющий агент и образующий покрытие агент.

27. Кристаллическая форма TAED (форма III), указанная кристаллическая форма отличается тем, что указанная форма обладает рентгенограммой XRPD, обладающей только двумя пиками при 2θ $9,1746 \pm 0,2$ и $18,1788 \pm 0,2$, когда кристаллическая форма диспергирована в растворителе DES (DES), ионной жидкости (IL), и где XRPD получают с использованием излучения Cu при отношении $K_{\alpha 2}/K_{\alpha 1}$, равном 0,5.

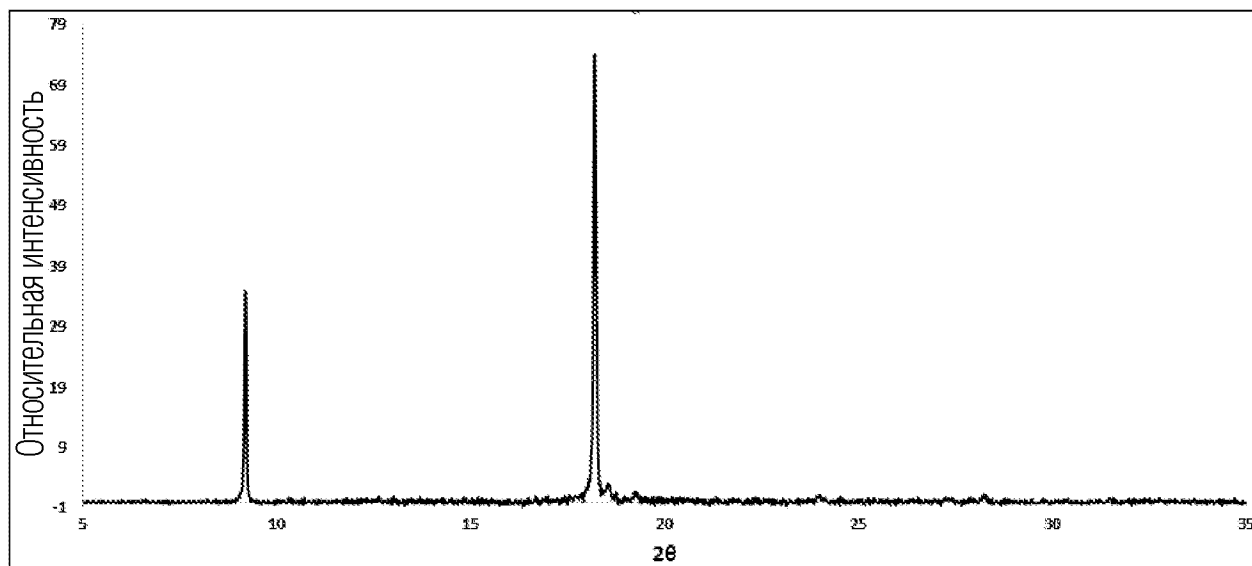
28. Кристаллическая форма по п. 27, где указанная кристаллическая форма обладает рентгенограммой XRPD, в основном такой, как приведенная на фиг. 2.

По доверенности

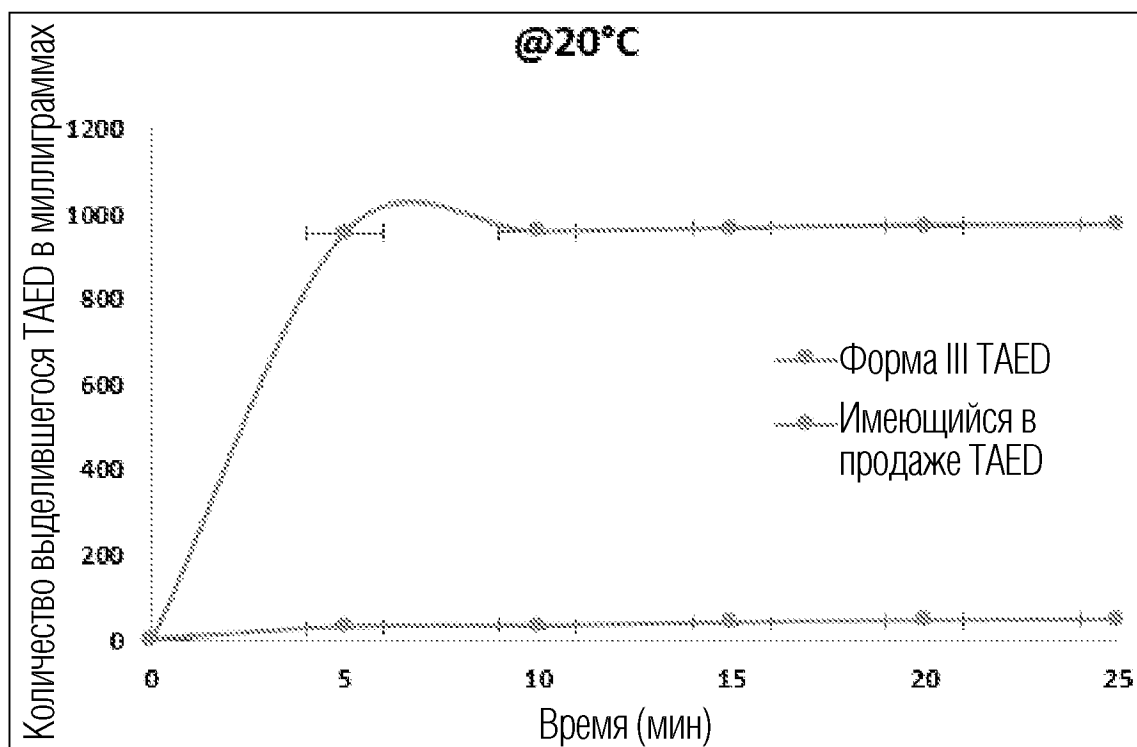
1/2



ФИГ. 1



ФИГ. 2



ФИГ. 3