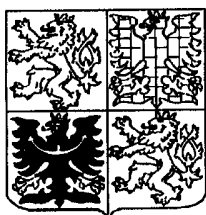


ČESKÁ  
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

# ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 18.10.93

(32) 23.10.92

(31) 92/965478

(33) US

(40) 17.04.96

(21) 1015-95

(13) A3

6(51)

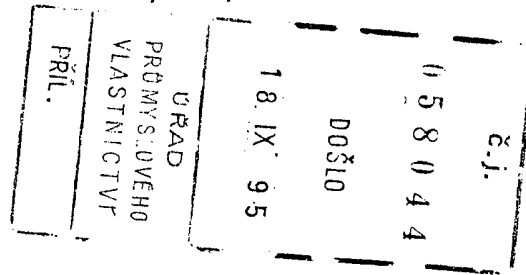
C 11 D 3/386

C 11 D 3/39

- (71) THE PROCTER & GAMBLE COMPANY, Cincinnati, OH, US;
- (72) Di Giulio David Neil, Cincinnati, OH, US;  
Getty Edward Eugene, Cincinnati, OH, US;  
Ghosh Chanchal Kumar, Cincinnati, OH, US;
- (54) **Granulární detergentové prostředky s proteázou a bělicím činidlem**
- (57) Řešení se týká granulárních detergentových prostředků zahrnujících určité množství detergentového surfaktantu, bělicího činidla a proteázy. Bělicí činidlo je obecně nerozpustná organická peroxykyselina nebo bělicí peroxidové činidlo.

Granulární detergentové prostředky s proteázou a bělicím činidlem

### Oblast techniky



Předkládaný vynález se týká granulárních detergentových prostředků obsahujících určitá množství bělicího činidla, proteázy a detergentového surfaktantu. Bělicí činidlo je obecně vodонераzpustná organická peroxykyselina nebo kombinace určitých aktivátorů bělicího činidla a bělicího peroxidového činidla schopného poskytovat peroxid vodíku.

### Dosavadní stav techniky

Bylo zjištěno, že určitá množství obecně vodонераzpustných peroxykyselinových bělicích činidel a/nebo aktivátorů bělicího činidla /bělicích peroxidových činidel lze spolu s určitými množstvími proteázy využít v granulárních detergentových prostředcích za dosažení překvapivě účinného efektu čištění. Kombinovaný účinek peroxykyseliny s bělicím činidlem a proteázou, která hydrolyzuje skvrny na proteinové bázi, je v takovém granulárním detergentovém prostředku větší než bylo očekáváno, obzvláště ve světle faktu, že bělicí činidlo oxiduje enzymy. Odhlédnuto od teorie bylo předpokládáno, že při těchto množstvích existuje synergie mezi peroxykyselinou a proteázou, takže jejich kombinovaný čisticí účinek je větší než účinek každé složky zvlášť.

EP 0 359 087 publikovaný 21.3. 1990 popisuje aktivovaný oxidační systém pro in situ generování peroxykyseliny ve vodném prostředí zahrnující proteázu a specifický esterový substrát spolu se zdrojem peroxidu.

U.S. Patent 3 974 082, vydáno Weynovi 10.8. 1976, popisuje bělicí prostředek a způsob použití peroxysloučeniny, acylalkylesteru a enzymu hydrolyzujícího ester.

### Podstata vynálezu

Předkládaný vynález se týká granulárních detergentových prostředků, které poskytují zvláště účinné povrchové čištění tkanin. Předkládaný vynález se také týká způsobů čištění tkanin za použití takových detergentových prostředků.

### Shrnutí obsahu vynálezu

Granulární detergentové prostředky podle předkládaného vynálezu zahrnují:

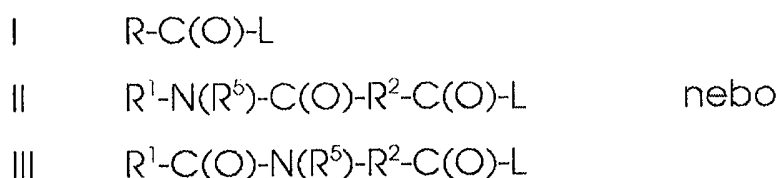
a) bělicí činidlo, které je buď od 0,5 do 20% organické peroxykyseliny nebo kombinace od 0,5 do 20% aktivátoru bělicího činidla a peroxidového činidla schopného poskytovat peroxid vodíku, který reaguje s aktivátorem bělicího činidla za vzniku organické peroxykyseliny in situ v bělicím roztoku tvořeném prostředkem;

b) od 0,064 do 0,64 mg aktivní proteázy na gram prostředku, kde proteáza je přítomná v množství dostatečném k poskytnutí poměru

mg aktivní proteázy na 100 gramů prostředku ku dílům na milion teoretického množství aktivního kyslíku peroxykyseliny v rozsahu od 1:1 do 20:1, a

c) od 1 do 40% hmotnostních prostředku detergentového surfaktantu, což mohou být anionické, neionické, amfolytické nebo zwitterionické surfaktanty nebo jejich kombinace.

Peroxykyselina, která je v prostředku, nebo která je tvořena kombinací aktivátoru bělicího činidla a peroxidového činidla, má odpovídající karboxylovou kyselinu o hodnotě hydrofobní-lipofilní rovnováhy v rozsahu od 3 do 6,5. Využívá-li prostředek kombinaci aktivátoru bělicího činidla a peroxidového činidla, je molární poměr peroxidu vodíku poskytovaného peroxidovým činidlem k aktivátoru bělicího činidla větší než 1,5. Navíc je-li použita takováto kombinace aktivátor bělicího činidla/peroxidové činidlo, aktivátor bělicího činidla může mít obecný vzorec:



kde R je alkylová skupina obsahující od 5 do 18 uhlíkových atomů, přičemž jeho nejdelší částí je lineární alkylový řetězec, a zahrnující karboxylové seskupení s 6 až 10 uhlíkovými atomy; R<sup>1</sup> je alkylová skupina obsahující od 6 do 12 uhlíkových atomů; R<sup>2</sup> je alkylenová skupina obsahující od 1 do 6 uhlíkových atomů; R<sup>5</sup> je H nebo alkyl, aryl nebo alkylaryl obsahující od 1 do 10 uhlíkových

atomů; a L je odstupující skupina, konjugovaná kyselina o  $pK_a$  v rozsahu od 6 do 13.

### Provedení vynálezu

Granulární detergentové prostředky (Shrnutí obsahu vynálezu viz výše) podle předkládaného vynálezu jsou výhodně nefosfátové granulární (práškové) prací detergenty, které obsahují bělicí činidlo a enzym pro dobré čištění znečištěného prádla. Pro potřeby předkládaného vynálezu se termín "granulární" týká detergentových prostředků v jakékoliv vhodné pevné formě, např. v granulích, prášku, aglomerátech, pracích tyčinkách atd.

Granulární prací detergentový prostředek podle předkládaného vynálezu vykazuje účinné čištění tkanin, zvláště skvrn od trávy, v širokém rozsahu pracích teplot. Prací roztoky jsou výhodně o teplotách od 5 do 80 °C, výhodněji od 10 do 60 °C, ve prospěch čištění.

#### A. Bělicí činidlo

Granulární detergentové prostředky podle předkládaného vynálezu zahrnují bělicí činidlo, které výhodně zahrnuje od 0,5 do 20% hmotnostních detergentového prostředku. Bělicí činidlo je buď obecně nerozpustné, výhodně pevné, organická peroxykyselina nebo směs aktivátoru bělicího činidla a bělicího peroxidového činidla schopného poskytovat peroxid vodíku, nebo jejich kombinace.

#### 1) Aktivátor bělicího činidla a peroxidové bělicí činidlo

Aktivátor bělicího činidla má následující strukturu:

## R-C(O)-L

kde R je alkylová skupina obsahující od 5 do 18 uhlíkových atomů, přičemž jeho nejdelší částí je lineární alkylový řetězec, a zahrnující karbonylové seskupení s 6 až 10 uhlíkovými atomy a L je odstupující skupina konjugované kyseliny o  $pK_a$  v rozsahu od 6 do 13, výhodně od 7 do 11, nejvýhodněji od 8 do 11.

L může být obecně jakákoliv vhodná odstupující skupina. Odstupující skupina je skupina, která je odstraněna z aktivátoru bělicího činidla jako důsledek nukleofilního ataku aktivátoru bělicího činidla hydrogenperoxidovým aniontem. Tato peroxyhydrolytická reakce vede k tvorbě peroxykarboxylové kyseliny. Obecně aby byla skupina vhodnou odstupující skupinou, musí uplatňovat efekt přitahování elektronů. To usnadňuje nukleofilní atak hydrogenperoxidovým aniontem.

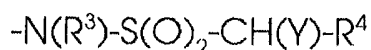
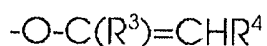
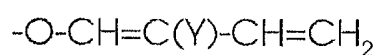
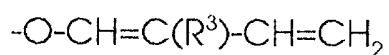
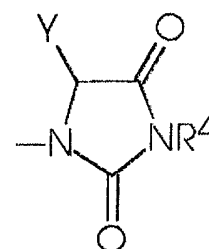
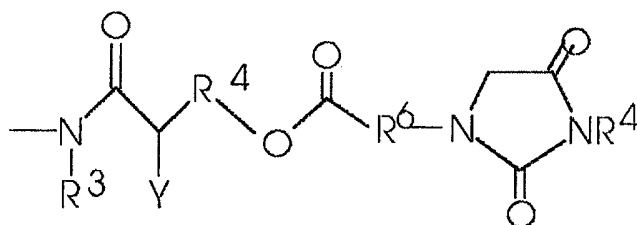
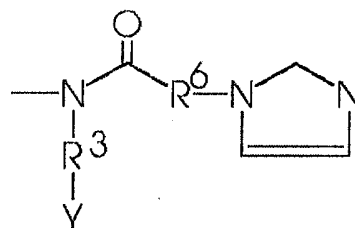
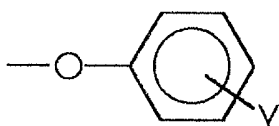
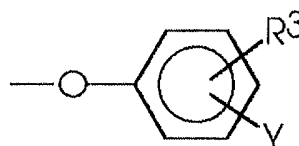
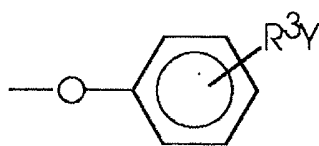
L skupina musí být dostatečně reaktivní, aby reakce proběhla v optimálním časovém rámci (např. prací cyklus). Avšak je-li L skupina příliš reaktivní, bude obtížné aktivátor stabilizovat. Tyto charakteristiky jdou obecně paralelně s  $pK_a$  konjugované kyseliny s odstupující skupinou, ačkoliv jsou známé výjimky z této konvence.

Zde jsou výhodné aktivátory bělicího činidla podle obecného vzorce:



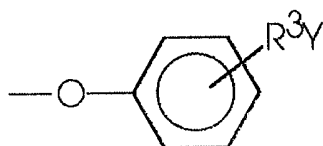
kde  $R^1$  je alkylová skupina obsahující od 6 do 12 uhlíkových atomů;  $R^2$  je alkylenová skupina obsahující od 1 do 6 uhlíkových atomů;  $R^5$  je H nebo alkyl, aryl nebo alkylaryl obsahující od 1 do 10

uhlíkových atomů; a skupina L je vybrána ze skupiny sestávající z:



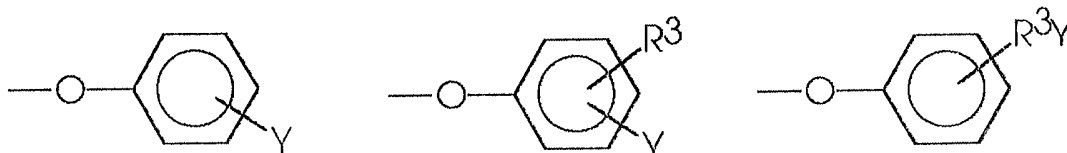
kde  $R^6$  je alkylenová, arylenová nebo alkylarylenová skupina obsahující od 1 do 14 uhlíkových atomů,  $R^3$  je alkylový řetězec obsahující od 1 do 8 uhlíkových atomů,  $R^4$  je H nebo  $R^3$  a Y je H nebo solubilizující skupina. Skupina Y je výhodně vybrána ze skupiny sestávající z  $--SO_3-M+$ ,  $--COO-M+$ ,  $--SO_4-M+$ ,  $(-N+R^3)X-$  a  $O\leftarrow N(R^3)$ , kde  $R^3$  je alkylový řetězec obsahující od 1 do 4 uhlíkových atomů, M je kationt zodpovědný za rozpustnost aktivátoru bělicího činidla a X je aniont zodpovědný za rozpustnost aktivátoru bělicího činidla .

Výhodně je M alkalický kov, amoniový nebo substituovaný amoniový kationt, nejvýhodněji sodík nebo draslík, a X je aniont vybraný ze skupiny sestávající z aniontů halogenidu, hydroxidu, metylsulfátu a acetátu. Výhodněji je Y :  $-\text{SO}_3-\text{M}^+$  a  $-\text{COO}-\text{M}^+$ . Je nutno poznamenat, že aktivátory bělicího činidla s odstupující skupinou neobsahující solubilizující skupinu by měly být dobře dispergovány v bělicím roztoku, což přispěje k jejich rozpuštění. Výhodné je:



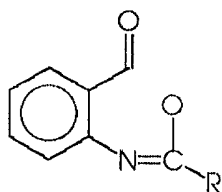
kde  $\text{R}^3$  je definováno viz výše a Y je  $-\text{SO}_3-\text{M}^+$  nebo  $-\text{COO}-\text{M}^+$ , kde M je definováno viz výše.

Zvláště výhodné aktivátory bělicího činidla jsou ty, kde  $\text{R}^1$  je lineární alkylový řetězec obsahující od 6 do 12 uhlíkových atomů,  $\text{R}^2$  je lineární alkylenový řetězec obsahující od 2 do 6 uhlíkových atomů,  $\text{R}^5$  je H a skupina L je vybrána ze skupiny sestávající z:



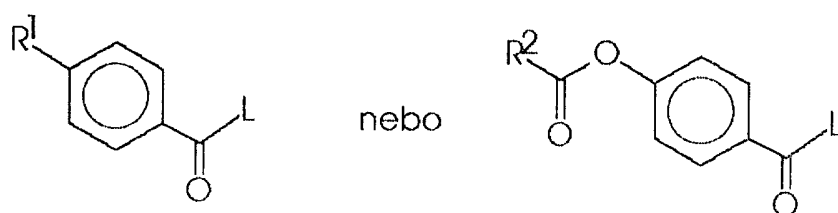
kde  $\text{R}^3$  je definováno viz výše, Y je  $-\text{SO}_3\text{M}^+$  nebo  $-\text{COO}-\text{M}^+$  a M je definováno viz výše.

Výhodný aktivátor bělicího činidla má tento obecný vzorec:



kde R je H, alkyl, aryl nebo alkylaryl, jak je popsáno v U.S. Patent 4 966 723, Hodge a kol., uvedeném zde jako reference.

Výhodné aktivátory bělicího činidla mají tento obecný vzorec:



kde  $R^1$  je H nebo alkylová skupina obsahující od 1 do 6 uhlíkových atomů,  $R^2$  je alkylová skupina obsahující od 1 do 6 uhlíkových atomů a L je definována viz výše.

Výhodné aktivátory bělicího činidla jsou také ty podle výše uvedeného obecného vzorce, kde L je definováno v obecném vzorci,  $R^1$  je H nebo alkylová skupina obsahující od 1 do 4 uhlíkových atomů a  $R^2$  je alkylová skupina obsahující od 1 do 4 uhlíkových atomů.

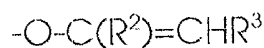
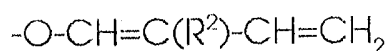
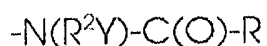
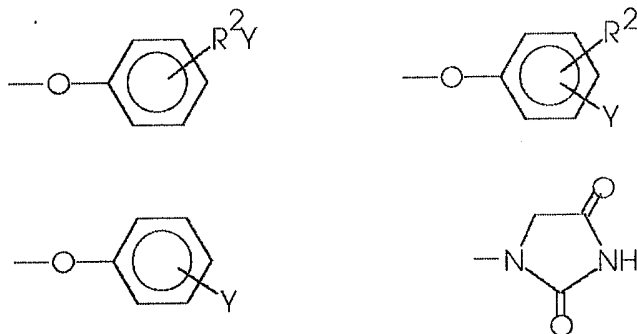
Výhodnější jsou aktivátory bělicího činidla podle výše uvedeného obecného vzorce, kde L je definováno v obecném vzorci a  $R^1$  je H.

Ještě výhodnější je aktivátor bělicího činidla podle obecného vzorce:



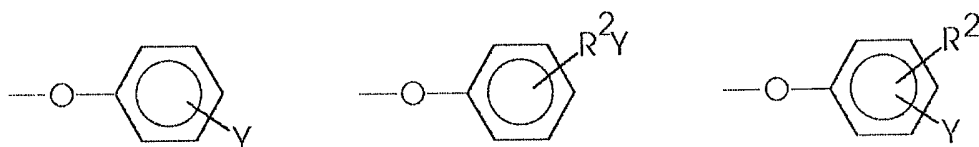
Další výhodnější aktivátory bělicího činidla jsou podle výše uvedeného obecného vzorce, kde R je lineární alkylový řetězec

obsahující od 5 do 9 a výhodně od 6 do 8 uhlíkových atomů a L je ze skupiny sestávající z:



kde R, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> a Y jsou definovány viz výše.

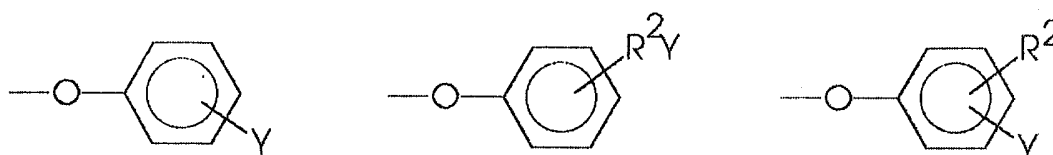
Zvláště výhodné aktivátory bělicího činidla jsou podle výše uvedeného obecného vzorce, kde R je alkylová skupina obsahující od 5 do 12 uhlíkových atomů, přičemž jeho nejdelší částí je lineární alkylový řetězec, a zahrnující karbonylové seskupení s 6 až 10 uhlíkovými atomy a L je vybráno ze skupiny sestávající z:



kde R<sup>2</sup> je alkylový řetězec obsahující od 1 do 8 uhlíkových atomů a Y je  $-SO_3M^+$  nebo  $-COO-M^+$ , kde M je alkalický kov, amoniový nebo substituovaný amoniový kationt.

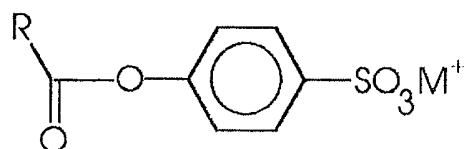
Obzvláště výhodné aktivátory bělicího činidla jsou podle výše uvedeného obecného vzorce, kde R je lineární alkylový řetězec obsahující od 5 do 9 a výhodně od 6 do 8 uhlíkových atomů a L je

vybráno ze skupiny sestávající z:



kde  $R^2$  je definováno viz výše a Y je  $-\text{SO}_3\text{M}^+$  nebo  $-\text{COO}-\text{M}^+$ , kde M je definováno viz výše.

Nejvýhodnější aktivátory bělicího činidla mají obecný vzorec:



kde R je lineární alkylový řetězec obsahující od 5 do 9 a výhodně od 6 do 8 uhlíkových atomů a M je sodík nebo draslík.

Množství aktivátoru bělicího činidla v prostředcích podle předkládaného vynálezu je výhodně od 0,5 do 20, výhodněji od 1 do 10, nejvýhodněji od 2 do 7% hmotnostních prostředku.

Bělicí mechanismus obecně a povrchový bělicí mechanismus zvláště není kompletně znám. Ale obecně se věří, že aktivátor bělicího činidla podstupuje nukleofilní atak hydrogenperoxidovým aniontem, který je generován z peroxidu vodíku vyvíjeného bělicím peroxidovým činidlem, za vzniku peroxykarboxylové kyseliny. Tato reakce je běžně popisována jako peroxyhydrolýza.

Jsou-li použity aktivátory bělicího činidla, je optimum účinnosti povrchového čištění získáno v pracím roztoku, kde pH takového roztoku je v rozmezí od 8,5 do 10,5 a výhodně od 9,5 do 10,5 za účelem usnadnění peroxyhydrolytické reakce. Takového pH lze

dosáhnout pomocí běžně známých látek jako jsou puify, což jsou volitelné složky bělicích prostředků zde uvedených.

Výhodný aktivátor bělicího činidla podle předkládaného vynálezu je nonanoyloxybenzensulfonát sodný (NOBS) nebo benzoyloxybenzensulfonát sodný (BOBS).

Molární poměr peroxidu vodíku poskytnutého bělicím peroxidovým činidlem aktivátoru bělicího činidla je větší než 1,5, výhodně od 2,0 do 10,0. Výhodné detergentové prostředky podle předkládaného vynálezu zahrnují od 0,5 do 20% hmotnostních, výhodněji od 1 do 10% bělicího peroxidového činidla.

Soli peroxoboritanu a peroxouhličitanu jsou výhodná bělicí peroxidová činidla pro použití podle předkládaného vynálezu. Hydrát peroxoboritanu sodného a hydrát peroxouhličitanu sodného je nejvýhodnější.

Je výhodné, že peroxykyseliny vznikají in situ v prací vodě kombinací bělicího peroxidového činidla a aktivátoru bělicího činidla.

## 2) Peroxykyselina

Peroxykyselina podle předkládaného vynálezu zahrnuje od 0,5 do 20, výhodně od 1 do 10, nejvýhodněji od 2 do 7% hmotnostních detergentového prostředku.

Výhodné organické peroxykyseliny jsou vybrány ze skupiny sestávající z 4-nonylamino-4-oxoperoxybutanové kyseliny;  
6-(nonylamino)-6-oxoperoxyhexanové kyseliny;  
1,12-diperoxydodekandiové kyseliny;  
heptylsulfonylperoxypropanové kyseliny;

decylsulfonylperoxypropanové kyseliny; a heptyl-, oktyl-, nonyl-, decylsulfonylperoxybutanové kyseliny; a jejich směsí.

Z organických peroxykyselin jsou výhodné amidoperoxykyseliny (amidem substituované peroxykarboxylové kyseliny). Vhodné amidoperoxykyseliny pro použití podle předkládaného vynálezu jsou popsány v U.S. Patentech 4 634 551 a 4 686 063, oba Burns a kol., vydáno 6.6. 1987 a 11.8. 1987 a oba jsou zde uvedeny jako reference. Vhodné amidoperoxykyseliny mají obecný vzorec:



kde  $R^1$  je alkylová skupina obsahující od 6 do 12 uhlíkových atomů a  $R^2$  je alkylenová skupina obsahující od 1 do 6 uhlíkových atomů. Výhodně je  $R^1$  alkylová skupina obsahující od 8 do 10 uhlíkových atomů a  $R^2$  alkylenová skupina obsahující od 2 do 4 uhlíkových atomů.

Pro použití podle předkládaného vynálezu jsou také vhodné peroxyfumaráty, které jsou popsány v U.S. Patent 4 852 989, Burns a kol., vydáno 1.8. 1989, uvedeném zde jako reference, a sulfonperoxykyseliny (sulfonperoxykarboxylové kyseliny), které jsou popsány v U.S. Patentech 4 758 369, 4 824 591 a 5 004 558, vše Dryoff a kol, vydáno 19.6. 1988, 25.4. 1989 a 2.4. 1991, všechny jsou zde uvedeny jako reference.

Příklad 1 v U.S. Patent 4 686 063 obsahuje popis syntézy NAPSA, sloupec 8, řádek 40, až po sloupec 9, řádek 5, a NAPAA, sloupec 9, řádek 15, až po sloupec 9, řádek 65. Na konci syntézy amidoperoxykyseliny je reakce zastavena přidáním vody, směs je

filtrována, promyta vodou, aby se odstranila přebytečná kyselina sírová (nebo jiná silná kyselina, pomocí které byla tvořena peroxykyselina), a opět filtrována.

Vlhký koláč amidoperoxykyseliny takto získaný lze smístit s fosfátovým pufrům o pH v rozmezí od 3,5 do 6, výhodně od 4 do 5, v souladu s U.S. Patent 4 909 953, Sadlowski a kol., vydáno 20.3. 1990, který je zde uveden jako reference.

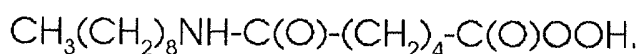
Ke stabilizaci nebo pro exotermní kontrolu lze k amidoperoxykyselině přidat další činidla před jejím začleněním do finálního produktu. Např. kyselinu boritou, exotermní kontrolní činidlo uvedené v U.S. Patent 4 686 063, Burns, vydáno 11.8. 1987 a uvedeno zde jako reference, lze smíchat s amidoperoxykyselinou (promytou fosfátovým pufrům) v poměru 2:1 peroxykyselina:kyselina boritá. Amidoperoxykyselinu promytou fosfátovým pufrům lze smíchat také s přiměřeným množstvím dipikolinové kyseliny a difosforečnanu sodného, chelatačního stabilizačního systému. Chelanty mohou být vhodně začleněny ve fosfátovém pufru před smísením s vlhkým koláčem amidoperoxykyseliny.

Vlhký koláč je výhodně tvořen částicemi o průměrné velikosti částic od 0,1 do 260 mikronů, výhodně od 30 do 60 mikronů. Malé částice o velikosti NAPAA krystalů jsou zde žádoucí. Viz U.S. Patent 5 055 218, Getty a kol., vydáno 8.10. 1991, který je zde uveden jako reference.

Filtrovaný koláč NAPAA byl podle předkládaného vynálezu dvakrát promyt fosfátovým pufrům. Bylo zjištěno, že dvě důkladná promytí fosfátovým pufrům vedou k optimální stabilitě NAPAA.

Výhodný je partikulát (pevná látka), organická peroxykyselina o teoretickém AO (aktivní kyslík) v rozmezí od 3 do 12, nejvýhodněji od 5 do 7.

Nejvýhodnější k použití podle předkládaného vynálezu je NAPAA. Jiné jméno pro nonylamid peroxyadipové kyseliny ("NAPAA") je 6-(nonylamino)-6-oxoperoxyhexanová kyselina. Chemický vzorec NAPAA je:



Molekulová hmotnost NAPAA je 287,4.

Detergentní prostředky a bělicí činidla obsahující NAPAA vykazují extrémně účinné povrchové čištění tkanin.

Skvrny a/nebo znečištění lze takto z tkanin odstranit. Tyto prostředky jsou zvláště účinné při odstraňování špinavých skvrn z tkanin.

Polární amid NAPAA nebo substituovaná amidová skupina má za následek peroxykyselinu s velmi nízkou tenzí par a tím i nízký pachový profil stejně jako výbornou bělicí účinnost.

Polarita amidové skupiny má pravděpodobně za následek snížení tenze par peroxykyseliny a vzrůst teploty tání.

NAPAA lze použít přímo jako bělicí činidlo. Při pracích aplikacích vykazuje sníženou tenzi par a dobrý pachový profil.

NAPAA lze připravit např. nejprve reakcí NAAA (monononylamidu adipové kyseliny), kyseliny sírové a peroxidu vodíku. Reakce je ukončena přimísením k ledové vodě s následnou filtrací, promytím destilovanou vodou a konečnou podtlakovou filtrací za obnovení vlhkého koláče. Promývání lze prodlužovat tak dlouho, až je pH filtrátu neutrální.

Výhodné je také pH NAPAA (10% pevné látky ve vodě) v rozmezí od 4,2 do 4,8. Toto pH má překvapivě za následek částice o větší teplotní stabilitě.

Odhlédnuto od teorie je předkládaný vynález založen na použití relativně hydrofobních (lipofilních) peroxykyselin (z aktivátorů bělicího činidla nebo jako předem připravených peroxykyselin), které se koncentrují na rozhraní znečištění/tkanina a zvyšují čisticí účinek proteáz. Způsob, který lze použít k charakterizaci vybraných peroxykyselin (z aktivátorů bělicího činidla nebo předem připravených peroxykyselin) použitelných podle předkládaného vynálezu, je "H.L.B. stupnice", jak je popsán ve sborníku Proc. 2nd Internat. Congr. Surface Activity 1, 426, Davies, J.T., Butterworths, London 1957, uvedeném zde jako reference. Takováto H.L.B. stupnice (hydrofilní-lipofilní rovnováha) byla užita při studiu povrchově aktivních agens (surfaktantů) jako pomůcka ke stanovení rozdělení povrchově aktivních agens mezi hydrofilní (příbuznou vodě) a lipofilní (příbuznou oleji) fází. Podle tohoto způsobu lze hodnoty H.L.B. použít jako určení lipofilního (hydrofobního) charakteru aktivního bělicího činidla při praní (tj. schopnost peroxykyseliny oddělit se od prací kapaliny a koncentrovat se na rozhraní znečištění/tkanina).

Jako příklad jsou viz níže v Tabulce A uvedeny hodnoty H.L.B., které byly vypočteny pro vybrané peroxykyseliny (jako odpovídající karboxylové kyseliny). Rovnice použitá k výpočtu hodnot H.L.B. lze ustanovit následovně:

$$\text{H.L.B.} = \text{suma (počet hydrofilních skupin)} - \text{suma (počet hydrofobních skupin)} + 7.$$

Hodnoty pro počet hydrofilních skupin jsou  $(-C(O)OH$  a  $-N(H)C(O)- = 2,1)$  a pro počet hydrofobních skupin (alifatický/aromatický uhlík = 0,475, alifatické uhlíkové atomy mezi polárními skupinami mají 1/2 hodnoty alifatického uhlíku v uhlovodíkovém řetězci =  $(0,475)/2$ ). Přičemž H.L.B. hodnota  $> 7$  znamená, že materiál je přednostně vodorozpustný a H.L.B. hodnota  $< 7$  znamená vzrůstající povrchovou aktivitu a hydrofobicitu.

Tabulka A: Hodnoty H.L.B. různých peroxykyselin

Aktivátor bělicího činidla / předem připravená peroxykyselina	Zkratka	Peroxykyselina	Hodnota H.L.B. odpovídající karboxylové kyseliny
Tetraacetyletylendiamin	TAED	$CH_3C(O)OOH$	8,60
Diperoxydodekandiová kyselina	DPDDA	$HOO(O)C(CH_2)_{10}C(O)OOH$	6,50
Nonylamid kyseliny peroxybutandiové	NAPSA	$CH_3(CH_2)_8N(H)C(O)(CH_2)_2-C(O)OOH$	6,40
Benzoyloxybenzensulfonát	BOBS	$C_6H_5C(O)OOH$	6,30
Nonylamid kyseliny peroxyadipové	NAPAA	$CH_3(CH_2)_8N(H)C(O)(CH_2)_4-C(O)OOH$	6,00
Nonanoyloxybenzen-sulfonát	NOBS	$CH_3(CH_2)_7C(O)OOH$	5,30
Dekanoyloxybenzen-sulfonát	DOBS	$CH_3(CH_2)_8C(O)OOH$	4,80
Peroxydodekanová kyselina	PLA	$CH_3(CH_2)_{10}C(O)OOH$	3,90

Výhodný rozsah hodnot H.L.B. (karboxylové kyseliny pro peroxykyseliny podle předkládaného vynálezu, jsou-li přidány přímo nebo generovány in situ) je od 3,0 do 6,5. Výhodnější je rozsah hodnot H.L.B. (karboxylové kyseliny pro peroxykyseliny použité

podle předkládaného vynálezu, jsou-li přidány přímo nebo generovány in situ) od 4,0 do 6,5. Nejvýhodnější je rozsah hodnot H.L.B. (karboxylové kyseliny pro peroxykyseliny podle předkládaného vynálezu (jsou-li přidány přímo nebo generovány in situ) od 4,0 do 6,0.

#### B. Proteázy

Detergentové prostředky podle předkládaného vynálezu dále zahrnují od 0,064 do 0,64, výhodně od 0,096 do 0,32 mg aktivní proteázy na gram prostředku. Jsou zde také zahrnuty směsi proteolytického enzymu (proteázy). Proteolytický enzym může být původu živočišného, rostlinného nebo výhodně z mikroorganismu. Lze použít purifikovanou nebo nepurifikovanou formu tohoto enzymu. Proteolytické enzymy produkované chemicky nebo geneticky modifikovanými mutanty jsou zde samozřejmě zahrnuty stejně jako uzavřené strukturální varianty enzymu.

Vhodné proteázy zahrnují Alcalázu<sup>®</sup>, Esperázu<sup>®</sup>, Savinázu<sup>®</sup> (výhodně); Maxatázu<sup>®</sup>, Maxacal<sup>®</sup> (výhodně) a Maxapem 15<sup>®</sup> (produkt proteinového inženýrství z výchozího Maxacalu<sup>®</sup>); a subtilizin BPN a BPN' (výhodně); které jsou komerčně dostupné. Vhodné jsou také modifikované bakteriální serinové proteázy jako jsou popsány v European Patent Application Serial Number 87 303761.8, zařazeno 28.4. 1987 (zvláště strany 17, 24 a 98), zde nazvána "Proteáza B", a v European Patent Application 199, 404 Venegas, publikovaném 29.10. 1986, který se týká modifikovaného bakteriálního serinového proteolytického enzymu zde nazvaného "Proteáza A". Nejvýhodnější je enzym nazvaný "Proteáza C", který je trojnou variantou alkalické serinové proteázy z Bacillu, kde tyrosin

nahradil valin na pozici 104, serin nahradil asparagin na pozici 123 a alanin nahradil threonin na pozici 274. Proteáza C je popsána v EP 90915958:4 odpovídajícím WO 91/06637, publikovaném 16.5. 1991, který je zde uveden jako reference. Geneticky modifikované varianty, zvláště Proteáza C, jsou zde také zahrnuty.

Výhodné proteázy jsou vybrány ze skupiny zahrnující Savinázu<sup>®</sup>, Maxacal<sup>®</sup>, BPN<sup>1</sup>, Proteázu A, Proteázu B, Proteázu C a jejich směsí. Proteáza B a Proteáza C jsou nejvýhodnější. Výhodné jsou bakteriální serinové proteázy získané z *Bacillus subtilis* a/nebo *Bacillus licheniformis*.

Enzymy podle předkládaného vynálezu účinně odstraňují skvrny a/nebo znečištění z tkanin. Tyto enzymy jsou zvláště účinné při odstraňování skvrn na proteinové bázi a/nebo znečištění z tkanin. Odhlédnuto od teorie se věří, že povrchově aktivní bělicí činidla jsou vyžadována, protože enzymy podle předkládaného vynálezu odstraňují skvrny a/nebo znečištění z povrchu tkaniny, tím snižují množství skvrny a/nebo znečištění na povrchu tkaniny a vedou k účinnému využití bělicího činidla i enzymu.

Protože zlepšený čistící účinek dosažený podle předkládaného vynálezu patrně vyplývá ze synergického efektu mezi relativně hydrofobní peroxokyselinou a proteázou, je možné vyjádřit výhodné koncentrace proteázy a peroxokyseliny (přidané přímo nebo generované in situ) jako rozsah poměrů stejně jako rozsahy koncentrací jednotlivě pro proteázu a bělicí činidlo. Výhodný způsob vyjádření tohoto poměru je (mg aktivní proteázy na 100 g prostředku/dílů na milion aktivního kyslíku (ppm AO<sub>2</sub>) z peroxokyseliny v prací kapalině) a týká se poměru enzymu ku

bělicímu činidlu (E/B poměr). Výhodný rozsah pro poměr aktivní proteázy ku  $\text{AO}_2$  peroxykyseliny (E/B) je od 1 do 20.

### C. Detergentové surfaktanty

Prostředky podle předkládaného vynálezu také zahrnují od 1 do 40% hmotnostních stabilní peroxykyseliny, vodorozpustného detergentového surfaktantu vybraného ze skupiny sestávající ze sloučenin anionických, neionických, zwitterionických, amfolytických a jejich směsí. Výhodné množství detergentového surfaktantu je v rozsahu od 2 do 25% hmotnostních a nejvýhodnější množství od 5 do 15% hmotnostních. Výhodný je anionický surfaktant a  $\text{C}_{11}$  až  $\text{C}_{13}$  lineární alkylbenzensulfonátové soli, výhodnější jsou  $\text{C}_{12}$  až  $\text{C}_{16}$  alkylsulfáty a/nebo metylestersulfonáty. Nejvýhodnější jsou  $\text{C}_{12}$  až  $\text{C}_{13}$  lineární alkylbenzensulfonáty sodné  $\text{C}_{14}$  až  $\text{C}_{15}$  alkylsulfáty sodné v množství od 2 do 25% hmotnostních.

Detergentové surfaktanty použitelné podle předkládaného vynálezu jsou uvedeny v U.S. Patentech 3 664 961, Norris, vydáno 23.5. 1972 a 3 919 678, Laughlin a kol., vydáno 30.12. 1975, uvedených zde jako reference. Dále jsou uvedeny reprezentativní příklady detergentových surfaktantů použitelných v prostředcích podle předkládaného vynálezu.

Vodorozpustné soli vyšších mastných kyselin, tj. "mýdla", jsou použitelné anionické surfaktanty v prostředcích podle předkládaného vynálezu, které zahrnují mýdla s kationty alkalických kovů jako je sodík, draslík a amonným kationtem a alkylamonné soli vyšších mastných kyselin obsahujících od 8 do 24 uhlíkových atomů, výhodně od 12 do 18 uhlíkových atomů. Mýdla lze připravit přímou saponifikací tuků a olejů nebo neutralizací volných mastných kyselin

Zvláště vhodné jsou sodné a draselné soli směsí mastných kyselin odvozených z kokosového oleje a loje, tj. sodné nebo draselné loje a kokosové mýdlo.

Použitelné anionické surfaktanty také zahrnují vodorozpustné soli (výhodně s kationty alkalických kovů, amonným kationtem a alkylamonné soli) organických produktů reakce s kyselinou sírovou majících ve své molekulové struktuře alkylovou skupinu obsahující od 10 do 20 uhlíkových atomů a esterovou skupinu kyseliny sulfonové nebo sírové. (Termín "alkyl" zahrnuje alkylovou část acylové skupiny.) Jako příklady této skupiny syntetických surfaktantů jsou sodné a draselné alkylsulfáty, zvláště získané sulfatací vyšších alkoholů ( $C_8$  až  $C_{18}$  uhlíkových atomů) připravených redukcí glyceridů loje nebo kokosového oleje; dále sodné a draselné alkylbenzensulfonáty, v kterých alkylová skupina obsahuje od 9 do 15 uhlíkových atomů v konfiguraci nerozvětveného nebo rozvětveného řetězce, např. typy popsané v U.S. Patentech 2 220 099 a 2 477 383. Zvláště cenné jsou alkylbenzensulfonáty s lineárním nerozvětveným řetězcem, kde se průměrný počet uhlíkových atomů v alkylové skupině pohybuje v rozmezí od 11 do 13, zkráceně  $C_{11}$  až  $C_{13}$  LAS.

Dalšími anionickými surfaktanty podle předkládaného vynálezu jsou alkylglyceryletersulfonáty sodné, zvláště etery vyšších alkoholů odvozených z loje nebo kokosového oleje; sodné monoglyceridsulfonáty a sulfáty mastné kyseliny z kokosového oleje; sodné nebo draselné soli alkylfenoletylenoxidetersulfátů obsahujících od 1 do 10 jednotek etylenoxidu na molekulu a kde alkylové skupiny obsahují od 8 do 12 uhlíkových atomů; sodné nebo

draselné soli alkylethylenoxidetersulfátů obsahujících od 1 do 10 jednotek etylenoxidu na molekulu a kde alkylové skupiny obsahují od 10 do 20 uhlíkových atomů.

Další použitelné anionické surfaktanty podle předkládaného vynálezu zahrnují vodorozpustné soli esterů alfa-sulfonovaných mastných kyselin obsahujících od 6 do 20 uhlíkových atomů ve skupině mastné kyseliny a od 1 do 10 uhlíkových atomů v esterové skupině; vodorozpustné soli 2-acyloxyalkan-1-sulfonových kyselin obsahujících od 2 do 9 uhlíkových atomů v acylové skupině a od 9 do 23 uhlíkových atomů v alkylové části; vodorozpustné soli olefinových a parafinových sulfonátů obsahujících od 12 do 20 uhlíkových atomů; a beta-alkyloxyalkansulfonáty obsahující od 1 do 3 uhlíkových atomů v alkylové skupině a od 8 do 20 uhlíkových atomů v alkylové části.

Vodorozpustné neionické surfaktanty jsou také použitelné v prostředcích podle předkládaného vynálezu. Takové neionické materiály zahrnují sloučeniny připravené kondenzací alkenoxidových skupin (hydrofilní povahy) s organickou hydrofobní sloučeninou alifatické nebo alkylaromatické povahy. Délka polyoxyalkylenové skupiny, která je kondenzována s určitou hydrofobní skupinou, lze snadno upravit tak, aby poskytla vodorozpustnou sloučeninu o požadovaném stupni rovnováhy mezi hydrofilními a hydrofobními složkami.

Vhodné neionické surfaktanty zahrnují polyetylenoxidové kondenzáty alkylfenolů, např. kondenzační produkty alkylfenolů (s alkylovou skupinou obsahující od 6 do 15 uhlíkových atomů v každé

konfiguraci nerozvětveného nebo rozvětveného řetězce) s 3 až 12 moly etylenoxidu na mol alkylfenolu.

Výhodné neionické surfaktanty jsou vodorozpustné a ve vodě dispergovatelné kondenzační produkty alifatických alkoholů (obsahujících od 8 do 22 uhlíkových atomů v každé konfiguraci nerozvětveného nebo rozvětveného řetězce) s 3 až 12 moly etylenoxidu na mol alkoholu. Zvláště výhodné jsou kondenzační produkty alkoholů majících alkylovou skupinu obsahující od 9 do 15 uhlíkových atomů s 4 až 8 moly etylenoxidu na mol alkoholu.

Semipolární neionické surfaktanty zahrnují vodorozpustné aminosidy obsahující jednu alkylovou skupinu o 10 až 18 uhlíkových atomech a dvě skupiny vybrané z alkylových nebo hydroxyalkylových skupin o 1 až 3 uhlíkových atomech; vodorozpustné fosfinoxydy obsahující jednu alkylovou skupinu o 10 až 18 uhlíkových atomech a dvě skupiny vybrané z alkylových a hydroxyalkylových skupin obsahujících od 1 do 3 uhlíkových atomů; a vodorozpustné sulfoxidy obsahující jednu alkylovou skupinu o 10 až 18 uhlíkových atomech a skupinu vybranou z alkylových a hydroxyalkylových skupin o 1 až 3 uhlíkových atomech.

Amfolytické surfaktanty zahrnují alifatické deriváty nebo alifatické deriváty heterocyklických sekundárních a terciárních aminů, kde alifatická skupina je nerozvětvený nebo rozvětvený řetězec a kde jeden z alifatických substituentů obsahuje od 8 do 18 uhlíkových atomů a nejméně jeden alifatický substituent obsahuje anionickou skupinu umožňující solubilizaci ve vodě.

Zwitterionické surfaktanty zahrnují deriváty alifatických, kvarterních, amonných, fosfoniových a sulfoniových sloučenin, kde

jeden z alifatických substituentů obsahuje od 8 do 18 uhlíkových atomů.

#### D. Volitelné plnivo s čisticí schopností

Prostředky podle předkládaného vynálezu mohou zahrnovat a výhodně zahrnují od 1 do 80, výhodně od 20 do 70% hmotnostních plniva s čisticí schopností. Lze použít plniva anorganická i organická.

Anorganická plniva s čisticí schopností zahrnují, ale nejsou jimi omezena, soli s kationty alkalických kovů, amonné soli a alkanolamonné soli polyfosfátů (jako příklady slouží tripolyfosfáty, difosforečnany a sklovité polymerní meta-fosfáty), fosfonátů, fytové kyseliny, silikátů, uhličitánů (včetně hydrogenuhličitánů a seskviuhličitánů), sulfátů a aluminosilikátů. Lze použít boritanová plniva stejně jako plniva obsahující materiály tvořící boritany, které produkují boritany za podmínek skladování detergentu nebo pracích podmínek (dále společné označení "boritanová plniva"). Pro praní při teplotě nižší než 50° C, zvláště nižší než 40° C, jsou v prostředcích podle předkládaného vynálezu výhodně použita neboritanová plniva.

Příkladem silikátových plniv jsou silikáty s kationty alkalických kovů, zvláště s poměrem  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  v rozsahu od 1,6:1 do 3,2:1, a vrstvené silikáty jako např. vrstvené silikáty sodné popsané v U.S. Patentu 4 664 839, vydaném 12.5. 1987 H.P. Rieckovi, uvedeném zde jako reference. Ovšem lze použít i jiné silikáty.

Příkladem uhličitánových plniv jsou uhličitany alkalických kovů a kovů alkalických zemin včetně uhličitanu sodného a seskviuhličitanu a jejich směsí s ultrajemným uhličitánem vápenatým, což je uvedeno v German Patent Application No.

2 321 001 publikovaném 15.11. 1973 a je zde uvedeno jako reference.

V prostředcích podle předkládaného vynálezu lze použít aluminosilikátová plniva. Aluminosilikátová plniva lze vyjádřit tímto empirickým vzorcem  $M_z(zAlO_2 \cdot ySiO_2)$ , kde M je sodík, draslík, amoniový nebo substituovaný amoniový kationt, z je číslo od 0,5 do 2 a y je 1; tento materiál má výměnnou kapacitu hořečnatých iontů nejméně 50 mg ekvivalentu tvrdosti  $CaCO_3$  na gram bezvodého aluminosilikátu. Výhodnými aluminosilikáty jsou zeolitová plniva vyjádřená vzorcem  $Na_z((AlO_2)_z(SiO_2)_y) \cdot xH_2O$ , kde z a y jsou celá čísla 6 a více, molární poměr z:y je v rozsahu od 1 do 0,5 a x je celé číslo od 15 do 264. Výhodné syntetické krystalické aluminosilikátové intově výměnné materiály podle předkládaného vynálezu jsou dostupné pod označením Zeolit A, Zeolit P (B) a Zeolit X.

Specifickými příklady polyfosfátů jsou tripolyfosfáty s kationty alkalických kovů, difosforečnan sodný, draselný a amonný, ortofosforečnan sodný a draselný a polymetafosfát sodný se stupněm polymerace v rozsahu od 6 do 21 a soli fytové kyseliny.

Organická plniva s čisticím účinkem výhodná pro účely předkládaného vynálezu zahrnují polykarboxylátové sloučeniny s velkým množstvím karboxylátových skupin, výhodně nejméně se 3 karboxyláty. Polykarboxylátová plniva lze obecně přidat do prostředku ve formě kyseliny, ale také ve formě neutralizované soli. Při použití ve formě soli jsou výhodné soli s kationty alkalických kovů jako je sodík, draslík a litium, nebo alkanolamonné soli.

Jedna důležitá kategorie polykarboxylátových plniv zahrnuje eterové polykarboxyláty. Příklady použitelných eterových

polykarboxylátů zahrnují oxydisukcinát, jak je uvedeno v U.S. Patentu 3 128 287, Berg, vydáno 7.4. 1964, a v U.S. Patentu 3 635 830, Lamberti a kol., vydáno 18.1. 1972, a oba jsou zde uvedeny jako reference.

Specifický typ eterových polykarboxylátů použitelných jako plniv podle předkládaného vynálezu také zahrnuje látky podle obecného vzorce  $CH(A)(COOX)-CH(COOX)-O-CH(COOX)-CH(COOX)(B)$ , kde A je H nebo OH; B je H nebo  $-O-CH(COOX)-CH_2(COOX)$  a X je H nebo kationt tvořící sůl. Vhodné příklady těchto plniv jsou uvedeny v U.S. Patentu 4 663 071, Bush a kol., vydáno 5.5. 1987.

Vhodné eterové polykarboxyláty také zahrnují cyklické sloučeniny, zvláště alicyklické sloučeniny, jak jsou popsány v U.S. Patentech 3 923 679; 3 835 163; 4 158 635; 4 120 874 a 4 102 903, všechny jsou zde uvedeny jako reference. Další plniva s čisticí schopností podle předkládaného vynálezu zahrnují eterové hydroxypolykarboxyláty a kopolymery maleinanhydridu s etylenem nebo vinylmetyleterem, 1,3,5-trihydroxybenzen-2,4,6-trisulfonovou kyselinou a karboxymetyloxybutandiovou kyselinou.

Organická polykarboxylátová plniva také zahrnují různé soli polyoctových kyselin s kationty alkalických kovů, amoniovým a substituovaným amoniovým kationtem. Příklady zahrnují sodné, draselné, litné, amonné substituované amonné soli etylendiamintetraoctové kyseliny a nitrilotrioctové kyseliny.

Dále jsou zde zahrnuty polykarboxyláty jako kyselina mellitová, butandiová, oxydibutandiová, polymaleinová,

benzen-1,3,5-trikarboxylová a karboxymetyloxybutandiová a jejich rozpustné soli.

Citrátová plniva, např. kyselina citronová a její rozpustné soli (zvláště sodná sůl), jsou polykarboxylátová plniva, která lze použít v granulárních detergentových prostředcích podle předkládaného vynálezu.

Další karboxylátová plniva zahrnují karboxylované uhlovodíky uvedené v U.S. Patentu 3 723 322, Diehl, vydáno 28.3. 1973, uvedeném zde jako reference.

Vhodné pro použití v detergentových prostředcích podle předkládaného vynálezu jsou také 3,3-dikarboxy-4-oxa-1,6-hexandioáty a příbuzné sloučeniny uvedené v U.S. Patentu 4 566 984, Bush, vydaném 28.1. 1986, uvedeném zde jako reference. Použitelná sukcinátová plniva zahrnují  $C_5$  až  $C_{20}$  alkylbutandiové kyseliny a jejich soli. Sukcinátová plniva jsou výhodně použita ve formě jejich vodorozpustné soli včetně sodné, draselné, amonné a alkanolamonné soli.

Příklady použitelných plniv také zahrnují sodný a draselný karboxymetylmalonát, karboxymetyloxysukcinát, cis-cyklohexanhexakarboxylát, cis-cyklopentantetrakarboxylát, vodorozpustné polyakryláty a kopolymery maleinanhydridu s vinylmetyleterem nebo etylenem.

Další vhodné polykarboxyláty jsou polyacetalové karboxyláty uvedené v U.S. Patentu 4 144 226, Crutchfield a kol., vydáno 13.3. 1979, uvedeném zde jako reference.

Polykarboxylátová plniva jsou také uvedena v U.S. Patentu 3 308 067, Diehl, vydáno 7.3. 1967, uvedeném zde jako reference.

Takové materiály zahrnují vodorozpustné soli homo- a kopolymerů alifatických karboxylových kyselin jako je kyselina maleinová, itakonová, mesakonová, fumarová, akonitová, citrakonitová a metylenmalonová.

Lze použít i další organická plniva známá v oboru, např. monokarboxylovou kyselinu a její rozpustné soli mající dlouhý uhlovodíkový řetězec. Ta zahrnují materiály obecně se vztahující k "mýdlům". Běžně se používají řetězce o délce  $C_{10}$  až  $C_{20}$  a uhlovodíkový řetězec může být nasycený nebo nenasycený.

Výhodně plnivo s čisticí schopností podle předkládaného vynálezu vybráno ze skupiny sestávající ze solí, výhodně sodné soli, uhličitanů, silikátů, sulfátů, fosfátů, aluminosilikátů, citronové kyseliny a jejich směsí.

#### E. Pomocný enzym

Libovolně a výhodně ingredience zahrnují pomocné enzymy, zvláště peroxidázu, celulázu a jejich směsi. "Pomocným enzymem" je myšlen jeden nebo více enzymů přidaných do prostředku spolu s proteázou.

Množství pomocného enzymu v prostředcích podle předkládaného vynálezu se liší podle typu enzymu a účelu použití. Obecně lze říci, že se pomocné enzymy výhodně používají v množství od 0,0001 do 1,0, výhodněji od 0,001 do 0,5% hmotnostních prostředku na aktivní bázi těchto pomocných enzymů.

Lze použít purifikované nebo nepurifikované formy těchto enzymů. Enzymy produkované chemicky nebo geneticky modifikovanými mutantami jsou zde samozřejmě zahrnuty stejně jako uzavřené strukturální varianty enzymu.

## F. Ostatní přísady

Lze zahrnout i ostatní přísady vhodné k použití v prostředcích podle předkládaného vynálezu, jako je voda, vonná látka, optické zjasňující činidlo, přídavné chemikálie pro zlepšení vlastností jako je křemenné sklo, polyetylenglykol, barviva a peroxykyseliny. Výhodná množství přísad se pohybují v rozmezí od 0,5 do 5% hmotnostních prostředku pro polyetylenglykol (výhodně o molekulové hmotnosti od 5 000 do 10 000, nejvýhodněji 8 000), od 0,01 do 0,7% hmotnostních fluorescenčních bělicích a/nebo opticky zjasňujících činidel a od 0,01 do 1,0% hmotnostních vonné látky.

Detergentové prostředky podle předkládaného vynálezu nemusí obsahovat kvarterní amonné soli k prodloužení doby tvorby aktivního kyslíku nebo k dosažení vhodné vysokých hladin aktivního kyslíku v bělicím roztoku a mohou být v podstatě bez přítomnosti kvarterních amonných solí.

Granulární detergentový prostředek je přidán do pracího roztoku obvykle v množství 1/4 odměrného kalíšku.

Tento vynález nejvýhodněji poskytuje nefosfátové granulární prací detergentové prostředky zahrnující, vztaheno na hmotnost prostředku:

- a. od 2 do 7% hmotnostních nonanoyloxybenzensulfonátu (NOBS) a od 2 do 7% hmotnostních peroxoboritanu sodného;
- b. od 0,096 do 0,32 aktivní Proteázy C na gram prostředku; a
- c. od 2 do 25% hmotnostních  $C_{12}$  až  $C_{13}$  lineárního alkylbenzensulfonátu sodného a  $C_{14}$  až  $C_{15}$  alkylsulfátu sodného.

Předkládaný vynález dále poskytuje způsob čištění tkanin ve vodě kontaktem tkaniny s pracím roztokem, který obsahuje účinné množství detergentových prostředků popsaných viz výše.

Promíchávání je kvůli dobrému vyčištění výhodně prováděno v pračce. Po praní výhodně následuje sušení vlhké tkaniny v běžných sušičkách prádla. Účinné množství granulárního detergentového prostředku pro praní v pračce je výhodně od 500 do 7 000 dílů na milion, výhodněji od 1 000 do 3 000.

Následující příklady objasňují prostředky podle předkládaného vynálezu, ale neznamení nutně jejich omezení nebo změnu uvedeného rozsahu předkládaného vynálezu.

### Příklady

Prací účinnost různých proteáz se vyhodnocuje v přítomnosti bělicího systému n-nonanoyloxybenzensulfonát (NOBS)/peroxoboritan sodný (PB1) v nefosfátových detergentových granulích připravených smísením:

Materiál	% hmotnostní
C <sub>11</sub> až C <sub>13</sub> lineární alkylbenzensulfonát sodný	15,33
C <sub>14</sub> až C <sub>15</sub> alkylsulfát sodný	6,57
aluminosilikát sodný	31,52
uhličitan sodný	12,93
síran sodný, vlhký, různorodý	30,92

Do detergentových granulí obsahujících bělicí činidlo jsou přidány následující proteázy v množství 64 mg aktivního enzymu na 100 g produktu: Maxacal<sup>®</sup> ex IBIS; trojná varianta alkalické serinové

proteázy z Bacillu, kde tyrosin nahradil valin na pozici 104, serin nahradil asparagin na pozici 123 a alanin nahradil threonin na pozici 274 (popsáno v EP 90915958:4) zmíněno dále viz Proteáza C; a varianta Proteázy C zmíněno dále viz Proteáza C1.

Bělicí účinnost n-nonanoyloxybenzensulfonátu a enzymatická účinnost proteázy byly určeny v sériích experimentů srovnáváním bělení tkanin a odstraňování skvrn působením alkalických detergentových granulí (směs viz výše) samotných a působením detergentovými granulemi s peroxykyselinou, působením detergentových granulí s proteázou a působením detergentových granulí s peroxykyselinou i proteázou.

Do každé ze čtyř plně naplněných automatických praček bylo přidáno 2,27 kg přirozeně znečištěných balastních tkanin a 64 l městské vody o teplotě 35°C a tvrdosti 6 g/3,785 l (americký galon). Do jedné pračky bylo přidáno 87 g pouze granulárního detergentového prostředku, do druhé pračky bylo přidáno 87 g granulárního detergentového prostředku a tolik NOBS/PBT, aby vedlo k množství 4,2 dílů na milion aktivního kyslíku (AO<sub>2</sub>) v pracím roztoku. Do třetí pračky bylo přidáno 87 g granulárního detergentového prostředku a proteázy v množství 64 mg aktivního enzymu na 100 g finálního prostředku. Do čtvrté pračky bylo přidáno 87 g granulárního detergentového prostředku a stejné množství bělicího činidla a proteázy jako do druhé, respektive třetí pračky. Poměr E/B pro každý z typů působení činil 15,2.

Do každého z výše popsaných pracích roztoků byly přidány dvě sady přirozeně znečištěných bílých tkanin a dvě sady uměle poskvrněných vzorků. V pračkách pak proběhly normální prací a

oplachovací cykly a balastní a zkušební tkaniny byly vysušeny sušidlem. Tato procedura byla opakována čtyřikrát pokaždé s použitím různých sad balastních tkanin, přirozeně znečištěných bílých tkanin a uměle poskvrněných vzorků.

Po ukončení čtyř opakování procedury byly tkaniny a vzorky umístěny pod vhodný světelný zdroj, aby bylo možno porovnat odstranění znečištění a skvrn. Tři kvalifikovaní odborníci pak srovnávali míru odstranění znečištění a skvrn za pomoci následující stupnice:

- 0: žádný rozdíl mezi dvěma vzorky
- 1: považováno za rozdíl
- 2: je jisté, že existuje rozdíl
- 3: je jisté, že existuje značný rozdíl
- 4: je jisté, že existuje velmi značný rozdíl.

Podle tohoto odstupňování byly přirozeně znečištěné bílé tkaniny srovnávány na zlepšení bělosti a uměle poskvrněné vzorky na odstranění skvrn. Takto získané stupně pak zprůměrováním a normalizováním poskytly konečné výsledky. Hodnoty účinnosti praní mastných skvrn jsou uvedeny v Tabulce 1.

Tabulka 1: Typ působení a průměrný relativní stupeň

	A	B	C	D
Proteáza	Bez proteázy Bez bělicího čínidla	Pouze bělicí čínidlo	Pouze proteáza	Bělicí čínidlo + proteáza
Maxacal®	0,00	0,88	3,00	4,25 s
Proteáza C	0,00	0,82	2,67	4,20 s
Proteáza C1	0,00	1,18	1,86	4,04 s

s= statisticky významný rozdíl (hladina spolehlivosti 95%) relativně vzhledem ke všem ostatním typům působení.

Tyto hodnoty ukazují neočekávanou synergii mezi bělicím činidlem a proteázou při čištění mastných skvrn. Všechny testované proteázy vykazovaly větší účinnost než by byly předpokládáné příspěvky jednotlivě přidaného bělicího činidla a proteázy, jak je uvedeno v Tabulce 1A.

Tabulka 1A

	B + C	D
Maxacal®	3,88	4,25 s
Proteáza C	3,59	4,20 s
Proteáza C1	3,04	4,04 s

## Příklad 2

V tomto příkladu byly jako v příkladu 1 testovány proteázy v množství 32 mg aktivního enzymu na 100 g detergentového prostředku obsahujícího bělicí činidlo. Poměr E/B pro tento typ působení činil 7,6. Opět byla při čištění mastných skvrn zjištěna neočekávaná synergie mezi bělicím činidlem (NOBS/PB1) a proteázou. Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 2.

Tabulka 2: Typ působení a průměrný relativní stupeň

	A	B	C	D
Proteáza	Bez proteázy Bez bělicího činidla	Pouze bělicí činidlo	Pouze proteáza	Bělicí činidlo + Proteáza
Maxacal®	0,00	1,25	2,53	4,57 s
Proteáza C	0,00	1,47	2,10	4,04 s
Proteáza C1	0,00	1,10	2,75	4,43 s

s= statisticky významný rozdíl (hladina spolehlivosti 95%) relativně vzhledem ke všem ostatním typům působení.

Tabulka 2A

	B + C	D
Maxacal®	3,78	4,57 s
Proteáza A	3,57	4,04 s
Proteáza B	3,85	4,43 s

Tabulka 2A ukazuje, že (v souladu s tímto testem účinnosti praní) bělicí činidlo spolu s proteázou (vzorek D) vykazuje významně lepší účinnost oproti příspěvkům jednotlivě přidaného bělicího činidla (vzorek B) a testovaných proteáz (vzorek C).

### Příklad 3

V přítomnosti různých systémů bělicích činidel obsažených v detergentovém prostředku jako v příkladu 1 bylo testováno několik proteáz. Proteáza C v množství 32 mg aktivního enzymu na 100 g finálního prostředku byla testována v přítomnosti systémů bělicích činidel obsahujících benzoyloxybenzensulfonát (BOBS)/PB1 a tetraacetyletylendiamin (TAED)/PB1 (poměr E/B činil 7,6). Také Proteáza C byla testována v množství 6,4 mg aktivního enzymu na 100 g finálního prostředku v přítomnosti nonylamidu monoperoxyadipové kyseliny (NAPAA) (poměr E/B činil 1,5). Proteáza C1 byla hodnocena v přítomnosti NAPAA v množství 6,4 mg aktivního enzymu na 100 g finálního prostředku (poměr E/B činil 15,2). Při tomto testování bylo přidáno dostatečné množství bělicího činidla tak, aby bylo dosaženo úrovně aktivního kyslíku 4,2 dílů na milion. Hodnoty účinnosti čištění mastných skvrn jsou uvedeny v Tabulce 3.

Tabulka 3: Typ působení a průměrný relativní stupeň

	A	B	C	D
Proteáza	Bez proteázy Bez bělicího činidla	Pouze bělicí činidlo	Pouze proteáza	Bělicí činidlo + proteáza
Proteáza C/BOBS	0,00	0,09	1,48	2,08 s
Proteáza C/TAED	0,00	0,35	2,09	2,31
Proteáza C/NAPAA	0,00	0,86	2,44	3,68 s
Proteáza C1/NAPAA	0,00	0,80	2,00	3,14 s

s= statisticky významný rozdíl (hladina spolehlivosti 95%) relativně vzhledem ke všem ostatním typům působení.

Tyto hodnoty vykazují za těchto podmínek neočekávanou synergii mezi bělicím činidlem a proteázou, kromě systému bělicího činidla TAED/PB1.

Tabulka 3

	B + C	D
Maxacal®/BOBS	1,57	2,08 s
Proteáza C/TAED	2,44	2,31
Proteáza C/NAPAA	3,30	3,68 s
Proteáza C1/NAPAA	2,80	3,14 s

Tabulka 3A ukazuje, že (v souladu s tímto testem účinnosti praní) bělicí činidlo spolu s proteázou (vzorek D) vykazuje významně lepší účinnost oproti příspěvkům jednotlivě přidaného bělicího činidla (vzorek B) (kromě TAED) plus testovaných proteáz (vzorek C).

#### Příklad 4

Proteáza C byla testována v množství 12,8 mg aktivního enzymu na 100 g prostředku (stejný postup a stejný detergentový prostředek jako v Příkladu 1) za sníženého množství NOBS/PB1 (2,7 dílů na milion AO) a za nižší teploty. Poměr E/B pro tento příklad činil 4,7. Praní bylo

prováděno při teplotě 21 °C a tvrdosti vody 8 g/3,785l (americký galon). Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 4.

Tabulka 4: Typ působení a průměrný relativní stupeň

	A	B	C	D
Skvrny	Bez proteázy Bez bělicího čínidla	Pouze bělicí čínidlo	Pouze proteáza	Bělicí čínidlo + proteáza
Tuk	0,00	1,34	1,28	3,39 s
Omáčka	0,00	0,00	-0,13	0,74 s
Betakaroten	0,00	1,61	-0,50	2,49 s

s= statisticky významný rozdíl (hladina spolehlivosti 95%) relativně vzhledem ke všem ostatním typům působení.

Hodnoty v Tabulce 4 opět vykazují neočekávanou synergii mezi bělicím čínidlem (při tomto sníženém množství bělicího čínidla) a proteázou při působení na skvrny od tuku, omáčky a betakarotenu.

Tabulka 4A

Skvrny	B + C	D
Tuk	2,62	3,39 s
Omáčka	-0,13	0,74 s
Betakaroten	1,11	2,49 s

Tabulka 4A ukazuje, že (v souladu s tímto testem účinnosti praní) bělicí čínidlo spolu s proteázou (vzorek D) vykazuje významně lepší účinnost oproti příspěvkům jednotlivě přidaného bělicího čínidla (vzorek B) plus testovaných proteáz (vzorek C).

Proteázu C lze zaměnit jinými proteázami jako Proteázou B, Maxacalem® a BPN'. Množství proteázy může kolísat v rozmezí od 0,064 do 0,64 mg aktivního enzymu na gram prostředku.

NOBS lze zaměnit jinými bělicími činidly jako BOBS, NAPAA, nonylamidem kyseliny peroxybutandiové (NAPSA) a fenylsulfonátovou solí 6-nonylamino-6-oxihexanové kyseliny a jinými aktivátory bělicího činidla na bázi NAPAA. Množství bělicího činidla může kolísat v rozmezí od 0,5 do 20% hmotnostních prostředku. Namísto peroxoboritanu sodného lze použít hydrát peroxouhličitanu sodného v množství od 0,5 do 20% hmotnostních prostředku.

#### Příklad 5

Prostředek podle předkládaného vynálezu zahrnuje:

Materiál	% hmotnostní
C <sub>11</sub> až C <sub>13</sub> lineární alkylbenzensulfonát sodný	10,36
C <sub>14</sub> až C <sub>15</sub> alkylsulfát sodný	2,96
C <sub>14</sub> až C <sub>15</sub> alkyletoxysulfát sodný	1,48
aluminosilikát sodný	21,30
uhličitan sodný	25,30
kyselina citronová	3,00
n-nonanoyloxybenzensulfonát sodný	4,73
peroxoboritan sodný monohdrát	3,54
Proteáza C	0,11*
polyetylglykol	1,06
polyakrylát sodný	2,72
silikát sodný	1,85
fluorescenční bělicí činidlo, vlhké, různorodé	11,97

\* označuje mg aktivního enzymu na gram prostředku

NOBS lze nahradit jinými bělicími činidly jako ke BOBS, NAPAA a NAPSA (všechny definovány viz výše). Proteázu C lze nahradit jinými proteázami jako je Proteáza B, Maxacal® a BPN´.

#### Příklad 6

Prací tyčinky vhodné k ručnímu praní znečištěných tkanin jsou připraveny standardními extruzními způsoby a zahrnují:

Složka	% hmotnostní
C <sub>12</sub> lineární alkylbenzensulfonát	30
fosfát (jako tripolyfosfát)	7
uhličitan sodný	25
difosforečnan sodný	7
monoetanolamid mastných kyselin z kokosového oleje	2
Zeolit A (0,1-10 mikronů)	5
karboxymethylceluloza	0,2
polyakrylát (molekulová hmotnost 1400)	0,2
n-nonanoyloxybenzensulfonát sodný	5
peroxouhličitan sodný	5
optické zjasňující činidlo, vonná látka	0,2
Proteáza C	0,3*
lipáza (jako Lipoláza®)	0,3
síran vápenatý	1
síran hořečnatý	1
voda	4
plnivo**	doplnění do 100%

\* označuje mg aktivního enzymu na gram prostředku

\*\* lze vybrat z vhodných materiálů jako  $\text{CaCO}_3$ , talek, jílu, silikáty a podobně. Detergentové prací tyčinky jsou připravovány jako běžné mýdlové nebo detergentové tyčinky pomocí zařízení běžně známého v oboru.

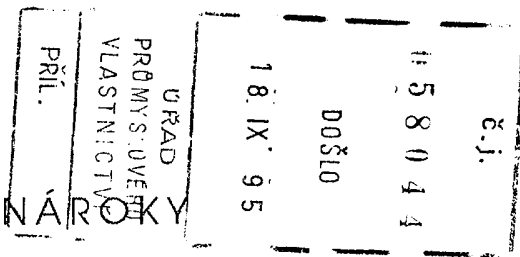
#### Průmyslová využitelnost

Předkládaný vynález se týká granulárních detergentových prostředků, které poskytují zvláště účinné povrchové čištění tkanin, a lze je proto použít pro výrobu pracích prostředků. Předkládaný vynález se také týká způsobů čištění tkanin za použití takových detergentových prostředků.

~~PATENTSERVIS  
Praha a.s.~~

~~•8•~~

~~Kadlec~~



1. Granulární detergentové prostředky, vyznačující se tím, že poskytují zvláště účinné povrchové čištění tkanin a zahrnují:

A) od 0,5 do 20% hmotnostních prostředku bělicího činidla, což je obecně nerozpustná organická peroxykyselina, jejíž odpovídající karboxylová kyselina má hodnotu hydrofobní-lipofilní rovnováhy v rozsahu od 3 do 6,5, výhodně od 4 do 6,5;

B) od 0,064 do 0,64 mg, výhodně od 0,096 do 0,32 mg, aktivní proteázy na gram prostředku, kde proteáza je dále přítomná v množství dostatečném k poskytnutí poměru mg aktivní proteázy na 100 gramů prostředku ku dílům na milion teoretického množství aktivního kyslíku peroxykyseliny v rozsahu od 1:1 do 20:1; a

C) od 1 do 40% hmotnostních prostředku detergentového surfaktantu vybraného z anionických, neionických, amfolytických nebo zwitterionických surfaktantů a jejich kombinací; výhodně od 2 do 20% hmotnostních anionického surfaktantu.

2. Granulární detergentové prostředky podle nároku 1, vyznačující se tím, že

A) organická peroxykyselina je vybrána ze skupiny sestávající z

4-nonylamino-4-oxoperoxybutanové	kyseliny;
6-(nonylamino)-6-oxoperoxyhexanové	kyseliny;
1,12-diperoxydodekandiové	kyseliny;
heptylsulfonylperoxypropanové	kyseliny;

decylsulfonylperoxypropanové kyseliny; heptyl-, oktyl-, nonyl-, decylsulfonylperoxybutanové kyseliny; a jejich směsí;

B) aktivní proteáza zahrnuje modifikovanou bakteriální serinovou proteázu získanou z *Bacillu subtilis* nebo *Bacillu licheniformis*;

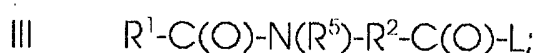
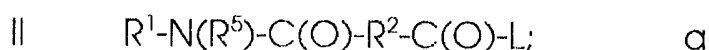
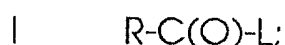
C) anionický surfaktant je vybrán ze skupiny sestávající z  $C_{11}$  až  $C_{13}$  lineární alkybenzensulfonátu,  $C_{12}$  až  $C_{16}$  alkylsulfátu, metylestersulfonátu a kombinací těchto surfaktantů; a

D) prostředek dále zahrnuje od 20 do 70% hmotnostních prostředku detergentového plniva.

3. Granulární detergentové prostředky, vyznačující se tím, že poskytují zvláště účinné povrchové čištění tkanin a zahrnují:

A) bělicí činidlo, které zahrnuje od 0,5 do 20%, výhodně od 1 do 10% hmotnostních prostředku, aktivátoru bělicího činidla přítomného v kombinaci s bělicím peroxidovým činidlem schopným poskytovat peroxid vodíku, který reaguje s aktivátorem bělicího činidla za vzniku organické peroxykyseliny in situ v bělicím roztoku tvořeném prostředkem; kde

i) aktivátor bělicího činidla má obecný vzorec:



kde R je alkylová skupina obsahující od 5 do 18 uhlíkových atomů, přičemž jeho nejdelší částí je lineární alkylový řetězec, a zahrnující karbonylové seskupení s 6 až 10 uhlíkovými atomy; R<sup>1</sup> je alkylová skupina obsahující od 6 do 12 uhlíkových atomů; R<sup>2</sup> je alkylenová skupina obsahující od 1 do 6 uhlíkových atomů; R<sup>5</sup> je H nebo alkyl, aryl nebo alkylaryl obsahující od 1 do 10 uhlíkových atomů; a L je odstupující skupina, konjugovaná kyselina o pK<sub>a</sub> v rozsahu od 6 do 13;

ii) molární poměr peroxidu vodíku poskytnutého bělicím peroxidovým činidlem aktivátoru bělicího činidla je větší než 1,5; a

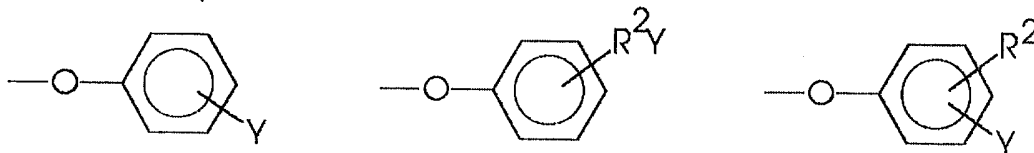
iii) hodnota hydrofobní-lipofilní rovnováhy karboxylové kyseliny odpovídající peroxykyselině tvořené in situ je v rozsahu od 3 do 6,5, výhodně od 4 do 6,5; a

B) od 0,064 do 0,64 mg, výhodně od 0,096 do 0,32 mg, aktivní proteázy na gram prostředku, kde proteáza je dále přítomná v množství dostatečném k poskytnutí poměru mg aktivní proteázy na 100 gramů prostředku ku dílům na milion teoretického množství aktivního kyslíku peroxykyseliny v rozsahu od 1:1 do 20:1; a

C) od 1 do 40% hmotnostních prostředku detergentového surfaktantu vybraného z anionických, neionických, amfolytických nebo zwitterionických surfaktantů a jejich kombinací, výhodně od 2 do 25% hmotnostních anionického surfaktantu.

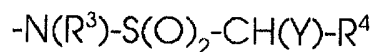
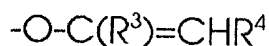
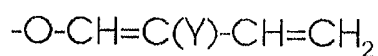
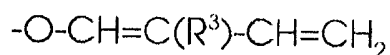
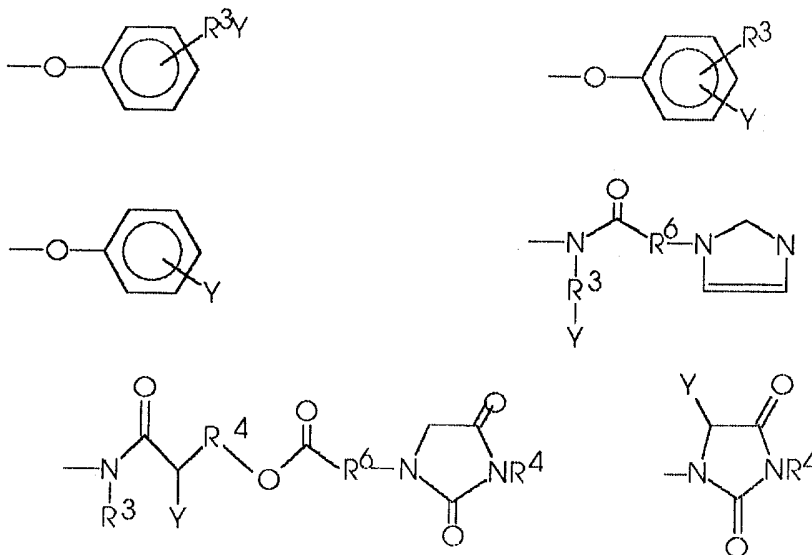
4. Granulární detergentové prostředky podle nároku 3, vyznačující se tím, že aktivátor bělicího činidla má strukturu podle obecného vzorce I, kde R je alkylová skupina obsahující od 5 do 12 uhlíkových atomů, přičemž jeho nejdelší částí je lineární

alkylový řetězec, a zahrnující karbonylové seskupení s 6 až 10 uhlíkovými atomy; a L je vybrána ze skupiny sestávající z:



kde  $R^2$  je alkylový řetězec obsahující od 1 do 8 uhlíkových atomů a Y je  $-\text{SO}_3\text{-M}^+$  nebo  $-\text{COO-M}^+$ , kde M je alkalický kov, amoniový nebo substituovaný amoniový kationt.

5. Granulární detergentové prostředky podle nároku 3, vyznačující se tím, že aktivátor bělicího činidla má strukturu podle obecného vzorce II nebo III, kde odstupující skupina L je vybrána ze skupiny sestávající z



kde  $R^6$  je alkylenová, arylenová nebo alkylarylenová skupina obsahující od 1 do 14 uhlíkových atomů,  $R^3$  je alkylový řetězec obsahující od 1 do 8 uhlíkových atomů,  $R^4$  je H nebo  $R^3$  a Y je H nebo solubilizující skupina.

6. Granulární detergentové prostředky podle nároku 5, vyznačující se tím, že ve struktuře odstupující skupiny je skupina Y vybrána ze skupiny sestávající z  $--SO_3-M+$ ,  $--COO-M+$ ,  $--SO_4-M+$ ,  $(-N+R^3)X-$  a  $O\leftarrow N(R^3)$ ,  $R^3$  je alkylový řetězec obsahující od 1 do 4 uhlíkových atomů, M je alkalický kov, amoniový nebo substituovaný amoniový kationt a X je aniont vybraný ze skupiny sestávající z aniontů halogenidu, hydroxidu, metylsulfátu a acetátu.

7. Granulární detergentové prostředky podle nároku 3, vyznačující se tím, že

A) aktivátor bělicího činidla je vybrán ze skupiny sestávající z nonanoyloxybenzensulfonátu sodného a benzoyloxybenzensulfonátu sodného;

B) peroxidové bělicí činidlo je vybráno ze skupiny sestávající z peroxoboritanu sodného a hydrátu peroxouhličitanu sodného a je přítomno v množství od 1% do 10% hmotnostních prostředku;

C) molární poměr peroxidu vodíku poskytnutého bělicím peroxidovým činidlem aktivátoru bělicího činidla je od 2 do 10;

D) aktivní proteáza zahrnuje modifikovanou bakteriální serinovou proteázu získanou z *Bacillus subtilis* nebo *Bacillus licheniformis*;

~~58044~~

E) anionický surfaktant je vybrán ze skupiny sestávající ze solí  $C_{11}$  až  $C_{13}$  lineárního alkylbenzensulfonátu,  $C_{12}$  až  $C_{16}$  alkylsulfátu, metylestersulfonátu a kombinací těchto surfaktantů; a

F) prostředek dále zahrnuje od 20 do 70% hmotnostních prostředku detergentového plniva.

8. Granulární detergentové prostředky, vyznačující se tím, že poskytují zvláště účinné povrchové čištění tkanin a zahrnují:

A) od 1 do 1,0% hmotnostních prostředku bělicího peroxidového činidla na bázi obecně nerozpustných organických peroxykyselin vybraného ze skupiny sestávající z

4-nonylamino-4-oxoperoxybutanové	kyseliny;
6-(nonylamino)-6-oxoperoxyhexanové	kyseliny;
1,12-diperoxydodekandiové	kyseliny;
heptylsulfonylperoxypropanové	kyseliny;
decylsulfonylperoxypropanové	kyseliny; heptyl-, oktyl-, nonyl-,
decylsulfonylperoxybutanové	kyseliny; a jejich směsí, výhodně
nonylamidu peroxyadipové	kyseliny nebo
1,2-diperoxydodekandiové	kyseliny;

B) od 0,096 do 0,32 mg na gram prostředku serinové proteázy bakteriálního původu;

C) od 2 do 25% hmotnostních prostředku detergentového surfaktantu vybraného ze skupiny sestávající z anionických a neionických surfaktantů a jejich kombinací.

9. Granulární detergentové prostředky, vyznačující se tím, že zahrnují:

A) od 1 do 10% hmotnostních prostředku bělicího peroxidového činidla vybraného ze skupiny sestávající z peroxoboritanu sodného, hydrátu peroxouhličitanu sodného a jejich kombinací;

B) od 1 do 10% hmotnostních prostředku aktivátoru bělicího činidla vybraného ze skupiny sestávající z nonanoyloxybenzensulfonátu sodného a benzoyloxybenzensulfonátu sodného;

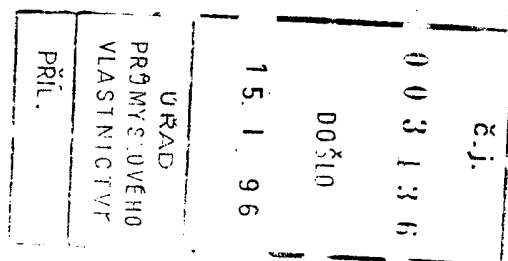
C) od 0,096 do 0,32 mg na gram prostředku serinové proteázy bakteriálního původu; a

D) od 2 do 25% hmotnostních prostředku detergentového surfaktantu vybraného ze skupiny sestávající z anionických a neionických surfaktantů a jejich kombinací.

10. Granulární detergentové prostředky podle nároku 8 nebo 9, vyznačující se tím, že

detergentový surfaktant je vybrán ze skupiny sestávající z lineárních alkybenzensulfonátů s kationtem alkalického kovu, alkyletylenoxidetersulfátů s kationtem alkalického kovu, alkylsulfátů s kationtem alkalického kovu nebo kombinací těchto surfaktantů.

11. Granulární detergentové prostředky podle kteréhokoliv z nároků 8, 9 nebo 10, vyznačující se tím, že dále zahrnují od 20



do 70% hmotnostních prostředku detergentového plniva vybraného ze skupiny sestávající z uhličitánů, silikátů, sulfátů, fosfátů, aluminosilikátů, citrátů a jejich kombinací.

12. Nefosfátové granulární detergentové prací prostředky podle nároku 9, vyznačující se tím, že zahrnují:

A) od 2 do 7% hmotnostních prostředku nonanoyloxybenzensulfonátu a od 2 do 7% hmotnostních prostředku peroxoboritanu sodného;

B) od 0,096 do 0,32 mg Proteázy C na gram prostředku; a

C) od 2 do 25% hmotnostních prostředku  $C_{11}$  až  $C_{13}$  lineárního alkylbenzensulfonátu sodného a  $C_{14}$  až  $C_{15}$  alkylsulfátu sodného.

13. Způsob čištění tkanin v pracím roztoku kontaktem tkanin s pracím roztokem, vyznačující se tím, že prací roztok obsahuje účinné množství granulárního detergentového prostředku podle kteréhokoliv z nároků 1, 3, 8 nebo 9.

~~PATENTSERVIS  
Praha a.s.~~

~~8  
Kudrle~~