

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

4176-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **24. 06. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **28.06.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/020824**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16. 06. 99**
(Věstník č. 6/99)

(86) PCT číslo: **PCT/US97/10117**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 98/00511**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 11 D 17/00
C 11 D 3/386

(71) Přihlášovatel:

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY,
Cincinnati, OH, US;

(72) Původce:

Goderis Iwein Jozef Maria Jaak,
Boortmeerbeek, BE;
Boutique Jean-Pol, Gembloux, BE;
Meyer Axel, Brussels, BE;
Johnston James Pyott, Overijse, BE;
Wevers Jean, Steenhuffel, BE;
Gualco Lorenzo, Stormbeek-Bever, BE;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1,
Praha 4, 14000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Nevodný čisticí prostředek obsahující
enzymy**

(57) Anotace:

Popsán je nevodný tekutý čisticí prostředek obsahující sypký enzymatický materiál, uvedený prostředek má průměrnou velikost částic sypkého enzymatického materiálu nižší než 600 mikrometrů.

CZ 4176-98 A3

NEVODNÝ ČISTÍCÍ PROSTŘEDEK OBSAHUJÍCÍ ENZYMY

Oblast vynálezu

Vynález se dotýká tekutých pracích čisticích prostředků, které mají nevodný charakter a obsahují sypký enzymatický materiál se sníženou průměrnou velikostí částic.

Dosavadní stav techniky

Nevodné tekuté čisticí prostředky jsou na poli čisticích produktů současného stavu techniky velmi dobře známým objektem. Tato třída čisticích prostředků je velmi zajímavá zejména z hlediska zvýšené chemické slučitelnosti složek čisticích prostředků, obzvláště sypkých enzymatických materiálů.

Sypké enzymatické materiály v takových nevodných produktech jsou méně reaktivní než v případě, jestliže tyto byly rozpuštěny ve vodném tekutém počátečním materiálu.

Problémem spojeným s použitím enzymatických sypkých materiálů je skutečnost, že tyto produkty mají sklon fázovat odděleně jako rozptýlený nerozpustný pevný sypký materiál klesající ze suspenze a usazující se na dně obalu, který obsahuje tekutý čisticí produkt.

Fázové stabilizační prostředky, např. zahušťovadla nebo kontrolní činidla viskozity, mohou být dodávána do těchto produktů s cílem zvýšit jejich fyzikální stabilitu. Tyto materiály jsou však nákladné a objemné bez podílu na pracích/čisticích účincích čisticích prostředků.

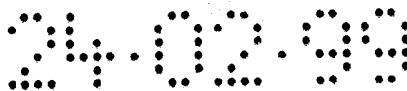
Dalším problémem spojeným s otázkou použití sypkých enzymatických materiálů je také zjištění, že sypká enzymatické hmota může zahrnovat v konečném produktu optické nestejnorodé částice. Tato otázka představuje problém estetiky prostředků, která je klíčovou základní otázkou v takových pojmech jako je akceptovatelnost produktu na trhu.

Ve shodě s výše uvedenou skutečností musí výrobce nevodného tekutého čisticího prostředku řešit složitou otázku formulace fyzicky stálého nevodného čisticího prostředku zajišťujícího efektivní účinky inkorporovaných enzymů během praní, mytí.

Žadatel nyní překvapivě objevil skutečnost, že sypký enzymatický materiál se sníženou průměrnou velikostí částic inkorporovaný v tekutém nevodném čisticím prostředku řeší výše uvedenou otázku a problém.

Výhodou vynálezu je tedy příprava sypkých enzymatických materiálů tvořících složku tekutých čisticích prostředků, které zajišťují efektivní účinky enzymů při praní, jsou fyzicky stálé a opticky akceptovatelné.

EP dokument 0,541,610 odhaluje přípravu nevodných tekutých čisticích prostředků obsahujících



více než 8 % anionových povrchově aktivních látek mokrým mletím směsi obsahující perkyslíkové bělidlo. Průměrná velikost částic získaných následně po ukončení mletí se pohybuje ve výhodném rozmezí 1 až 5 mikronů. Tento dokument neodhaluje nebo nenavrhuje použití sypkých enzymatických materiálů dávajících výhody předloženého vynálezu.

Podstata vynálezu

Předložený vynález se vztahuje na tekuté nevodné čisticí prostředky obsahující sypký enzymatický materiál charakterizované v tom, že průměrná velikost částic uvedeného sypkého enzymatického materiálu je nižší než 600 mikronů.

Sypké enzymatické materiály

Sypké enzymatické materiály vhodné pro účely předloženého vynálezu obsahují jeden nebo více enzymů, které zajišťují čisticí účinky a/nebo další výhody ošetření textilií.

Uvedené enzymy zahrnují enzymy volené ze skupiny zahrnující celulózy, hemicelulózy, peroxidázy, proteázy, gluko-amylázy, amylázy, xylanázy, lipázy, esterázy, kutinázy, pektinázy, keratanázy, reduktázy, oxidázy, fenoloxidázy, lipoxidázy, ligninázy, pululanázy, tanázy, pentosanázy, malanázy, β -glukanázy, arabinosidázy, hyaluronidázy, chondroitinázy, lakkázy nebo jejich směsi.

Výhodná kombinace představuje čisticí prostředek obsahující směs obvyklých aplikovatelných enzymů, např. proteázu, amylázu, lipázu, kutinázu a/nebo celulózu ve spojení s jedním nebo více enzymy odbourávajícími biologickou buněčnou stěnu.

Enzymy na bázi celulózy použitelné pro účely předloženého vynálezu zahrnují jak bakteriální tak i plísňovou celulózu. Výhodně tyto enzymy budou mít optimální hodnotu pH mezi 5 a 9,5. Vhodné typy enzymů na bázi celulózy jsou uvedeny v U.S. Patentu 4,435,307, Barbesgaard a spol., ve kterém je popsána plísňová celulóza připravená z kmene *Humicola insolens*. Výhodné typy enzymů celuláz jsou také uvedeny v GB-A-2,075,028; GB-A-2,095,275 a DE-OS-2,247,832.

Příklady těchto enzymů celulózy jsou typy produkované kmeny *Humicola insolens* (*Humicola grisea* druh *thermoidea*), zejména *Humicola* kmenem DSM 1800. Další vhodné typy celuláz jsou celulóza pocházející z kmene *Humicola insolens* mající molekulární hmotnost přibližně 50 KDa, izoelektrický bod 5,5 a obsahující 415 aminokyselin. Velmi výhodnými typy celuláz jsou enzymy celulózy popsané v Evropské Patentové Žádosti č. 91202879.2, vydané 6. listopadu, 1991 (Novo). Velmi výhodnými jsou Carezyme a Celluzyme (Novo Nordisk A/S). Seznamte se také s WO91/17243.

Enzymy peroxidázy jsou používány v kombinaci se zdroji kyslíku, např. peruhličitanu, perboritanu,



persířany, peroxidem vodíku, atd. Tyto typy jsou používány pro účely „bělení roztokem“, tj. pro účely barevné stálosti a prevenci přenosu barev během praní na ostatní substráty v pracím roztoku. Enzymy peroxidázy jsou známé ze současného stavu techniky a zahrnují, např. peroxidázy pocházející z křene selského, ligninázu, lakkázu a haloperoxidázu, takovou jako chloro- a bromo- peroxidázu. Čistící prostředky obsahující peroxidázu jsou popsány např. v PCT Mezinárodní Žádosti WO 89/099813, WO 89/09813 a v Evropské Patentové Žádosti EP č. 91202882.6, vydané 6. listopadu, 1991 a EP č. 96870013.8, vydaném 20. února, 1996.

Výhodnými zesilovači transkripce jsou kyseliny 10-fenothiazinpropionová (PPT), 10-ethylfenothiazin-4-karboxylová (EPC), 10-fenoxazinpropionová (POP) a 10-methylfenoxazinová (popsané ve WO 94/12621) substituované fenthiazinem a fenoxazinem a (C_3 - C_5 substituované alkylsyringáty) a fenoly substituované syringáty. Peruhličitan sodný nebo perboritan sodný jsou výhodnými zdroji peroxidu vodíku.

Uvedené enzymy celulózy a/nebo peroxidázy jsou běžně v čistícím prostředku inkorporovány v úrovních od 0,0001 % do 2 % hmotn. aktivního enzymu čistícího prostředku.

Dalšími výhodnými enzymy, které mohou být zahrnuty v čistících prostředcích uvedených v předkládaném vynálezu, jsou enzymy lipázy. Enzymy lipázy vhodné pro detergentní účely zahrnují ty produkované mikroorganismy skupiny *Pseudomonas*, takové jako *Pseudomonas stutzeri* ATCC 19.154, podle popisu uvedeného v Britském Patentu 1,372,034. Vhodné enzymy lipázy zahrnují takové typy, které projevují pozitivní imunologickou křížovou reakci s protilátkou lipázy, produkovanou mikroorganismem *Pseudomonas fluorescent* IAM 1057. Tento typ lipázy je dostupný od společnosti Amano Pharmaceutical Co. Ltd., Nagoya, Japan, pod obchodním názvem Lipase P „Amano“, v textu dále označovaný jako „Amano-P“. Další vhodné obchodně dostupné typy lipázy zahrnují Amano-CES, lipázy pocházející z *Chromobacter viscosum*, např. *Chromobacter viscosum* druh. *lipolyticum* NRRLB 3673 od Toyo Jozo Co., Tagata, Japan; *Chromobacter viscosum* typy lipázy dostupné od U.S. Biochemical Corp., U.S.A. a Disoynth Co., Nizozemí a typy lipázy pocházející ze *Pseudomonas gladioli*. Velmi vhodné typy lipáz jsou typy, např. M1 Lipase^R a Lipomax^R (Gist-Brocades) a Lipolase^R a Lipolase Ultra^R (Novo), které byly shledány velmi efektivními při použití v kombinaci s prostředky předloženého vynálezu.

Vhodné jsou také kutinázy (EC 3.1.1.50), které mohou být považovány za speciální typ enzymu lipáz; jmenovitě typy lipáz, které nevyžadují mezifázovou aktivaci. Dodání typů kutináz do čistících prostředků bylo popsáno např. ve WO-A-88/09367 (Genencor).

Enzymy lipáz a/nebo kutináz jsou obvykle inkorporovány v čistícím prostředku v úrovních od 0,0001 % do 2 % hmotn. aktivního enzymu čistícího prostředku.

Vhodné typy proteáz zahrnují „subtilisiny“, které jsou získané ze zvláštních druhů *B. subtilis* a *B. licheniformis* (subtilisin BPN a BPN'). Vhodný typ proteázy je získávaný z druhu *Bacillus* majícího maximální účinky při pH rozmezí 8 až 12, vyvinutý a prodáváný jako ESPERASE® od

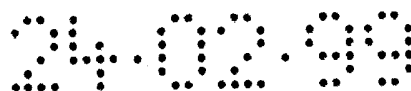


společnosti Novo Industries A/S, Dánsko, v textu dále jako „Novo“. Příprava tohoto typu enzymu a analogických typů enzymů je popsána v GB 1,243,784 od Novo. Další vhodné typy enzymů proteázy zahrnují ALCALASE®, DURAZYM® a SAVINASE® od Novo a MAXATASE®, MAXACAL®, PROPERASE® a MAXAPEM® (proteinově řízený Maxacal) od International Bio-Synthetics, Inc., Nizozemí; stejně jako Protease A uvedenou v EP 130,756 A, 9. ledna, 1985 a Protease B popsanou v EP 303,761 A, 28. dubna, 1987 EP 130,756 A, 9. ledna, 1985. Seznamte se také s enzymy proteázy majícími vysoké hodnoty pH faktoru získané z *Bacillus* druhu NCIMB 40338, popsanými ve WO 93/18140 A od Novo. Enzymatické čisticí prostředky obsahující proteázu, jeden nebo více dalších enzymů a inverzní útlumový prostředek proteázy jsou popsány ve WO 92/03529 A od Novo. Další výhodné typy proteáz zahrnují typy popsány ve WO 95/10591 A od Procter & Gamble. V případě požadavku je dostupný typ proteázy mající snížené adsorpční účinky a zvýšené hydrolytické účinky podle popisu ve WO 95/07791 od Procter & Gamble. Rekombinantní typ proteázy typu trypsinu vhodný pro použití v čisticích prostředcích v souladu s vynálezem je popsán ve WO 94/25583 od Novo.

V detailním popisu je proteáza označovaná jako „Protease D“ variantou karbonylhydrolázy mající aminokyselinovou posloupnost, která se přírodně nevyskytuje a je odvozena z matečné látky karbonylhydrolázy substitucí různých aminokyselin za četnost aminokyselinových zbytků na pozici v uvedené karbonylhydroláze ekvivalentní pozici +76, výhodně také v kombinaci s jednou nebo více pozicemi aminokyselinových zbytků, ekvivalentními pozicím voleným ze skupiny zahrnující +99, +101, +103, +104, +107, +123, +27, +105, +109, +126, +128, +135, +156, +166, +195, +197, +204, +206, +210, +216, +217, +218, +222, +260, +265, a/nebo +274 ve shodě s číslováním *Bacillus amyloliquefaciens* subtilisin podle popisu uvedeném ve WO 95/10591 a v patentové žádosti od C. Ghosh a spol., „Bleaching Compositions Comprising Protease Enzymes (Bělicí prostředky obsahující enzymy proteázy)“ mající U.S. sériové č. 08/322,677, vydané 13. října, 1994. Pro účely předloženého vynálezu jsou také vhodné enzymy proteázy popsány v patentové žádosti EP 251,446 a WO 91/06637.

Enzymy proteázy vhodné pro použití v předloženém vynálezu zahrnují SAVINASE® a enzymy proteázy popsány v EP 215,446 a WO 95/10591 v úrovni od 0,001 % do 0,5 % hmotn., výhodně od 0,003 % do 0,2 % hmotn., výhodněji od 0,01 % do 0,1 % hmotn. tekutých čisticích prostředků čistý enzym celkového prostředku a; SAVINASE®, ALCALASE® a typy proteáz popsány ve WO 91/06637 a WO 95/10591 v úrovni od 0,0001 % do 0,2 % hmotn., výhodně od 0,001 % do 0,1 % hmotn., výhodněji od 0,005 % do 0,05 % hmotn. čistý enzym celkového prostředku ve spojitosti s granulovanými čisticími prostředky.

Enzymy amylázy (α a/nebo β) mohou být inkorporovány v prostředku pro odstranění uhlohydrátově založených skvrn. WO 94/02597, Novo Nordisk A/S vydaný 3. února, 1994 popisuje čisticí prostředky, které obsahují mutantní typy amylázy. Seznamte se také s WO



94/18314 od Genencor, vydaným 18. srpna, 1994 a WO 95/10603 od Novo Nordisk A/S, vydaným 20. dubna, 1995. Další typy enzymů amylázy známé pro použití v čistících prostředcích zahrnují jak α - tak i β - typy amyláz. α -amylázy jsou známé ze současného stavu techniky a zahrnují typy popsané v U.S. Patentu č. 5,003,257; EP 252,666; WO 91/00353; FR 2,676,456; EP 285,123; EP 525,610; EP 368,341; a Britské Patentové Žádosti č. 1,296,839 (Novo). Další vhodné typy amyláz jsou enzymy amylázy mající zvýšenou stabilitu zahrnující Purafact Ox Am^R popsanou ve WO 94/18314, publikované 18. srpna, 1994 a varianty amylázy mající dodatečnou modifikaci v bezprostředně předcházející látce, dostupné od Novo Nordisk A/S, popsané ve WO 95/10603, publikovaném v dubnu, 1995. Příklady obchodních produktů α -amyláz jsou Termamyl®, Ban®, Fungamyl® a Duramyl®, všechny tyto dostupné od Novo Nordisk A/S, Dánsko. WO 95/26397 popisuje další typy použitelných amyláz: α -amylázy charakterizované tím, že mají specifické účinky alespoň o 25 % vyšší než specifické účinky Termamylu® při teplotě v rozmezí od 25 °C do 55 °C a hodnotou pH v rozmezí od 8 do 10, měřeno zkouškou účinků Phadebas® α -amylázy. Další enzymy rozkládající škrob s vylepšenými vlastnostmi s ohledem na účinky a kombinaci tepelné stability a vyšších účinků jsou popsány ve WO 95/35382.

Výše uvedené enzymy mohou být jakéhokoliv vhodného původu, např. rostlinného, živočišného, bakteriálního, plísňového a kvasnicového. Uvedené enzymy jsou obvykle inkorporované v čistícím prostředku v úrovních od 0,0001 % do 2 % hmotn. čistícího prostředku aktivního enzymu. Enzymy mohou být dodány odděleně jako samostatné příměsi (sympký materiál, granulovaný materiál obsahující jeden enzym) nebo jako směsi dvou nebo více enzymů (např. společné granulované materiály).

Další vhodné příměsi čistících prostředků, které mohou být do čistících prostředků dodávány, zahrnují enzymatické oxidační nosiče, které jsou popsané v závislé Evropské Patentové Žádosti 92870018,6, vydané 31. ledna, 1992. Příklady těchto enzymatických oxidačních nosičů jsou ethoxylované tetraethylenpolyaminy.

Škála enzymatických materiálů a prostředků pro jejich inkorporaci do syntetických čistících prostředků je také uvedena ve WO 9307263 A a WO 9307260 A od Genencor International, WO 8908694 A od Novo a U.S. 3,553,139, 5. ledna, 1971 od McCarty a spol. Enzymy jsou dále popsány v U.S. Patentu 4,101,457, Place a spol., 18. července, 1978, a v U.S. Patentu 4,507,219, Hughes, 26. března, 1985. Enzymatické materiály použitelné v tekutých čistících formulacích a jejich inkorporace do takových formulací jsou odhaleny v U.S. Patentu 4,261,868, Hora a spol., 14. dubna, 1981. Enzymy určené pro použití v čistících prostředcích mohou být stabilizovány různými technikami. Techniky stabilizace enzymů jsou popsány a doloženy příklady v U.S. Patentu 3,600,319, 17. srpna, 1971, Gedge a spol., EP 199,405 a EP 200,586, 29. října, 1986, Venegas. Stabilizační systémy enzymů jsou také popsány, např. v U.S. Patentu

3,519,570. Použitelný Bacillus, druh AC13 dávající typy proteáz, xylanáz a celuláz, je popsán ve WO 9401532 A od Novo.

Sypké enzymatické materiály v souladu s předloženým vynálezem jsou charakteristické tím, že mají sníženou průměrnou velikost částic nižší než 600 mikronů, výhodně mezi 50 a 500 mikrony, nejvýhodněji mezi 100 a 400 mikrony. Uvedené velikosti částic představují průměry částic stejného objemu. Zrnitost je požadovaně relativně těsná, takže průměrná velikost částic vyjádřená jako číselný průměr velikostí nebo průměrná velikost hmotností jsou podobné. Velikosti částic mohou být měřeny, např. použitím Coulter měřiče nebo laserovým přístrojem určeným pro měření velikosti částic, např. který je prodáván pod obchodním jménem Malvern.

Sypké enzymatické materiály jsou připravovány rozmělnováním v drtícím zařízení, které vytváří částice s průměrem pod 600 mikronů. Sypký enzymatický materiál bude všeobecně dodáván s velikostí částic mnohem větší než 600 mikronů v průměru. V případě požadavku může být enzymatický sypký materiál předem smíchán s jinými pevnými materiály (např. plnidly, enzymy). Výhodnými drtícími zařízeními jsou koloidní mlýnky.

Překvapivě bylo v současné době zjištěno, že sypké enzymatické materiály se sníženou velikostí částí jsou fyzikálně a chemicky stálé v koncentrátu, zatímco ve stejném okamžiku poskytují efektivnější účinek v pracím louhu.

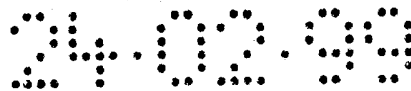
Předložený vynález se také dotýká způsobu přípravy nevodného tekutého čistícího prostředku majícího složení a vlastnosti popsané výše v textu. V tomto procesu jsou tekuté složky v prvním kroku důkladně promíchány a získaná suspenze je podrobena mokrému mletí, takže průměrný průměr částic pevných složek v získané suspenzi po ukončení mletí je 5 až 200 mikronů. Ve druhém kroku tohoto způsobu přípravy je enzymatický sypký materiál smíchán s mletou suspenzí získanou v prvním kroku. Tato směs je následně podrobena mletí za mokra, takže průměrná velikost částic enzymatického sypkého materiálu je nižší než 600 mikronů, výhodně mezi 50 a 500 mikrony, nejvýhodněji mezi 100 a 400 mikrony. Další sloučeniny, takové jako bělicí sloučeniny, jsou následně dodány do výsledné směsi.

Nevodné čistící prostředky uváděné v souvislosti s vynálezem mohou dále obsahovat povrchově aktivní- a nízce-polární tekutou gelovou fázi obsahující rozpouštědlo a rozptýlený enzymatický sypký materiál. Složky tekuté a pevné fáze uváděných čistících prostředků stejně jako forma prostředku, příprava a použití jsou detailněji popsány v dalším textu.

Všechny koncentrace a poměry jsou stanoveny na základě hmotnosti, pokud není specifikováno jinak.

Povrchově aktivní látky

Množství složek směsi povrchově aktivních látek uváděných čistících prostředků se může měnit



v závislosti na vlastnostech a množství jiných složek prostředku a v závislosti na požadovaných reologických vlastnostech připraveného konečného prostředku. Všeobecně, tato směs aktivních látek bude použita v množství tvořícím přibližně od 10 % do 90 % hmotn. prostředku. Směs povrchově aktivních látek bude výhodněji tvořit přibližně od 15 % do 50 % hmotn. prostředku.

Obvyklý seznam anionových, neionových, amfolitických tříd a tříd s obojetnými ionty a druhy těchto povrchově aktivních látek je uveden v U.S. Patentu 3,664,961, vydaném od Norris, 23. května, 1972.

Velmi výhodnými anionovými povrchově aktivními látkami jsou materiály lineárních alkybenzensulfonátů (LAS). Tyto povrchově aktivní látky a jejich příprava jsou popsány např. v U.S. Patentech 2,220,099 a 2,477,383, v textu jsou tyto dokumenty uvedeny poznámkami. Velmi preferovanými jsou lineární přímý alkybenzensulfonát sodný a draselný, ve kterých průměrný počet atomů uhlíku v alkylové skupině je přibližně od 11 do 14. C₁₁-C₁₄ sodný, např. C₁₂, LAS je velmi výhodným.

Další vhodné typy povrchově aktivních látek zahrnují alkylsíránové povrchově aktivní látky, které představují soli rozpustné ve vodě nebo kyseliny vzorce ROSO₃M, ve kterém R je výhodně C₁₀-C₂₄ hydrokarbyl, výhodně alkylyl nebo hydroxyalkyl mající C₁₀-C₁₈ alkylovou složku, výhodněji C₁₂-C₁₅ alkylyl nebo hydroxyalkyl a M je H nebo kation, např. alkalický kovový kation (např. sodný, draselný, lithný) nebo amonný nebo substituovaný amonný (kvartérní amonné kationy, takové jako tetramethyl-amonium a dimethylpiperidinium kationy).

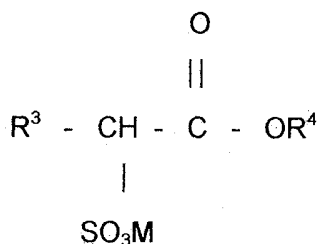
Velmi výhodnými anionovými povrchově aktivními látkami jsou alkylalkoxylované síranové povrchově aktivní látky, které představují soli rozpustné ve vodě nebo kyseliny vzorce RO(A)_mSO₃M, ve kterém R je nesubstituovaná C₁₀-C₂₄ alkylová nebo hydroxyalkylová skupina mající C₁₀-C₂₄ alkylovou složku, výhodně C₁₂-C₁₈ alkylová nebo hydroxyalkylová skupina, výhodněji C₁₂-C₁₅ alkylová nebo hydroxyalkylová skupina, A je ethoxy nebo propoxy jednotka, m je větší jak nula, obvykle v rozmezí od 0,5 přibližně do 6, výhodněji přibližně mezi 0,5 a přibližně 3 a M je H nebo kation, kterým může být, např. kation kovu (např. sodík, draslík, lithium, vápník, hořčík, atd.), amonný nebo substituovaný amonný kation. Ethoxylované alkylsíran, stejně jako propoxylované alkylsíran, jsou také zvažovány pro účely vynálezu. Specifické příklady substituovaných amoných kationů zahrnují kvartérní amonné kationy, takové jako tetramethyl-amonium a dimethylpiperidinium kationy. Příkladovými povrchově aktivními látkami jsou C₁₂-C₁₅ polyethoxylovaný (1,0) alkylsírán (C₁₂-C₁₅E(1,0)M), C₁₂-C₁₅ polyethoxylovaný (2,25) alkylsírán (C₁₂-C₁₅E(2,25)M), C₁₂-C₁₅ polyethoxylovaný (3,0) alkylsírán (C₁₂-C₁₅E(3,0)M) a C₁₂-C₁₅ polyethoxylovaný (4,0) alkylsírán (C₁₂-C₁₅E(4,0)M), ve kterých M je vhodně volený ze skupiny zahrnující sodík a draslík.

Další anionové povrchově aktivní látky vhodné pro použití jsou alkylestersulfonátové povrchově aktivní látky zahrnující lineární estery C₈-C₂₀ karboxylových kyselin (tj. mastných kyselin), které



jsou sulfonované plyným SO_3 podle „The Journal of the American Oil Chemists Society (Odborný časopis Amerických olejových chemických společností)“, 52 (1975), str. 323-329. Vhodné počáteční materiály mohou zahrnovat přírodní mastné substance, které mohou být získané z loje, palmového oleje, atd.

Velmi výhodnými alkylestersulfonátovými povrchově aktivními látkami, vhodnými zejména pro práci prostředky, jsou alkylestersulfonátové povrchově aktivní látky strukturálního vzorce:



ve kterém R^3 je C_8 - C_{20} hydrokarbyl, výhodně alkyl nebo jeho kombinace, R^4 je C_1 - C_6 hydrokarbyl, výhodně alkyl nebo jeho kombinace a M je kation, který dotváří sůl rozpustnou ve vodě s alkylestersulfonátem. Vhodné kationy dotvářející sůl zahrnují kationy kovů, takové jako sodík, draslík a lithium a substituované nebo nesubstituované amonné kationy. R^3 je výhodně C_{10} - C_{16} alkyl a R^4 je methyl, ethyl nebo isopropyl. Velmi výhodnými jsou methylestersulfonáty, ve kterých R^3 je C_{10} - C_{16} alkyl.

Jiné anionové povrchově aktivní látky použitelné pro deterzivní účely mohou být také obsaženy v pracích čistících prostředcích předloženého vynálezu. Tyto mohou zahrnovat soli (včetně např. sodných, draselných, amonných a substituovaných amonných solí, takových jako mono-, di- a triethanolamin soli) mýdla, C_9 - C_{20} lineární alkylbenzensulfonáty, C_8 - C_{22} primární nebo sekundární alkansulfonáty, C_8 - C_{24} olefinsulfonáty, sulfonované polykarboxylové kyseliny připravené sulfonací pyrolýzovaného produktu citrátů alkalických zemních kovů, např. podle popisu v Britské Patentové Žádosti č. 1,082,179, C_8 - C_{24} alkylpolyglykolethersířany (obsahující až 10 molů ethylenoxidu); alkylglycerolsulfonáty, mastné acylglycerolsulfonáty, mastné oleylglycerolsířany, alkylfenoethylenoxidethersířany, parafinsulfonáty, alkylfosfáty, isethionany, takové jako acylisethionany, N-acyltauráty, alkylsukcinamáty a sulfojantarany, monoestery sulfojantaránů (zejména nasycené nebo nenasycené C_{12} - C_{18} monoestery) a diestery sulfojantaránů (zejména nasycené a nenasycené C_6 - C_{12} diestery), sířany alkylpolysacharidů, takové jako sířany alkylpolyglukosidu (neionové nesulfátované sloučeniny, které jsou popsány dále v textu) a alkylpolyethoxykarboxyláty, ty které mají vzorec $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_k\text{-CH}_2\text{COO-M}^+$, ve kterém R je C_8 - C_{22} alkyl, k je celé číslo od 1 do 10 a M je kation dotvářející rozpustnou sůl. Kyseliny pryskyřičné a hydrogenované kyseliny pryskyřičné jsou také vhodné, takové jako pryskyřice, hydrogenovaná pryskyřice a pryskyřičné kyseliny a hydrogenované kyseliny pryskyřičné přítomné v nebo



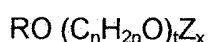
odvozené z tálového oleje. Další příklady jsou popsány v „Surface Active Agents a Detergents (Povrchově aktivní činidla a čisticí prostředky)“ odd. I a II od Schwartz, Perry a Berch. Řada těchto povrchově aktivních látek je také všeobecně popsána v U.S. Patentu 3,929,678, vydaném 30. prosince, 1975 od Laughlin a spol., sloupec 23, řádka 58 až sloupec 29, řádka 23, v textu uveden poznámkami.

Čisticí prostředky uváděné v předloženém vynálezu obvykle obsahují přibližně od 1 % přibližně do 40 %, výhodně přibližně od 5 % přibližně od 25 % hmotn. takových anionových povrchově aktivních látek, pokud jsou v těchto prostředcích zahrnuty.

Další třída neionových povrchově aktivních látek použitelných pro účely předloženého vynálezu zahrnuje kondenzáty ethylenoxidu s hydrofobní částí poskytující povrchově aktivní látky mající průměrnou hydrofilní-lipofilní rovnováhu (HLB) v rozmezí od 8 do 17, výhodně od 9,5 do 14, výhodněji od 12 do 14. Hydrofobní (lipofilní) část může být alifatické nebo aromatické povahy a délka polyoxyethylenové skupiny, která je kondenzována jakoukoliv jednotlivou hydrofobní skupinou, může být snadno upravena k získání ve vodě rozpustné sloučeniny mající požadovaný stupeň rovnováhy mezi hydrofilními a hydrofobními elementy.

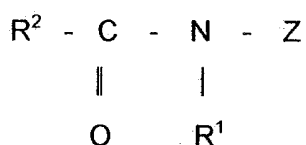
Velmi výhodnými neionovými povrchově aktivními látkami tohoto typu jsou C_9 - C_{15} primární ethoxylovaný alkohol obsahující 3 až 12 molů ethylenoxidu na jeden mol alkoholu, zejména C_{12} - C_{15} primární alkoholy obsahující 5 až 8 molů ethylenoxidu na jeden mol alkoholu.

Další třída neionových povrchově aktivních látek zahrnuje alkylpolyglukosidové sloučeniny všeobecného vzorce



ve kterém Z je část získaná z glukózy; R je nasycená hydrofobní alkylová skupina, která obsahuje od 12 do 18 atomů uhlíku; t je od 0 do 10 a n je 2 nebo 3; x je od 1,3 do 4, sloučeniny zahrnují méně než 10 % nezreagovaného mastného alkoholu a méně než 50 % krátkých alkylpolyglukosidů. Sloučeniny tohoto typu a jejich použití v čisticích prostředcích je odhaleno v EP-B 0,070,077; 0,075,996 a 0,094,118.

Povrchově aktivní látky amidů polyhydroxy mastných kyselin vzorce



ve kterém R^1 je vodík nebo R^1 je C_1 - C_4 hydrokarbyl, 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl nebo jejich směsí, R^2 je C_5 - C_{31} hydrokarbyl a Z je polyhydroxyhydrokarbyl mající lineární hydrokarbylový



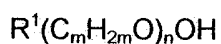
řetězec alespoň se třemi hydroxylovými skupinami přímo napojenými na řetězec nebo jeho alkoxylované deriváty. Vhodnými příklady neionových povrchově aktivních látek jsou také látky, ve kterých R^1 je výhodně methyl, R^2 je výhodně přímý C_{11} - C_{15} alkyl nebo alkenyl, takový jako alkyl kokosového oleje nebo jeho směsi a Z je odvozeno z redukujícího cukru, takového jako glukóza, fruktóza, maltóza, laktóza při reakci redukční aminace.

Nevodné tekuté rozpouštědlo

K přípravě tekuté fáze čistících prostředků může být výše v textu popsána povrchově aktivní látka (směs) sloučena s nevodným tekutým rozpouštědlem, takovým jako tekutý materiál alkoxylovaného alkoholu nebo nevodné nízce-polární organické rozpouštědlo.

Alkoxylované alkoholy

Jedna složka tekutého rozpouštědla vhodného pro přípravu prostředků podle vynálezu představuje materiál alkoxylovaných mastných alkoholů. Takové materiály jsou sami také neionovými povrchově aktivními látkami. Takové materiály odpovídají všeobecnému vzorci:



ve kterém R^1 je C_8 - C_{16} alkylová skupina, m je v rozmezí od 2 do 4 a n je v rozmezí od přibližně 2 do 12. Výhodně je R^1 primární nebo sekundární alkylovou skupinou, která může obsahovat přibližně od 9 do 15 atomů uhlíku, výhodněji přibližně od 10 do 14 atomů uhlíku. Alkoxylované mastné alkoholy budou výhodně také ethoxylovanými materiály, které obsahují přibližně od 2 do 12 ethylenoxidových částí na jednu molekulu, výhodněji přibližně od 3 do 12 ethylenoxidových částí na jednu molekulu.

Složka alkoxylovaného mastného alkoholu tekutého rozpouštědla bude mít často hydrofilní-lipofilní rovnováhu (HLB) v rozmezí přibližně od 3 do 17. Výhodněji bude hodnota HLB tohoto materiálu v rozmezí přibližně od 6 do 15, nejvýhodněji přibližně od 8 do 15.

Příklady alkoxylovaných mastných alkoholů použitelných jako jedna ze základních složek nevodného tekutého rozpouštědla v uváděných prostředcích budou zahrnovat ty připravené z alkoholů majících 12 až 15 atomů uhlíku, které obsahují přibližně 7 molů ethylenoxidu. Tyto materiály byly obchodně prodávány pod obchodními názvy Neodol 25-7 a Neodol 23-6.5 od Shell Chemical Company. Další použitelné materiály typů Neodol zahrnují Neodol 1-5, ethoxylované mastné alkoholy mající průměrně 11 atomů uhlíku ve svém alkylové řetězci



s přibližně 5 moly ethylenoxidu; Neodol 23-9, ethoxylovaný primární $C_{12} - C_{13}$ alkohol mající přibližně 9 molů ethylenoxidu a Neodol 91-10, ethoxylovaný C_9-C_{11} primární alkohol mající přibližně 10 molů ethylenoxidu. Ethoxylované alkoholy tohoto typu byly prodávány od Shell Chemical Company pod obchodním označením Dobanol. Dobanol 91-5 je ethoxylovaný C_9-C_{11} mastný alkohol s průměrem 5 molů ethylenoxidu. Dobanol 25-7 je ethoxylovaný $C_{12}-C_{15}$ mastný alkohol s průměrem 7 molů ethylenoxidu na jednom mol mastného alkoholu.

Další příklady vhodných ethoxylovaných alkoholů zahrnují Tergitol 15-S-7 a Tergitol 15-S-9, tyto jsou lineárními sekundárními ethoxylovanými alkoholy, které byly obchodně prodávány od Union Carbide Corporation. Počátečním materiálem je smíšený produkt ethoxylace C_{11} až C_{15} lineárního sekundárního alkanolu se 7 moly ethylenoxidu, druhý jmenovaný je podobný produkt, ale se zreagovanými 9 moly ethylenoxidu.

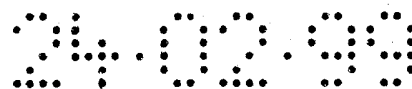
Další typy ethoxylovaných alkoholů použitelné v uváděných prostředcích představují neionové sloučeniny mající vyšší molekulární hmotnost, takové jako Neodol 45-11, které jsou podobné ethylenoxidovým kondenzačním produktům vyšších mastných alkoholů, vyšší mastný alkohol obsahuje 14 až 15 atomů uhlíku a počet ethylenoxidových skupin na jeden mol je přibližně 11. Tyto produkty byly také obchodně prodávány od Shell Chemical Company.

Složka alkoxylovaného alkoholu, pokud je použita jako část tekutého rozpouštědla v nevodných uváděných prostředcích, bude všeobecně tvořit rozsah přibližně od 1 % do 60 % hmotn. prostředku. Výhodněji bude složka alkoxylovaného alkoholu tvořit přibližně od 5 % do 40 % hmotn. uváděných prostředků. Nejvýhodněji bude složka alkoxylovaného alkoholu tvořit přibližně od 10 % do 25 % hmotn. uváděných čistících prostředků.

Nevodné nízce-polární organické rozpouštědlo

Další složka tekutého rozpouštědla, která může tvořit část uváděných čistících prostředků, zahrnuje nevodné(á) nízce-polární organické(á) rozpouštědlo(a). Pojem „rozpouštědlo“ je použit v textu k označení nepovrchově aktivního nosiče nebo části rozpouštědla tekuté fáze prostředku. Zatímco některé ze základních a/nebo volitelných složek uváděných prostředků mohou skutečně ve fázi obsahující „rozpouštědlo“ rozpouštět, jiné složky budou přítomny jako sypký materiál rozptýlený uvnitř této fáze obsahující „rozpouštědlo“. Pojem „rozpouštědlo“ tedy nutně neoznačuje skutečně rozpustný materiál rozpouštědla schopný rozpouštět všechny složky dodávané do čistícího prostředku.

Nevodné organické materiály, které jsou použity jako rozpouštědla, jsou kapalinami s nízkou polaritou. Pro účely tohoto vynálezu jsou kapalinami, které mají malou, pokud nějakou, schopnost rozpouštět jeden z výhodných typů sypkého materiálu použitého v uváděných prostředcích, tj. perkyslíková bělicí činidla, perboritan sodný nebo peruhličitan sodný. Polární



rozpouštědla, taková jako ethanol, by neměla být tedy relativně použita. Vhodné typy nízce-polárních rozpouštědel použitelné v předkládaných nevodných tekutých čistících prostředcích zahrnují alkylenglykol mono- nižší alkylethery, polyethylenglykoly s nižší molekulární hmotností, methylestery a amidy s nižší molekulární hmotností a podobné.

Výhodný typ nevodného nízce-polárního rozpouštědla vhodného pro použití zahrnuje mono-, di-, tri- nebo tetra- C_2-C_3 alkylenglykol mono C_2-C_6 alkylethery. Specifickými příklady takových sloučenin jsou diethylenglykolmonobutylether, tetraethylenglykolmonobutylether, dipropylenglykolmonoethylether a dipropylenglykolmonobutylether. Diethylenglykolmonobutylether a dipropylenglykolmonobutylether jsou velmi výhodné. Sloučeniny tohoto typu byly obchodně prodávány pod obchodním jménem Dowanol, Carbitol a Cellosolve.

Dalším výhodným typem nevodného nízce-polárního organického rozpouštědla použitelného pro účely vynálezu je polyethylenglykol (PEG) mající nižší molekulární hmotnost. Tyto materiály mají molekulární hmotnost alespoň přibližně 150. Nejvýhodnějšími jsou PEG mající molekulární hmotnost v rozmezí přibližně od 200 do 600.

Dalším výhodným typem nepolárního, nevodného rozpouštědla jsou methylestery s nižší molekulární hmotností. Tyto materiály mají všeobecný vzorec: $R^1-C(O)-OCH_3$, ve kterém R^1 se pohybuje v rozmezí od 1 přibližně do 18. Příklady vhodných methylesterů majících nižší molekulární hmotnost zahrnují methylacetát, methylpropionan, methylkaprylat a methylaurat.

Použité nevodné(á), nízce-polární organické(á) rozpouštědlo(a) by samozřejmě mělo být slučitelné a nereaktivní s jinými složkami prostředku, např. enzymatickými aktivačními činidly použitými v uváděných tekutých čistících prostředcích. Tato složka rozpouštědla bude všeobecně použita v množství přibližně od 1 % do 60 % hmotn. prostředku. Nevodné, nízce-polární organické rozpouštědlo bude výhodněji tvořit přibližně od 5 % do 40 % hmotn. prostředku, výhodněji přibližně od 10 % do 25 % hmotn. prostředku.

Koncentrace tekutého rozpouštědla

Podobně jako s koncentrací směsi povrchově aktivních látek, množství celkového tekutého rozpouštědla v uváděných prostředcích bude určováno typem a množstvími jiných složek prostředku a požadovanými vlastnostmi prostředku. Všeobecně bude tekuté rozpouštědlo tvořit přibližně od 20 % do 95 % hmotn. uváděných prostředků. Výhodněji bude tekuté rozpouštědlo tvořit přibližně od 50 % do 70 % hmotn. prostředku.

Pevná fáze

Nevodné čistící prostředky mohou dále obsahovat pevnou fázi sypkého materiálu, který je



rozptýlen a suspendován uvnitř tekuté fáze. Všeobecně bude velikost zrn tohoto sypkého materiálu v rozmezí od přibližně 0,1 do 1500 mikronů. Výhodněji bude velikost částic tohoto materiálu v rozmezí přibližně od 5 do 500 mikronů.

Použitý sypký materiál může tvořit jeden nebo více typů složek čistícího prostředku, které v sypké formě jsou látkově nerozpustné v nevodné tekuté fázi prostředku. Následně jsou v detailech popsány použitelné typy sypkých materiálů:

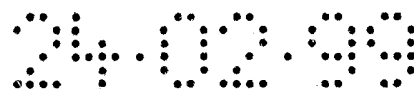
Peroxidové bělicí činidlo s volitelnými bělicími aktivačními činidly

Nejvíce výhodný typ sypkého materiálu použitelného pro přípravu pevné fáze uváděných čistících prostředků zahrnuje sypkou hmotu peroxidového bělicího činidla. Tyto peroxidová bělicí činidla mohou být organická nebo anorganická. Anorganická peroxidová bělicí činidla jsou často používána v kombinaci s bělicím aktivačním činidlem.

Použitelná organická peroxidová bělicí činidla zahrnují bělicí činidla perkarboxylových kyselin a jejich solí. Vhodné příklady této třídy zahrnují monoperoxyftalát hořečnatý hexahydrát, sůl hořčíku kyseliny metachloro-perbenzoové, kyseliny 4-nonylamino-4-oxoperoxymásečné a kyseliny diperoxydodekandiové. Tyto bělicí činidla jsou popsána v U.S. Patentu 4,483,781, Hartman, vydaném 20. listopadu, 1984; Evropské Patentové Žádosti EP-A-133,354, Banks a spol., publikované 20. února, 1985; a U.S. Patentu 4,412,934, Chung a spol., vydaném 1. listopadu, 1983. Velmi výhodnými bělicími činidly jsou také kyselina 6-nonylamino-6-oxoperoxykapronová (NAPAA) v souladu s popisem v U.S. patentu 4,634,551, vydaném 6. ledna, 1987 od Burns a spol.

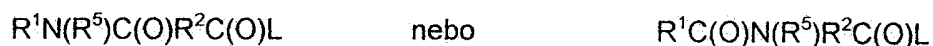
Anorganická peroxidová bělicí činidla mohou být také použita v uváděných čistících prostředcích v sypké formě. Anorganická bělicí činidla jsou ve skutečnosti velmi výhodnými. Tyto anorganické peroxidové sloučeniny zahrnují alkalické kovové perboritanové a peruhličitanové materiály, nejvýhodněji peruhličitan. Použity mohou být např. perboritan sodný (např. mono- nebo tetra-hydrát). Vhodná anorganická bělicí činidla mohou zahrnovat uhličitan sodný nebo draselný peroxyhydrát a ekvivalentní „peruhličitanová“ bělidla, pyrofosfát sodný peroxyhydrát, peroxyhydrát močoviny a peroxid sodný. Persíranové bělidlo (např. OXONE, vyráběné pro obchodní účely od Dupont) může být také použito. Anorganická peroxidová bělidla budou často opatřena ochranou vrstvou křemičitanu, boritanu, síranu nebo povrchově aktivních látek rozpustných ve vodě. Např. peruhličitanová anorganická bělicí činidla opatřená ochranou vrstvou jsou dostupná z řady obchodních zdrojů, takových jako FMC, Solvay Interlox, Tokai Denka a Degussa.

Anorganická peroxidová bělicí činidla, např. perboritany, peruhličitan, atd., jsou výhodně kombinované s bělicími aktivačními činidly, což vede k produkci peroxy kyseliny odpovídající



bělicímu aktivačnímu činidlu „na místě“ ve vodném roztoku (tj. během použití uváděných prostředků pro praní/bělení textilií). Řada nelimitních příkladů aktivačních činidel je uvedena v U.S. Patentu 4,915,854, vydaném 10. dubna, 1990 od Mao a spol.; a U.S. Patentu 4,412,934, vydaném 1. listopadu, 1983 od Chung a spol. Nonanoyloxybenzensulfonát (NOBS) a tetraacetylethylendiamin (TAED) aktivační činidla jsou obvyklá. Jejich směsi mohou být také použity. Seznamte se také s výše zmíněným U.S. Patentem 4,634,551, ve kterém jsou uvedena další obvyklá bělidla a aktivační činidla použitelná pro účely vynálezu.

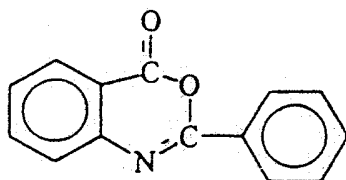
Další použitelné amido-odvozené bělicí aktivační činidla jsou vzorce:



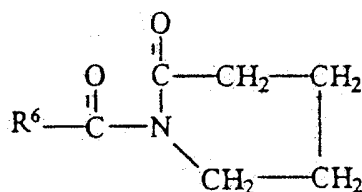
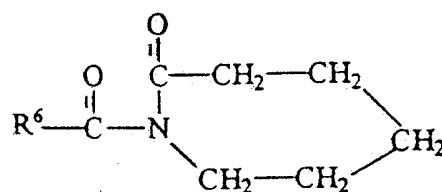
ve kterých R^1 je alkylovou skupinou obsahující přibližně od 6 do přibližně 12 atomů uhlíku, R^2 je alken obsahující od 1 do 6 atomů uhlíku, R^5 je H nebo alkyl, aryl nebo alkaryl obsahující přibližně od 1 přibližně do 10 atomů uhlíku a L je jakákoliv vhodná odstupující skupina. Odstupující skupinou je jakákoliv skupina, která je z bělicího aktivátoru odstraněna následkem nukleofilní reakce anionu perhydrolyzy na bělicí aktivátor. Výhodnou odstupující skupinou je fenolsulfonát.

Výhodné příklady bělicích aktivátorů výše uvedeného vzorce zahrnují (6-oktanamidokaproyl)oxybenzensulfonát, (6-nonanamidokaproyl)oxybenzensulfonát, (6-dekanamidokaproyl)oxybenzensulfonát a jejich směsi podle popisu výše uvedeného U.S. Patentu 4,634,551. Tyto směsi jsou na tomto místě charakterizované jako (6- C_8 - C_{10} alkamidokaproyl)oxybenzensulfonáty.

Další třída použitelných bělicích aktivačních činidel zahrnuje benzoxazinové typy aktivačních činidel odhalených v U.S. Patentu 4,966,723 od Hodge a spol, vydaném 30. října, 1990, v textu uvedeném poznámkami. Velmi výhodným aktivačním činidlem benzoxazinového typu je:



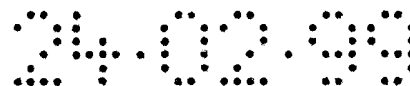
Další třída použitelných bělicích aktivačních činidel zahrnuje acyllaktamové aktivátory, zejména acylkaprolaktamové a acylvalerolaktamové aktivátory vzorců:



ve kterých R⁶ je H nebo alkylová, arylová, alkoxyarylová nebo alkarylová skupina obsahující od 1 přibližně do 12 atomů uhlíku. Velmi preferované laktamové aktivační činidla zahrnují benzoylkaprolaktam, oktanoylkaprolaktam, 3,5,5-trimethylhexanoylkaprolaktam, nonanoylkaprolaktam, sebakoylkaprolaktam, undecenoylkaprolaktam, benzoylvalerolaktam, oktanoylvalerolaktam, sebakoylvalerolaktam, undecenoylvalerolaktam, 3,5,5-trimethylhexanoylvalerolaktam a jejich směsi. Seznamte se také s U.S. Patentem 4,545,784, vydaném od Sanderson, 8. října, 1985, v textu uvedeném poznámkami, který odhaluje acylkaprolaktamy zahrnující benzoylkaprolaktam adsorbovaný do perboritanu sodného.

Pokud jsou použita peroxidová bělicí činidla jako celek nebo část základně přítomného sypkého materiálu, budou tyto všeobecně tvořit přibližně od 1 % do 30 % hmotn. prostředku. Výhodněji bude peroxidové bělicí činidlo tvořit přibližně od 1 % do 20 % hmotn. prostředku. Nejvýhodněji bude peroxidové bělicí činidlo přítomné v rozsahu přibližně od 3 % do 15 % hmotn. prostředku. Bělicí aktivační činidla, pokud jsou použita, mohou tvořit přibližně od 0,5 % do 20 % hmotn., výhodněji přibližně od 1 % do 10 % hmotn. prostředku. Aktivační činidla jsou často použita tak, aby molární poměr bělicího činidla k aktivačnímu činidlu se pohyboval v rozmezí přibližně od 1:1 do 10:1, výhodněji přibližně od 1,5:1 do 5:1.

Dodatečně bylo shledáno, že bělicí aktivátory, jestliže jsou nahromaděny s určitými kyselinami, takovými jako kyselina citronová, jsou chemicky stálejší.



Povrchově aktivní látky

Určitý typ sypkého materiálu, který může být suspendován v uváděných nevodných tekutých čistících prostředcích, zahrnuje pomocné anionové povrchově aktivní látky, které jsou plně nebo částečně nerozpustné v nevodné tekuté fázi. Nejvíce obvyklým typem anionové povrchově aktivní látky s těmito vlastnosti rozpustnosti jsou primární nebo sekundární alkylsíránové anionové povrchově aktivní látky. Takové povrchově aktivní látky jsou připravené sulfataci vyšších C₈-C₂₀ mastných alkoholů.

Obvyklé primární alkylsíránové povrchově aktivní látky mají všeobecný vzorec



ve kterém R je obvyklý lineární C₈-C₂₀ hydrokarbylová skupina, která může mít přímý řetězec nebo větvený řetězec a M je kation rozpustný ve vodě. Výhodně R je C₁₀-C₁₄ alkyl a M je alkalický kov. Nejvýhodněji R je přibližně C₁₂ a M je sodík.

Jako základní složka anionové povrchově aktivní látky pevné fáze uváděných prostředků mohou být také použity obvyklé sekundární alkylsírany. Obvyklé sekundární alkylsíránové povrchově aktivní látky jsou takové materiály, které mají síranovou část rozptýlenou nahodile podél hydrokarbylového „hlavního řetězce“ molekuly. Takové materiály mohou být popsány strukturou

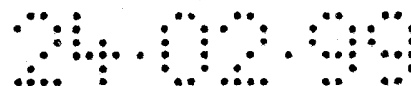


ve kterém m a n jsou celými čísly od 2 nebo vyšší a suma m + n je obvykle přibližně 9 až 15 a M je kation rozpustný ve vodě.

Pomocné anionové povrchově aktivní látky, takové jako alkylsírany, pokud jsou použité jako celek nebo část požadovaného sypkého materiálu, budou všeobecně tvořit přibližně od 1 % do 10 % hmotn. prostředku, výhodněji přibližně od 1 % do 5 % hmotn. prostředku. Alkylsírán použitý jako celek nebo část sypkého materiálu je připraven a dodáván do popisovaných prostředků odděleně z nealkoxylovaného alkylsíránového materiálu, který může tvořit část složky alkylethersíránové povrchově aktivní látky základně použité jako část uváděné tekuté fáze.

Organická plnidla

Další možný typ sypkého materiálu, který může být suspendován v nevodných tekutých čistících prostředcích, zahrnuje materiál organického detersivního plnidla, který působí proti vlivům vápníku nebo jiného ionu, tj. tvrdosti vody se kterou se běžně setkáváme při použití uváděných



prostředků během praní/bělení. Příklady takových materiálů zahrnují alkalické kovy, citráty, janarany, malonáty, mastné kyseliny, karboxymethyljantarany, karboxyláty, polykarboxyláty a polyacetylkarboxyláty. Specifické příklady zahrnují sodíkové, draslíkové a lithné soli kyseliny oxydijantarové, kyseliny mellitové, kyselin benzenpolykarboxylových a kyseliny citronové. Další příklady organických fosforitanových typů maskujících činidel zahrnují typy prodávané od Monsanto pod Dequest obchodním jménem a alkanhydroxyfosforitany. Citrátové soli jsou velmi výhodnými.

Další vhodná organická plnidla zahrnují polymery a kopolymery s vyšší molekulární hmotností známé pro jejich vlastnosti plnidel. Takové materiály zahrnují např. vhodnou kyselinu polyakrylovou, kyselinu polymaleinovou, kopolymery kyselin polyakrylové/polymaleinové a jejich soli prodávané od BASF pod obchodním názvem Sokalan.

Další vhodné typy organických plnidel zahrnují soli rozpustné ve vodě vyšších mastných kyselin, tj. „mýdel“. Tyto zahrnují alkalická kovová mýdla, taková jako sodné, draselné, amonné a alkyloamonné soli vyšších mastných kyselin obsahující přibližně od 8 přibližně do 24 atomů uhlíku, výhodně přibližně od 12 přibližně do 18 atomů uhlíku. Mýdla mohou být vyrobená přímou saponifikací tuků nebo olejů nebo neutralizací volných mastných kyselin. Zvláště použitelné jsou sodné a draselné soli směsí mastných kyselin odvozených z kokosového oleje a loje, tj. sodná nebo draselná lojová nebo kokosová mýdla.

Ner rozpustná organická deterzivní plnidla, jestliže jsou použita jako celek nebo část požadovaného sypkého materiálu, mohou všeobecně tvořit přibližně od 1 % do 20 % hmotn. uváděných prostředků. Výhodněji může takový materiál plnidla tvořit přibližně od 4 % do 10 % hmotn. prostředku.

Anorganické zdroje alkality

Další možný typ sypkého materiálu, který může být suspendován v nevodných tekutých čistících prostředcích na tomto místě, může zahrnovat materiál zajišťující vodné prací roztoky připravované z takových prostředků všeobecně alkalické povahy. Takové materiály mohou nebo nesmí také působit jako deterzivní plnidla, tj. jako materiály, které působí proti nežádoucímu účinku tvrdosti vody na čistící účinky.

Příklady vhodných zdrojů alkality zahrnují alkalické kovové uhličitany rozpustné ve vodě, kyselé uhličitany, boritany, křemičitany a metakřemičitany. Ačkoliv z ekologických důvodů nejsou výhodné, fosfátové soli rozpustné ve vodě mohou být také použity jako zdroj alkality. Tyto zahrnují alkalické kovové pyrofosfáty, orthofosfáty, polyfosfáty a fosforitany. Ze všech těchto zdrojů alkality jsou nejvýhodnější alkalické kovové uhličitany, takové jako uhličitán sodný.

Zdroj alkality, jestliže je formě hydratovatelné soli, může v uváděných nevodných tekutých



čisticích prostředcích působit také jako desikant. Přítomnost zdroje alkality, který je zároveň desikantem, může být přínosem pro chemickou stabilitu složek prostředku, takových jako peroxidové bělicí činidlo, které by mohlo přítomností vody deaktivovat.

Zdroj alkality, jestliže je použit jako celek nebo část složky sypkého materiálu, bude všeobecně tvořit přibližně od 1 % do 15 % hmotn. popisovaných prostředků. Výhodněji může zdroj alkality tvořit přibližně od 2 % do 10 % hmotn. prostředku. Takové materiály, zatímco jsou rozpustné ve vodě, budou všeobecně v nevodných čisticích prostředcích nerozpustné. Takové materiály tedy budou všeobecně v nevodné tekuté fázi rozptýlené ve formě nespojitých částic.

Volitelné složky prostředku

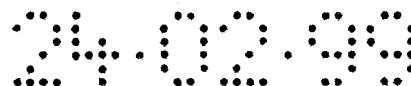
Čisticí prostředky, v dodatku ke složkám tekuté a pevné fáze prostředků uváděných výše v textu, mohou a výhodně budou obsahovat různé další volitelné složky. Tyto volitelné složky mohou mít jak tekutou tak i pevnou formu. Volitelné složky se mohou v tekuté fázi rozpouštět nebo mohou být uvnitř tekuté fáze rozptýlené ve formě nespojitých částic nebo kapének. Některé materiály, které mohou být volitelně použity v uváděných prostředcích, jsou popsány detailněji v následujícím textu.

Volitelná anorganická detergentní plnidla

Uváděné čisticí prostředky mohou dále volitelně obsahovat jedno nebo více typů anorganických detergentních plnidel jako doplněk k výše uvedeným dříve v textu, které také působí jako zdroje alkality. Taková volitelná anorganická plnidla mohou zahrnovat, např. hlinitokřemičitany, takové jako zeolity. Hlinitokřemičitanové zeolity a jejich použití jako detergentních plnidel je plně diskutované v U.S. Patentu č. 4,605,509; Corkill a spol., vydaném 12. srpna, 1986, obsah kterého je textu zahrnut poznámkami. Vrstevnaté krystalické křemičitany, diskutované v '509 U.S. Patentu, jsou také vhodné pro použití v uváděných čisticích prostředcích. Pokud jsou použity tyto materiály, volitelná anorganická detergentní plnidla mohou tvořit přibližně od 2 % do 15 % hmotn. uváděných prostředků.

Volitelná komplexotvorná činidla

Uváděné čisticí prostředky mohou dále volitelně obsahovat komplexotvorná činidla, která zajišťují chelátový efekt kovových ionů, např. železa a/nebo manganu, uvnitř nevodného čisticího prostředku. Taková komplexotvorná činidla tedy zajišťují tvorbu komplexů s kovovými nežádoucími částicemi v prostředku, což by jinak vedlo k deaktivaci složek prostředku,



takových jako peroxidová bělicí činidla. Použitelná komplexotvorná činidla mohou zahrnovat aminokarboxyláty, fosforitany, aminofosforitany, polyfunkčně-substituovaná aromatická komplexotvorná činidla a jejich směsi. Aminokarboxyláty použitelné jako volitelná komplexotvorná činidla zahrnují ethylendiamintetraacetáty, N-hydroxyethyl-ethylendiamintriacetáty, nitrilotriacetáty, ethylendiamin-tetrapropionany, triethyltetraaminhexaacetáty, diethylentriaminpentaacetáty, ethylendiamindijantarany a ethanoldiglyciny. Alkalické kovové soli těchto materiálů jsou výhodnými.

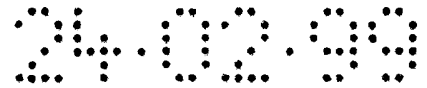
Pro použití jako komplexotvorné činidlo v prostředcích tohoto vynálezu jsou také vhodné aminofosforitany v případě, že v čistících prostředcích je povolen alespoň nízký obsah celkové úrovně fosforu, a zahrnují ethylendiamintetrakis(methylene-fosforitany), např. DEQUEST. Výhodně tyto aminofosforitany neobsahují alkylové nebo alkenylové skupiny s více než přibližně 6 atomy uhlíku.

Výhodná komplexotvorná činidla zahrnují kyselinu hydroxyethyl-difosforitou (HEDP), kyselinu diethylentriaminpentaoctovou (DTPA), kyselinu ethylendiamindijantarovou (EDDS) a kyselinu dipikolinovou (DPA) a jejich soli. Komplexotvorné činidlo může samozřejmě při použití uváděných prostředků pro praní/bělení textilu také působit jako detergentní plnidlo. Komplexotvorné činidlo, pokud je použito, může tvořit přibližně od 0,1 % do 4 % hmotn. uváděných prostředků. Komplexotvorné činidlo bude výhodněji tvořit přibližně od 0,2 % do 2 % hmotn. uváděných čistících prostředků.

Volitelná zahušřovaadla, kontrolní činidla viskozity a/nebo dispergační činidla

Uváděné čistící prostředky mohou dále volitelně obsahovat polymerický materiál, který zvyšuje schopnost prostředku zachovat jeho pevné sytké složky v suspenzi. Takové materiály mohou působit jako zahušřovaadla, kontrolní činidla viskozity a/nebo dispergační činidla. Takové materiály jsou často polymerickými polykarboxyláty, ale mohou zahrnovat i jiné polymerické materiály, takové jako polyvinylpyrrolidon (PVP) a polymerické deriváty aminu, takové jako kvarterizované ethoxylované hexamethylen diaminy.

Polymerické polykarboxylátové materiály mohou být připraveny polymerizací nebo kopolymerizací vhodných nenasycených monomerů, výhodně v jejich kyselé formě. Nenasycené monomerní kyseliny, které mohou být polymerizovány k vytvoření vhodných polymerických polykarboxylátů, zahrnují kyselinu akrylovou, kyselinu maleinovou (nebo anhydrid kyseliny maleinové), kyselinu fumarovou, kyselinu itakonovou, kyselinu akonitovou, kyselinu mesakonovou, kyselinu citrkonovou a kyselinu methylenmalonovou. Přítomnost monomerních segmentů v polymerických polykarboxylátech neobsahujících žádné karboxylové radikály, takové jako vinylmethylether, styren, ethylen, atd. je vhodné zajistit tak,



aby tyto segmenty netvořily více než přibližně 40 % hmotn. polymeru.

Velmi vhodné polymerické polykarboxyláty mohou být odvozeny z kyseliny akrylové. Takové polymery založené na kyselině akrylové, použitelné pro účely vynálezu, zahrnují soli polymerizované kyseliny akrylové rozpustné ve vodě. Průměrná molekulární hmotnost takových polymerů v jejich kyselé formě se výhodně pohybuje v rozmezí přibližně od 2.000 do 10.000, výhodněji přibližně od 4.000 do 7.000 a nejvýhodněji přibližně od 4.000 do 5.000. Soli rozpustné ve vodě takových polymerů kyseliny akrylové mohou zahrnovat, např. soli alkalických kovů. Rozpustné polymery tohoto typu jsou známými materiály. Použití polyakrylátů tohoto typu v čistících prostředcích bylo popsáno, např. v Diehl, U.S. Patentu 3,308,067, vydaném 7. března, 1967. Takové materiály mohou také plnit funkci plnidel.

Volitelná zahušťovadla, kontrolní činidla viskozity a/nebo dispegační činidla, pokud jsou použita, mohou být přítomna v uváděných prostředcích v rozsahu přibližně od 0,1 % do 4 % hmotn. Takové materiály mohou výhodně tvořit přibližně od 0,5 % do 2 % hmotn. uváděných čistících prostředků.

Volitelné opticky zjasňující prostředky, supresory zmýdelnění a/nebo parfémy

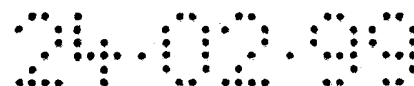
Prezentované čistící prostředky mohou dále volitelně obsahovat obvyklé opticky zjasňující prostředky, supresory zmýdelnění, silikonové oleje, bělicí katalyzátory a/nebo parfémy. Takové optické zjasňovací prostředky, supresory zmýdelnění, silikonové oleje, bělicí katalyzátory a parfémy musí samozřejmě být slučitelné a nereaktivní s jinými složkami prostředku v nevodném prostředí. Optické zjasňovací prostředky, supresory zmýdelnění a/nebo parfémy, pokud jsou přítomny, budou obvykle tvořit přibližně od 0,01 % do 2 % hmotn. prezentovaných prostředků.

Vhodné bělicí katalyzátory zahrnují komplexy založené na manganu popsané v U.S. Patentu 5,246,621, U.S. Patentu 5,244,594, U.S. Patentu 5,114,606 a U.S. Patentu 5,114,611.

Forma prostředků

Tekuté čistící prostředky obsahující sypký materiál v souladu s tímto vynálezem jsou látkově nevodné (nebo bezvodé) povahy. Zatímco velmi malá množství vody mohou být inkorporována v takových prostředcích jako nežádoucí příměs v základních nebo volitelných složkách, množství vody by nemělo v žádném případě přesáhnout přibližně 5 % hmotn. uváděných prostředků. Obsah vody nevodných čistících prostředků bude výhodněji tvořit méně než přibližně 1 % hmotn.

Prezentované nevodné čistící prostředky obsahující sypký materiál budou ve formě kapaliny.



Příprava a použití prostředků

Uváděné nevodné tekuté čisticí prostředky mohou být připraveny nejdříve vytvořením nevodné tekuté fáze obsahující povrchově aktivní látku a následným dodáním dodatečných sypkých složek do této fáze v jakémkoliv vhodném pořadí a dále promícháváním, např. vířením, výsledné kombinace složek k vytvoření stabilní fáze prostředků vynálezu. Obvyklým způsobem přípravy takových prostředků budou základní a určité výhodné volitelné složky sloučeny ve specifické pořadí a za specifických podmínek.

V první kroku výhodného způsobu přípravy je připraven sypký materiál obsahující anionovou povrchově aktivní látku, který je dále použit k vytvoření tekuté fáze obsahující tuto povrchově aktivní látku. Tento krok přípravy zahrnuje vytvoření vodné řídké suspenze obsahující od 40 % do 50 % jedné nebo více alkalických kovových solí lineárního C_{10} - C_{16} alkylu kyseliny benzensulfonové a od 3 % do 15 % jednoho nebo více rozpouštědel nepovrchově aktivních solí. V následném kroku je tato řídká suspenze vysušena v rozsahu nezbytném k vytvoření pevného materiálu obsahujícího méně než 5 % hmotn. zbytkové vody.

Po přípravě tohoto tuhého materiálu obsahujícího anionovou povrchově aktivní látku, může být tento materiál sloučen s jedním nebo více nevodnými organickými rozpouštědly k vytvoření tekuté fáze obsahující povrchově aktivní látku prezentovaných čisticích prostředků. Tento krok je proveden zjemněním materiálu obsahujícího anionovou povrchově aktivní látku připraveného v předešle uvedeném kroku předběžné přípravy na jemný sypký materiál a sloučením tohoto sypkého materiálu s promíchávanou tekutou látkou obsahující jedno nebo více nevodných organických rozpouštědel, povrchově aktivní látku nebo nepovrchově aktivní látku nebo obě, podle výše uvedeného popisu. Tato kombinace je připravena promícháváním, které je dostatečné k přípravě řádně promíchané disperze LAS/soli materiálu nevodné organické kapaliny.

Takto připravená nevodná tekutá disperze může být v následném kroku podrobena mletí nebo rychlému promíchávání při podmínkách, které jsou dostatečné k zajištění strukturované, tekuté fáze obsahující povrchově aktivní látku uváděných čisticích prostředků. Podmínky mletí nebo rychlého smykového promíchávání budou všeobecně zahrnovat udržování teploty v rozmezí mezi 20 °C a 50 °C a dobu zpracování, která je dostatečná pro přípravu mřížky nakupených malých částic nerozpustné frakce sypkého materiálu obsahujícího anionovou povrchově aktivní látku. Tyto malé částice budou mít všeobecně velikost v rozmezí přibližně od 10 do 200 mikronů. Mletí a rychlé promíchávání smykem této kombinace bude všeobecně zajišťovat zvýšení poskytované hodnoty strukturované tekuté fáze na rozmezí od 1 Pa do 5 Pa.

Sypký materiál určený pro použití v čisticích prostředcích může být dodáván v následném kroku po vytvoření disperze LAS/soli vysušeného materiálu v nevodné kapalině, a to před nebo po



mletí nebo promíchávání takové disperze, které zvyšuje konečnou hodnotu produktu. Složky dodávané během rychlého smykového promíchávání zahrnují jakékoliv volitelné sypké materiály povrchově aktivních látek, sypké materiály organického plnidla, např. citrát a/nebo mastnou kyselinu, a/nebo zdroj alkality, např. uhlíčan sodný. Jmenované složky mohou být dodávány během úpravy této pomocné směsi složek prostředku smykovým promícháváním. Promíchávání směsi pokračuje a pokud je nezbytné, může být v tomto bodě zrychleno tak, aby docházelo k vytváření ucelené disperze nerozpustných částic pevné fáze, které jsou částí tekuté fázi.

Během druhého kroku přípravy jsou enzymatické sypké materiály promíchány s mletou suspenzí získanou v prvním kroku. Tato směs je následně podrobena mokrému mletí, takže průměrná velikost částic enzymatických sypkých materiálů je nižší než 600 mikronů, výhodně mezi 50 a 500 mikrony, nejvýhodněji mezi 100 a 400 mikrony. Ostatní sloučeniny, takové jako bělicí primární látky a bělicí sloučeniny, jsou dodány do výsledné směsi po provedení této operace.

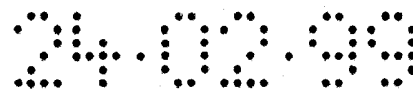
Jakmile jsou všechny nebo některé z výše uvedených pevných materiálů dodány do promíchávané směsi, mohou být do prostředku, opět během úpravy směsi smykovým promícháváním, dodány částice velmi výhodného peroxidového bělicího činidla. Dodáním materiálu peroxidového bělicího činidla nakonec nebo téměř po všech ostatních složkách, zejména po dodání sypkého zdroje alkality, může být dosaženo požadované stability peroxidového bělidla.

V konečném kroku přípravy, následně po dodání všech sypkých materiálů, pokračuje promíchávání směsi po dobu dostatečnou k přípravě prostředků majících požadovanou viskozitu, účinky a fázovou stabilitu. Tento krok často zahrnuje promíchávání po dobu přibližně od 1 do 30 minut.

Při dodávání pevných složek do nevodných kapalin podle výše popsaného způsobu je výhodné upravit nevázaný obsah vody těchto pevných materiálů pod hodnotu předem stanovené úrovně. Volná vlhkost těchto pevných materiálů je často přítomna v úrovních 0,8 % nebo vyšších. Snížením obsahu volné vlhkosti, např. vysoušením ve fluidním loži, pevných sypkých materiálů na úroveň volné vlhkosti 0,5 % nebo nižší, před jejich inkorporací do základní hmoty čistícího prostředku, může být dosaženo podstatné zvýšení stability výsledného prostředku.

Prostředky prezentované podle vynálezu, připravené podle výše uvedeného popisu, mohou být použity pro přípravu vodným mycích roztoků určených pro použití při praní nebo bělení prádla. Všeobecně je efektivní množství takových prostředků dodáno do vody, výhodně při obvyklém praní prádla v automatické pračce, k vytvoření takových pracích/bělicích roztoků. Takto připravený vodný prací/bělicí roztok je následně aplikován, výhodně během víření, na prané/bělené prádlo.

Efektivní množství předložených tekutých čistících prostředků dodané do vody k přípravě vodných pracích/bělicích roztoků mohou tvořit množství dostatečná k přípravě přibližně od 500



do 7.000 ppm prostředku ve vodném roztoku. Výhodněji bude ve vodném pracím/bělicím roztoku zajištěno přibližně od 800 až 5.000 ppm čistících prostředků podle vynálezu.

Následující příklady ilustrují přípravu a výhody účinků nevodných tekutých čistících prostředků předloženého vynálezu. Takové příklady však nejsou nezbytně míněny jako limitní nebo jinak omezující rozsah předkládaného vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Příprava nevodného tekutého čistícího prostředku

- 1) Butoxy-propoxy-propanal (BPP) a C_{12} - C_{16} EO(5) ethoxylovaná alkoholová neionová povrchově aktivní látka (Genapol 24/50) jsou po krátkou dobu promíchány (1 až 5 minut) použitím lopatkového míchadla v mísící nádrži k vytvoření jednotné fáze.
- 2) Do BPP/Genapol roztoku v mísící nádrži je dodáno částečně rozpuštěné NaLAS: Čas promíchávání je přibližně 1 hodina. Nádrž je pokryta dusíkem pro ochranu před zachycováním vlhkosti ze vzduchu.
- 3) Tekutá báze (LAS/BPP/NI), pokud je potřeba, je přepumpována do válcové nádoby. Do každé válcové nádoby jsou dodána molekulární síta (typ 3A, 4 až 8 ok) v 10 % čisté hmotnosti tekuté báze. Molekulární síta jsou vmíchána do tekuté báze použitím jednoduchých lopatkových turbínových mixérů nebo technik rotačních bubnů. Promíchávání je provedeno pod vrstvou dusíku pro ochranu možného zachycování vlhkosti ze vzduchu. Celkový čas promíchávání je 2 hodiny, následně je odstraněno 0,1 až 0,4 % vlhkosti tekuté báze. Molekulární síta jsou odstraněna protlačením tekuté báze přes cedítko s 20 až 30 oky. Tekutá báze je přemístěna zpět do mísící nádrže.
- 4) Byly připraveny následující pomocné pevné příměsi:
 - Uhličitan sodný (velikost částic 100 mikronů)
 - Bezvodý citrát sodný
 - Kopolymer kyselin maleinové/akrylové (BASF Sokolan)
 - Optický zjasňující prostředek (Tinopal PLC)
 - Tetrasodná sůl hydroxyethylidenu kyseliny difosfonové (HEDP)
 - Diethyltriaminpentamethylenfosforitan sodný

Tyto slučitelné tuhé materiály jsou dodány do mísitelné nádrže a promíchány s tekutou bází až do jemnosti. Promíchávání trvá přibližně 1 hodinu po dodání poslední sypké hmoty. Nádrž byla po dodání všech sypkých hmot pokryta dusíkem. Žádné přesné pořadí dodání těchto



hmot není kritické.

- 6) Dávka byla jednou vtačována přes Fryma koloidní mlýnek s jednoduchou konfigurací rotor-stator, ve které vysoko rychlostí rotor rotuje uvnitř statoru, který vytváří zónu vysokého smyku. Tato operace snižuje částečně velikost částic všech pevných materiálů. To vede ke zkvalitnění konečných hodnot výsledného produktu (tj. struktury). Dávka je následně znovu dodána do mísící nádoby po ochlazení.
- 7) Enzymatické sypké materiály jsou smíchány s mletou suspenzí získanou v prvním kroku přípravy. Tato směs je následně podrobena mokrému mletí, takže průměrná velikost částic primární látky enzymatických sypkých hmot je nižší než 600 mikronů, výhodně mezi 50 a 500 mikrony, nejvýhodněji mezi 100 a 400 mikrony.
- 8) Po prvním kroku zpracování mohly být dodány doplňkové tuhé materiály. Tyto materiály zahrnují následující:
 - Peruhličitan sodný (400 až 600 mikronů)
 - Sypkou hmotu oxidu titaničitého (5 mikronů)

Tyto nemísitelné tuhé materiály byly dodány do mísící nádrže, následovalo dodání tekutých příměsí (parfém a supresor zmýdelnění založený na bázi křemičitanu). Dávka byla dále promíchávána po dobu 1 hodiny (pod pokrývkou dusíku). Výsledný prostředek má složení uvedené v tabulce I.

Tabulka I

Nevodný tekutý čisticí prostředek s bělidlem

Složka	% hmotn. aktivní
LAS Na sůl	21,7
C ₁₂ -C ₁₆ EO=5 ethoxylovaný alkohol	18,98
BPP	18,98
Citrát sodný	1,42
[4-[N-nonanoyl-6-aminohexanoyloxy]benzensulfonát] Na sůl	7,34
Diethylentriaminpentamethylenfosfát Na sůl	0,90
Chloridová sůl methyl kvarterizovaného polyethoxylovaného hexamethylendiaminu	0,95
Uhličitan sodný	3,0
Kopolymer kyselin maleinové/akrylové	3,32
HEDP Na sůl	0,90
Sypká hmota proteázy	0,40
Sypká hmota amylázy	0,84
Sypká hmota celulázy	
Peruhličitan sodný	18,89
Supresor zmýdelnění	0,35
Parfém	0,46
Oxid titaničitý	0,5
Optický zjasňovací prostředek	0,14
Směšené minoritní podíly	do 100,0 %

Výsledná tabulka I prostředku ukazuje stálý bezvodý velmi účinný tekutý prací prostředek, který při běžném praní textilu z tohoto výborně odstraňuje skvrny a špínu.

Je připraven nevodný čisticí prostředek obsahující bělidlo podle složení, které je uvedeno v tabulce II.



Tabulka II

Složka	Příklad 1	Příklad 2
Tekutá fáze	% hmotn.	% hmotn.
Lineární alkylbenzensulfonát sodný	20	20
C ₁₂ -C ₁₄ EO=5 ethoxylovaný alkohol	20	20
N-butoxypropoxypropanol (BPP)	20	20
Parfém	1	1
Pevná fáze		
Citrát trisodný	1,5	1,5
Peruhličitan sodný	20	20
Uhličitan sodný	5	5
Diethylentriaminpentamethylen		1
Fosforitanová Na sůl	1	1
Hydroxyethylidifosforitanová (HEDP) Na sůl	1,5	1,5
[4-[N-nonanoyl-6-aminohexanoyloxy]benzen-sulfonátová] Na sůl	5	5
Optický zjasňovací prostředek	0,2	0,2
TiO ₂	0,5	0,5
*Carezyme sypká hmota (5k CEVU/g)	0,12	0,12
*Termamyl sypká hmota (60 kNPU/g)	0,9	0,9
*Savinase sypká hmota (12 kNPU/g)	1,4	1,4
a minoritní podíly	do 100,0 %	do 100,0 %

Výše uvedené prostředky jsou stálé bezvodé tekuté prací prostředky, kterých sypké enzymatické materiály jsou v koncentrátu stálé a projevují v pracím louhu efektivní účinky.

*Průměrná velikost částic sypkých enzymatických materiálů je nižší než 600 mikronů.



PATENTOVÉ NÁROKY

1. Nevodný tekutý čisticí prostředek obsahující sypký enzymatický materiál vyznačující se tím, že průměrná velikost částic sypkého enzymatického materiálu je nižší než 600 mikronů, výhodně mezi 50 a 500 mikrony, nejvýhodněji mezi 100 a 400 mikrony.
2. Nevodný tekutý čisticí prostředek podle nároku 1 vyznačující se tím, že dále obsahuje bělicí primární materiál a bělicí činidlo volené ze skupiny zahrnující peruhličitan a/nebo perboritan.
3. Způsob přípravy nevodného čisticího prostředku zahrnující:
 - a) první krok, ve kterém jsou promíchány tekuté složky a získaná suspenze je podrobena mokrému mletí tak, že průměrný průměr částic pevných složek v suspenzi získané po mletí se pohybuje v rozmezí 5 až 200 mikronů.
 - b) druhý krok, ve kterém jsou promíchány sypké enzymatické materiály s mletou suspenzí získanou z prvního kroku promíchání, uvedená směs je podrobena mokrému mletí tak, že průměrná velikost částic enzymatického sypkého materiálu je nižší než 600 mikronů, výhodně mezi 50 a 500 mikrony, nejvýhodněji mezi 100 a 400 mikrony.