

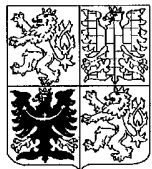
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

1999 -1355

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **02.10.1997**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **18.10.1996 18.10.1996**
20.03.1997

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1996/9621799 1996/9621791**
1997/9705817

(33) Země priority: **GB GB GB**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17.05.2000**
(Věstník č. 5/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/US97/17815**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO98/17767**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 11 D 3/386

C 11 D 1/62

(71) Přihlašovatel:

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

(72) Původce:

Baillely Gerard Marcel, Gosforth, GB;
Ingram Barry Thomas, Whitley Bay, GB;

(74) Zástupce:

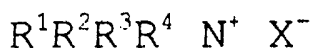
PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1, Praha 4,
140 00;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Detergentní prostředky

(57) Anotace:

Detergentní prostředky nebo jejich složky obsahující amylolytický enzym a jeden nebo více kationtových tenzidů obecného vzorce (I), kde R^1 je hydroxyalkyl, který sestává z ně více než 6 atomů uhlíku, každé z R^2 a R^3 je nezávisle vybráno z C_1 až C_4 alkylu nebo alkenylu, R^4 je C_5 až C_{11} alkyl nebo lakenyl a X^- je opačně nabitý ion.



28.08.99

Detergentní prostředky

Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká detergentních prostředků nebo jejich složek, které obsahují kationtový tenzid a amylolytický enzym, určených pro použití při praní a mytí nádobí, kdy dosahují zlepšené odstraňování mastnoty a čištění zejména tělesných nečistot.

Dosavadní stav techniky

Použití kationtových tenzidů v detergentních prostředcích je známé. Například GB 2040990A popisuje granulovaný detergentní prostředek obsahující kationtové tenzidy.

Další detergentní složky často používané v detergitech jsou amylolytické enzymy, o kterých je známo, že se používají v detergentních prostředcích, aby pomohly při odstraňování nečistot jako jsou svrny od krve.

Obecně se účinnost při odstraňování skvrn u amylolytických enzymů vztahuje k jejich koncentraci v detergentním prostředku tak, že zvýšení množství amylolytického enzymu zvýší účinnost při odstraňování skvrn. Nicméně bylo pozorováno, že při použití zátěžových podmínek, jako je použití krátkého pracovního cyklu v pračce nebo nízkých teplot nebo přítomnost velmi znečištěných substrátů, je optimální účinnost amylolytického enzymu omezena na určitou úroveň. Zvýšení množství amylolytického enzymu nad toto množství nevede ke zvýšení účinku při odstraňování skvrn.

Předkladatelé vynálezu nyní zjistili, že tyto problémy lze zlepšit detergentním prostředkem obsahujícím kombinaci konkrétního kvarterního amoniového kationtového tenzidu a amylolytického enzymu. Použitím obou těchto složek v kombinaci bylo zjištěno překvapivé zlepšení při odstraňování mastnot a

čisticího účinku oproti detergentním prostředkům využívajícím jednu z těchto dvou složek jednotlivě. Bylo zjištěno, že vynález je zejména užitečný v detergentních prostředcích, které dále obsahují aniontové tenzidy.

Bez vazby na nějakou konkrétní teorii předkladatel vynálezu předpokládá, že konkrétní kationtové tenzidy použité v detergentních prostředcích podle předkládaného vynálezu mají překvapivě dobrou rozpustnost a tvoří asociát v přítomnosti aniontových složek, čímž vzniknou překvapivě rozpustné aniontově/kationtové komplexy, které vedou k neočekávanému zlepšení účinků. Dobrá rozpustnost kationtových tenzidů je pro předkládaný vynález nezbytná a u jakéhokoliv vzniklého aniontově-kationtového komplexu, zaručuje, že se mastné olejovité nečistoty rychle rozkládají a umožňují rychlý kontakt enzymu se skvrnou a velmi účinné odstranění nečistoty, zejména pokud se jedná o zbytky mazové sekrece. Navíc se předpokládá, že po rozrušení olejovité nečistoty enzymem, kationtový tenzid použitý v předkládaném vynálezu také případně tvoří komplexy a mastnými kyselinami a dalšími záporně nabitými produkty rozkladu, čímž zvyšuje jejich rozpustnost a zlepšuje odstraňování mastných, olejovitých nečistot a celkový čisticí účinek.

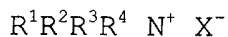
Všechny dokumenty citované v předkládaném popisu jsou zde uvedeny jako reference.

Podstata vynálezu

Shrnutí vynálezu

Předkládaný vynález se týká detergentního prostředku nebo jeho složky, která obsahuje

- (a) amylolytický enzym a
- (b) kationtový tenzid obecného vzorce (I):



(I)

kde R^1 je hydroxyalkyl, který sestává z ne více než 6 atomů uhlíku, každé z R^2 a R^3 je nezávisle vybráno z C_1 až C_4 alkyly nebo alkenyly, R^4 je C_5 až C_{11} alkyl nebo alkenyl a X^- je opačně nabitý ion.

Pokud není uvedeno jinak, alkyl nebo alkenyl, tak jak se používají v předkládaném vynálezu, jsou rozvětvené, lineární nebo substituované. Substituenty jsou, například, aromatické skupiny, hetrocyklické skupiny obsahující jeden nebo více atomů N, S nebo O, nebo halogenové substituenty.

Podrobný popis vynálezu

Kationtový tenzid

Kationtový tenzid je obecně přítomen v prostředku nebo jeho složce v množství, které není větší než 60 % hmotnostních, s výhodou ne větším než 10 % hmotnostních, nejvýhodněji v množství, které není větší než 4,5 % hmotnostních nebo dokonce 3 % hmotnostních. Prospěch z vynálezu byl zjištěn dokonce i při velmi malých množstvích kationtových tenzidů obecného vzorce (I). Obecně bude v detergentních prostředcích podle předkládaného vynálezu přinejmenším 0,01 % hmotnostních, s výhodou 0,05 % hmotnostních nebo přinejmenším 0,1 % hmotnostních kationtového tenzidu.

S výhodou je R^1 v obecném vzorci (I) hydroxyalkyl, který sestává z ne více než 6 atomů uhlíku a s výhodou má skupinu -OH oddělenou od kvarterního amoniového atomu dusíku ne více než 3 atomů uhlíku. Preferované R^1 skupiny jsou $-CH_2CH_2OH$, $-CH_2CH_2CH_2OH$, $-CH_2CH(CH_3)OH$ a $-CH(CH_3)CH_2OH$.

$-CH_2CH_2OH$ a $-CH_2CH_2CH_2OH$ jsou nejpreferovanější a $-CH_2CH_2OH$ je zejména preferovaná. S výhodou jsou R^2 a R^3 vybrány z ethylu a methylu a nejvýhodněji jsou R^2 a R^3 methyly. Preferované skupiny R^4 sestávají přinejmenším ze 6 atomů uhlíku nebo dokonce přinejmenším ze 7 atomů uhlíku. R^4 nesestává z více než 9 atomů uhlíku nebo dokonce nesestává z více než 8 nebo 7 atomů uhlíku. Preferované skupiny R^4 jsou lineární alkylové



skupiny. Preferovány jsou lineární R^4 skupiny sestávající z 8 až 11 atomů uhlíku nebo sestávající z 8 až 10 atomů uhlíku. S výhodou je každé z R^2 a R^3 vybráno z C_1 až C_4 alkylu a R^4 je C_6 až C_{11} alkyl nebo alkenyl.

Zatímco čisté nebo v zásadě čisté kationtové sloučeniny spadají do okruhu předkládaného vynálezu, bylo zjištěno, že zejména účinné jsou směsi kationtových tenzidů obecného vzorce (I). Příklady vhodných směsí zahrnují ty, ve kterých přinejmenším 10 % hmotnostních nebo s výhodou přinejmenším 20 % hmotnostních kationtových tenzidů obecného vzorce (I) má R^4 C_5 až C_9 alkyl nebo alkenyl. Další vhodné příklady zahrnují tenzidové směsi, ve kterých R^4 je kombinace C_8 a C_{10} lineárních alkylů nebo C_9 a C_{11} alkylů. Podle jednoho aspektu předkládaného vynálezu je v prostředku přítomna směs kationtových tenzidů obecného vzorce (I), kdy tato směs obsahuje tenzid obecného vzorce (I) s kratším alkylem a tenzid obecného vzorce (I) s delším alkylem. Kationtový tenzid s delším řetězcem je s výhodou vybrán z tenzidů obecného vzorce (I), kde R^4 je alkyl sestávající z n atomů uhlíku, kde n je 8 až 11, tenzid s kratším alkylem je s výhodou vybrán z tenzidů obecného vzorce (I), kde R^4 je alkyl sestávající z $(n-2)$ uhlíkových atomů. Obecně bude v takových směsích 5 % hmotnostních až 95 % hmotnostních, s výhodou 35 % hmotnostních až 70 % hmotnostních nebo dokonce 65 % hmotnostních a nejvýhodněji přinejmenším 40 % hmotnostních tenzidu s kratším alkylem a 5 % hmotnostních až 95 % hmotnostních, s výhodou 30 % hmotnostních až 95 % hmotnostních a nejvýhodněji 50 % hmotnostních tenzidu s delším alkylem.

X v obecném vzorci (I) je jakýkoliv opačně nabitý ion poskytující elektroneutralitu, ale s výhodou je vybrán ze skupiny sestávající z halogenidu, methylsulfátu, sulfátu a dusičnanu, výhodněji je vybrán z methylsulfátu, chloridu, bromidu a jodidu. Nejpreferovanější jsou halogenidy, zejména chlorid.

Amylolytický enzym

Granulované detergentní prostředky nebo jejich složky podle předkládaného vynálezu také obsahují amylolytický enzym.

Hmotnostní poměr amylolytického enzymu ke kationtovému tenzidu je obecně 1 : 15 000 až 10 : 1, s výhodou 1 : 10 000 až 5 : 1, nejvýhodněji 1 : 5000 až 1 : 1 vztaženo na hmotnostní procenta aktivního enzymu v detergentním prostředku.

Amylolytické enzymy jsou obecně použity v detergentních prostředcích podle předkládaného vynálezu v množství 0,0001 % hmotnostních až 2 % hmotnostních, s výhodou 0,00018 % hmotnostních až 0,06 % hmotnostních, ještě výhodněji 0,000024 % hmotnostních až 0,048 % hmotnostních čistého enzymu v prostředku.

Detergentní prostředky podle předkládaného vynálezu také případně obsahují jeden nebo směs více než jednoho amylasového enzymu (α a/nebo β). WO94/02597, Novo Nordisk A/S, vydaný 3. 2. 1994 popisuje čisticí prostředky, které obsahují mutantní amylasy. Viz také WO95/10603, Novo Nordisk A/S, vydaný 20. 4. 1995. Další amylasy známé pro použití v čisticích prostředcích zahrnují α a β amylasy. α -amylasy jsou známé v dané problematice a zahrnují ty, které jsou popsány 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 britská patentová přihláška č. 1,296,839 (Novo). Další vhodné amylasy jsou amylasy se zlepšenou stabilitou popsané ve WO94/18314, vydaném 18. 8. 1994 a WO96/05295, Genencor, vydaném 22. 2. 1996 a amylasové varianty, které mají další modifikace oproti původnímu typu dostupnému od Novo Nordisk A/S, jsou popsány ve WO 95/10603, vydaném v dubnu 1995. Také vhodné jsou amylasy popsány v EP 277 216, WO95/26397 a WO96/23873 (všechny Novo Nordisk).

Příklady komerčních α -amylasových produktů jsou Purafect Ox Am® od firmy Genencor a Termamyl®, Ban®, Fungamyl® a Duramyl®, které jsou všechny dostupné od firmy Novo Nordisk A/S, Dánsko. W095/26397 popisuje další vhodné amylasy, α -amylasy charakteristické tím, že mají specifickou aktivitu přinejmenším o 25 % vyšší než je specifická aktivita Termamylu® v teplotním rozsahu 25 °C až 55 °C a při hodnotě pH 8 až 10, měřeno testem aktivity amylasy Padebas®. Vhodné jsou varianty uvedených enzymů, popsané ve W096/23873 (Novo Nordisk). Další preferované amylolytické enzymy se zlepšenými vlastnostmi s ohledem na úroveň aktivity a kombinaci termostability a vyšší aktivity jsou popsány ve W095/35382.

Amylolytický enzym nebo směs amylasových enzymů lze přidat do detergentního prostředku jako zvláštní jednotlivou složku (granuláty, stabilizované tekutiny atd. obsahující jeden enzym) nebo jako směs se dvěma nebo více amylasovými enzymy nebo amylasou a přídatným enzymem, například jako část kogranulátu.

Přídavné detergentní složky

Detergentní prostředky nebo jejich složky podle předkládaného vynálezu případně také obsahují přídavné detergentní složky. Přesná povaha těchto přídavných složek a množství, ve kterých se přidávají, bude záviset na fyzické formě prostředku nebo jeho složek a přesné povaze čisticí operace, pro kterou se bude používat.

Prostředky nebo jejich složky podle předkládaného vynálezu s výhodou obsahují jednu nebo více detergentních složek vybraných z přídavných tenzidů, plnidel, maskujících činidel, bělidla, bělicích prekurzorů, bělicích katalyzátorů, organických polymerních sloučenin, přídavných enzymů, tlumičů pěnivosti, disperzátorů mýdla, přídavných činidel suspendujících nečistoty a činidel uvolňujících nečistoty a

zabraňujících jejich opětovnému usazování, vonných látek a inhibitorů koroze.

Přídavný tenzid

Detergentní prostředky nebo jejich složky podle předkládaného vynálezu s výhodou obsahují přídavný tenzid vybraný z aniontového, neionogenního, přídavného kationtového, amfolytického, amfoterního nebo zwitteriontového tenzidu a jejich směsí.

Typický seznam aniontových, neionogenních, amfolytických a zwitteriontových tenzidů je uveden v U.S. patentu 3,929,678, Lauglin a Heuring, vydaném 30. 12. 1975. Další příklady jsou uvedeny v "Surface Active Agents and Detergents" (sv. I a III, Schwartz, Perry a Berch). Seznam vhodných přídavných kationtových tenzidů je uveden v U.S. patentu 4,259,217, Murphy, vydaném 31. 3. 1981.

Pokud jsou přítomny, pak jsou amfolytické, amfoterní a zwitteriontové tenzidy obecně používány v kombinaci s jedním nebo více aniontových a/nebo neionogenních tenzidů.

Aniontový tenzid

Ve zvláště preferovaném provedení předkládaného vynálezu obsahují detergentní prostředky přídavný aniontový tenzid. Vhodný je jakýkoliv aniontový tenzid použitelný pro detergentní účely. Ty zahrnují soli (včetně, například, sodných, draselných, amonných a substituovaných amonných solí jako jsou mono-, di- a triethanolamonné soli) aniontových sulfátových, sulfonátových, karboxylátových a sarkosinátových tenzidů. Preferovány jsou aniontové sulfátové tenzidy.

Další vhodné aniontové tenzidy zahrnují isethionáty jako jsou acylisethionáty, N-acyltauráty, amidy mastných kyselin methyltauridu, alkylsukcináty a sulfosukcináty, monoestery sulfosukcinátu (zejména nasycené a nenasycené C_{12} až C_{18} monoestery) diestery sulfosukcinátu (zejména nasycené a

nenasycené C_6 až C_{14} diestery), N-acylsarkosináty. Také jsou vhodné pryskyřičné kyseliny a hydrogenované pryskyřičné kyseliny jako je rosin hydrogenovaný rosin a pryskyřičné kyseliny a hydrogenované pryskyřičné kyseliny přítomné v nebo odvozené z loje.

Aniontový sulfátový tenzid

Aniontové sulfátové tenzidy vhodné pro použití v prostředcích podle předkládaného vynálezu zahrnují lineární a rozvětvené primární a sekundární alkylsulfáty, alkylethoxysulfáty, glycerolsulfáty odvozené z mastných olejových kyselin, alkylfenoethylenoxidethersulfáty, C_5 až C_{17} acyl-N-(C_1 až C_4 alkyl) a -N-(C_1 až C_2 hydroxyalkyl) glukaminsulfáty nebo alkylpolysacharidy jako jsou sulfáty alkylpolyglukosidů (neionogenní nesulfonované sloučeniny, které jsou popsány v předkládaném vynálezu).

Alkylethoxysulfátové tenzidy jsou s výhodou vybrány ze skupiny sestávající z C_9 až C_{22} alkylsulfátů, které byly ethoxylovány 0,5 moly až 20 moly ethylenoxidu na molekulu. Ještě výhodněji je alkylethoxysulfátový tenzid C_{11} až C_{18} , nejvýhodněji C_{11} až C_{15} alkylsulfát, který byl ethoxylován 0,5 moly až 7 moly, s výhodou 1 molem až 5 moly ethylenoxidu na molekulu.

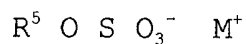
Zejména preferovaný aspekt vynálezu zahrnuje směsi preferovaných alkylsulfátových a alkylethoxysulfátových tenzidů. Takové směsi byly popsány v PCT patentové přihlášce č. WO 93/18124.

Aniontový sulfátový tenzid

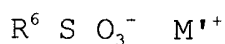
Aniontové sulfátové tenzidy vhodné pro použití podle předkládaného vynálezu zahrnují soli C_5 až C_{20} lineárních alkylbenzensulfonátů, alkylestersulfonátů, C_6 až C_{22} primárních nebo sekundárních alkansulfonátů, C_6 až C_{24} olefinsulfonátů, sulfonovaných polykarboxylových kyselin, alkylglycerol-

sulfonátů, mastných acylglycerolsulfonátů, mastných oleylglycerolsulfonátů a jakýchkoliv jejich směsí.

Zejména preferované prostředky podle předkládaného vynálezu dále zahrnují aniontový tensid vybraný z alkylsulfátových a/nebo alkylbenzensulfonátových tensidů obecného vzorce (II) a (III):



(II)



(III)

kde R^5 je lineární nebo rozvětvený alkyl nebo alkenyl sestávající z 9 až 22 atomů uhlíku, s výhodou C_{12} až C_{18} alkyl nebo takový jaký se nalézá v sekundárních alkylsulfátech, R^6 je C_{10} až C_{16} alkylbenzen s výhodou C_{11} až C_{13} alkylbenzen, M^+ a M'^+ se mění nezávisle a jedná se o alkalické kovy, kovy alkalických zemin, alkanolamoniaku a amoniaku.

Zejména preferované prostředky podle předkládaného vynálezu zahrnují alkylsulfátový tensid a alkylbenzenový tensid s výhodou v poměrech sloučenina obecného vzorce (II) ku sloučenině obecného vzorce (III) 15 : 1 až 1 : 2, nejvýhodněji 12 : 1 až 2 : 1.

Množství jednoho nebo směsi více než jednoho aniontového tensidu v preferovaném prostředku jsou 1 % hmotnostní až 50 % hmotnostních, ale s výhodou je aniontový tensid přítomen v množstvích 5 % hmotnostních až 40 % hmotnostních prostředku. Preferovaná množství alkylsulfátových tensidů obecného vzorce (II) jsou 3 % hmotnostní až 40 % hmotnostních nebo ještě výhodněji 6 % hmotnostních až 30 % hmotnostních detergentního prostředku. Preferovaná množství alkylbenzensulfonátového tensidu obecného vzorce (III) v detergentním prostředku jsou přinejmenším 1 % hmotnostní, s výhodou přinejmenším 2 % hmotnostní nebo dokonce přinejmenším 4 % hmotnostní. Preferovaná množství alkylbenzensulfonátového tensidu jsou až 23 % hmotnostních, výhodněji ne více než 20 % hmotnostních a nejvýhodněji do 15 % hmotnostních nebo dokonce 10 % hmotnostních.

Výhod při použití aniontového tenzidu v prostředcích podle předkládaného vynálezu se dosáhne zejména při použití aniontových tenzidů s delším uhlovodíkovým řetězcem jako jsou ty, které mají uhlovodíkový řetězec délky C_{12} nebo delší, zejména uhlovodíkové řetězce délek C_{14} až C_{15} nebo dokonce až do C_{16} až C_{18} .

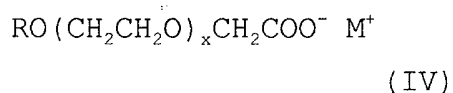
V preferovaných provedeních detergentních prostředků podle předkládaného vynálezu obsahujících aniontový tenzid bude aniontových tenzidů znatelný přebytek, s výhodou v hmotnostním poměru aniontového ku kationtovému tenzidu 50 : 1 až 2 : 1, nejvýhodněji 30 : 1 až 8 : 1. Nicméně výhod předkládaného vynálezu se také dosáhne v případě, že poměr kationtového tenzidu ku aniontovému tenzidu je v zásadě stechiometrický, například 3 : 2 až 4 : 3.

V preferovaném provedení předkládaného vynálezu je nezbytný kationtový tenzid obecného vzorce (I) před přidáním dalších složek detergentního prostředku důkladně smíchán s jedním nebo více aniontovými tenzidy.

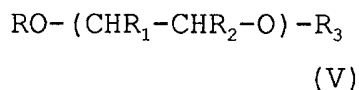
Aniontový karboxylátový tenzid

Vhodné aniontové karboxylátové tenzidy zahrnují alkylethoxykarboxyláty, alkylpolyethoxypolykarboxylátové tenzidy a mýdla ("alkylkarboxyly"), přičemž v tomto dokumentu jsou popsány zejména určitá sekundární mýdla.

Vhodné alkylethoxykarboxyláty zahrnují sloučeniny obecného vzorce (IV):



kde R je alkyl C_6 až C_{18} , x je v rozsahu 0 až 10 a ethoxylátová distribuce je taková, že, na hmotnostním základě, množství materiálu, kde x je 0 je menší než 20 % hmotnostních a M je kation. Vhodné alkylpolyethoxypolykarboxylátové tenzidy zahrnují sloučeniny obecného vzorce (V):

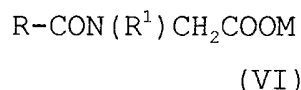


kde R je alkyl C_6 až C_{18} , x je 1 až 25, R_1 a R_2 jsou vybrány ze skupiny sestávající z vodíku, methyly, zbytku jantarové kyseliny, zbytku hydroxyjantarové kyseliny a jejich směsí a R_3 je vybráno ze skupiny sestávající z vodíku, substituovaného nebo nesubstituovaného uhlovodíku, který sestává z 1 až 8 atomů uhlíku a jejich směsí.

Vhodné mýdlové tenzidy zahrnují sekundární mýdlové tenzidy, které obsahují karboxylovou jednotku připojenou k sekundárnímu uhlíku. Preferované sekundární mýdlové tenzidy určené pro použití podle předkládaného vynálezu jsou ve vodě rozpustní členové vybraní ze skupiny sestávající z ve vodě rozpustných solí 2-methyl-1-undekanové kyseliny, 2-ethyl-1-dekanové kyseliny, 2-propyl-1-nonanové kyseliny, 2-butyl-1-oktanové kyseliny a 2-pentyl-1-heptanové kyseliny. Určitá mýdla lze také použít pro tlumení vzniku mydlin.

Tenzid sarkosinát alkalického kovu

Další vhodné aniontové tenzidy jsou sarkosináty alkalického kovu obecného vzorce (VI):



kde R je lineární nebo rozvětvený C_5 až C_{17} alkyl nebo alkenyl, R^1 je C_1 až C_4 alkyl a M je ion alkalického kovu. Preferované příklady jsou myristyl a oleoymethylsarkosináty ve formě jejich sodných solí.

Alkoxylovaný neionogenní tenzid

V předkládaném vynálezu jsou vhodné v zásadě jakékoliv alkoxylované neionogenní tenzidy. Preferovány jsou ethoxylované a propoxylované tenzidy. Vhodné jsou lineární nebo rozvětvené alkoxylované skupiny.

Preferované alkoxylované tenzidy lze vybrat ze skupiny neionogenních kondenzátů alkylfenolů, neionogenních ethoxylovaných alkoholů, neionogenních ethoxylovaných/propoxylovaných mastných alkoholů, neionogenních ethoxylovaných/propoxylovaných kondenzátů s propylenglykolem a neionogenní ethoxylátové kondenzační produkty s propylenoxid/ethylendiaminovými adukty.

Neionogenní alkoxylovaný alkoholový tenzid

Pro použití v předkládaném vynálezu jsou vhodné kondenzační produkty alifatických alkoholů s 1 molem až 25 moly alkylenoxidu, zejména ethylenoxidu a/nebo propylenoxidu. Alkylový řetězec alifatického alkoholu je buď přímý nebo rozvětvený, primární nebo sekundární a obecně sestává ze 6 až 22 atomů uhlíku. Zejména preferované jsou kondenzační produkty alkoholů, které mají alkylovou skupinu sestávající z 8 až 20 atomů uhlíku se 2 moly až 10 moly ethylenoxidu na mol alkoholu.

Neionogenní tenzid amid polyhydroxymastné kyseliny

Amidy polyhydroxymastných kyselin vhodné pro použití v předkládaném vynálezu jsou sloučeniny obecného vzorce (VII):



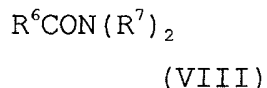
(VII)

kde R^1 je H, C_1 až C_4 uhlovodík, 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, ethoxyl, propoxyl nebo jejich směs, s výhodou C_1 až C_4 alkyl, ještě výhodněji C_1 až C_2 alkyl, nejvýhodněji C_1 alkyl (tj. methyl) a R_2 je C_5 až C_{31} uhlovodík, s výhodou C_5 až C_{19} alkyl nebo alkenyl s přímým řetězcem, ještě výhodněji C_9 až C_{17} alkyl nebo alkenyl s přímým řetězcem, nejvýhodněji C_{11} až C_{17} alkyl nebo alkenyl s přímým řetězcem nebo jejich směs a Z je polyhydroxyuhlovodík, který sestává z uhlovodíkového řetězce, který obsahuje přinejmenším 3 hydroxyly přímo připojené k řetězci nebo jeho alkoxylovaný derivát (s výhodou ethoxylovaný

nebo propoxylovaný). Z je s výhodou odvozeno od redukujícího cukru v redukční aminační reakci, ještě výhodněji je Z glycityl.

Neionogenní tenzid amid mastné kyseliny

Vhodné tenzidy typu amid mastné kyseliny zahrnují sloučeniny obecného vzorce (VIII):

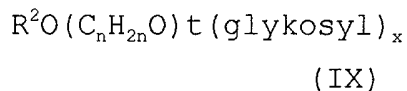


kde R^6 je alkyl sestávající ze 7 až 21 atomů uhlíku, s výhodou z 9 až 17 atomů uhlíku a každé R^7 je vybráno ze skupiny sestávající z vodíku, C_1 až C_4 alkylu, C_1 až C_4 hydroxyalkylu a $(C_2H_4O)_x$, kde x je v rozsahu 1 až 3.

Neionogenní alkylpolysacharidový tenzid

Vhodné alkylpolysacharidy pro použití v předkládaném vynálezu jsou popsány v U.S. patentu 4,565,647, Llenado, vydaném 21. 1. 1986, který obsahuje hydrofobní skupinu sestávající ze 6 až 30 atomů uhlíku a polysacharid, např. polyglykosid, kdy hydrofilní skupina obsahuje 1,3 až 10 sacharidových jednotek.

Preferované alkylpolyglykosidy jsou sloučeniny obecného vzorce (IX):

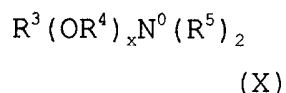


kde R^2 je vybráno ze skupiny sestávající z alkylu, alkylfenylu, hydroxyalkylu, hydroxyalkylfenylu a jejich směsí, ve kterých alkylové skupiny sestávají z 10 až 18 atomů uhlíku, n je 2 nebo 3, t je 0 až 10 a x je 1,3 až 8. Glykosyl je s výhodou odvozen od glukosy

Amfoterní tenzid

Vhodné amfoterní tenzidy pro použití v předkládaném vynálezu zahrnují aminoxidové tenzidy a alkylamfokarboxylové kyseliny.

Vhodné aminoxidy zahrnují sloučeniny obecného vzorce (X):



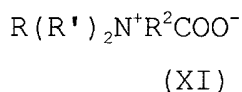
kde R^3 je vybráno z alkyly, hydroxyalkyly, acylamidopropoylu a alkylfenylu nebo jejich směsí, které sestávají z 8 až 26 atomů uhlíku, R^4 je alkylen nebo hydroxyalkylen sestávající ze 2 až 3 atomů uhlíku nebo jejich směsí, x je 0 až 5, s výhodou 0 až 3 a každé R^5 je alkyl nebo hydroxyalkyl obsahující 1 až 3 ethylenoxidové skupiny nebo polyethylenoxid obsahující 1 až 3 ethylenoxidové skupiny. Preferované jsou C_{10} až C_{18} alkyl dimethylaminoxid a C_{10} až C_{18} acylamidoalkyl dimethylaminoxid.

Vhodným příkladem alkylafodikarboxylové kyseliny je Miranol™ C2M Conc. vyráběný firmou Miranol, Inc., Dayton, NJ.

Zwitteriontový tenzid

Zwitteriontové tenzidy lze také zahrnout do detergentních prostředků nebo jejich složek podle předkládaného vynálezu. Tyto tenzidy lze široce popsat jako deriváty sekundárních a terciárních aminů nebo derivátů kvarterních amonných, kvarterních fosfoniových nebo terciárních sulfoniových sloučenin. Příklady zwitteriontových tenzidů určených pro použití podle předkládaného vynálezu jsou betainy a sultainy.

Vhodné betainy jsou sloučeniny obecného vzorce (XI):



kde R je C_6 až C_{18} uhlovodík, každé R^1 je typicky C_1 až C_3 alkyl a R^2 je C_1 až C_5 uhlovodík. Preferované betainy jsou C_{12} až C_{18} dimethylamoniumhexanoáty a C_{10} až C_{18} acylamidopropan(nebo ethan)dimethyl(nebo diethyl)betainy. Pro použití v předkládaném vynálezu jsou také vhodné komplexní betainové tenzidy.

Přídavné kationtové tenzidy

Prostředky podle předkládaného vynálezu s výhodou v zásadě neobsahují kvarterní amoniové sloučeniny obecného vzorce (I), ve kterých je jedno z R^1 , R^2 , R^3 nebo R^4 alkyl delší než C_{11} . S výhodou by prostředky měly obsahovat méně než 1 % hmotnostní, s výhodou méně než 0,1 % hmotnostních nebo dokonce ještě méně než 0,05 % hmotnostních a nejvýhodněji méně než 0,01 % hmotnostních sloučenin obecného vzorce (I), které obsahují lineární (nebo dokonce rozvětvený) alkyl sestávající z 12 nebo více atomů uhlíku.

Další vhodnou skupinou kationtových tenzidů, které lze použít v detergentních prostředcích podle předkládaného vynálezu jsou kationtové esterové tenzidy. Kationtový esterový tenzid je sloučenina, která má vlastnosti tenzidu a obsahuje přinejmenším jednu esterovou (tj. $-COO-$) spojku a přinejmenším jednu kationtově nabitou skupinu. Preferované kationtové esterové tenzidy jsou ve vodě dispergovatelné.

Vhodné kationtové esterové tenzidy, včetně cholinesterových tenzidů, byly například popsány v U.S. patentech č. 4228042, 4239660 a 4260529.

V preferovaných kationtových esterových tenzidech jsou esterová spojka a kationtově nabitá skupina jedna od druhé v molekule tenzidu odděleny spojovací skupinou, která sestává z řetězce obsahujícího přinejmenším tři atomy (tj. řetězec délky tři atomů), s výhodou ze tří až osmi atomů, ještě výhodněji ze tří až pěti atomů a nejvýhodněji ze tří atomů. Atomy tvořící řetězec spojovací skupiny jsou vybrány ze skupiny sestávající z uhlíku, dusíku a kyslíku a jakýchkoliv jejich směsí, za předpokladu, že jakýkoliv atom dusíku nebo kyslíku v řetězci je připojen pouze k atomu uhlíku z tohoto řetězce. Tím jsou vyloučeny spojovací skupiny obsahující, například $-O-O-$ (tj. peroxid), $-N-N-$ a $-N-O-$ spojení, zatímco spojovací skupiny obsahující například spojení $-CH_2-O-CH_2-$ a $-CH_2-NH-CH_2-$ do této skupiny patří. V preferovaném aspektu zahrnuje řetězec

spojovací skupiny pouze atomy uhlíku, nejpreferovanější řetězec je uhlovodíkový řetězec.

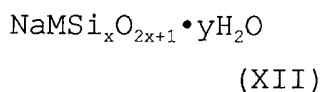
Zásaditost

V detergentních prostředcích podle předkládaného vynálezu je s výhodou přítomen zásaditý systém, díky kterému se dosahuje optimálního účinku kationtového tenzidu. Zásaditý systém zahrnuje složky schopné poskytnout v roztoku alkalické částice. Příklady alkalických částic zahrnují uhličitan, hydrogenuhličitan, hydroxid, různé křemičitanové anionty, peroxyuhličitan, peroxyboritany, peroxyfosforečnany, peroxysíraný a peroxykřemičitan. Takové alkalické částice vznikají například, když se rozpustí ve vodě alkalické soli vybrané ze solí alkalických kovů a solí kovů alkalických zemin s uhličitanem, hydrogenuhličitanem, hydroxidem nebo křemičitanem, včetně krystalického vrstveného křemičitanu, peroxyuhličitanu, peroxyboritanu, peroxyfosforečnanu, peroxysíranu a peroxykřemičitanu a jakékoliv jejich směsi.

Příklady uhličitanů jsou uhličitaný kovů alkalických zemin a alkalických kovů, včetně hydrogenuhličitanu sodného a seskviuhličitanu a jakýchkoliv jejich směsí s velmi jemným uhličitanem vápenatý, které jsou popsány v Německé patentové přihlášce č. 2,321,001, vydané 15. 11. 1973.

Vhodné křemičitany zahrnují ve vodě rozpustné křemičitany sodné s poměrem $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 1,0 až 2,8 s tím, že preferovány jsou poměry 1,6 až 2,0 a poměr 2,0 je nejpreferovanější. Křemičitany jsou buď ve formě bezvodé soli nebo hydratované soli. Křemičitan sodný s poměrem $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 2,0 je nejpreferovanější křemičitan.

Preferované krystalické křemičitany určené pro použití v předkládaném vynálezu jsou sloučeniny obecného vzorce (XII):



kde M je sodík nebo vodík, x je číslo 1,9 až 4 a y je číslo 0 až 20. Krystalické vrstvené křemičitany tohoto typu jsou popsány v EP-A-0164514 a způsoby jejich přípravy jsou popsány v DE-A-3417649 a DE-A-3742043. V předkládaném vynálezu má x v obecném vzorci (II) hodnotu 2, 3 nebo 4 a s výhodou je 2. Nejvýhodnější materiál je δ -Na₂Si₂O₅, dostupný od firmy Hoechst AG jako NaSKS-6.

Ve vodě rozpustná plnidlová sloučenina

Detergentní prostředky podle předkládaného vynálezu s výhodou obsahují ve vodě rozpustnou plnidlovou sloučeninu, typicky přítomnou v detergentních prostředcích v množství 1 % hmotnostní až 80 % hmotnostních, s výhodou 10 % hmotnostních až 70 % hmotnostních, nejvýhodněji 20 % hmotnostních až 60 % hmotnostních prostředku.

Vhodné ve vodě rozpustné plnidlové sloučeniny zahrnují ve vodě rozpustné monomerní polykarboxyláty nebo jejich kyselinové formy, homo nebo kopolymerní polykarboxylové kyseliny nebo jejich soli, ve kterých polykarboxylová kyselina sestává přinejmenším ze dvou karboxylových zbytků oddělených jeden od druhého ne více než dvěma atomy uhlíku, boritany, fosforečnany a jakékoliv jejich směsi.

Karboxylátová nebo polykarboxylátová plnidla jsou monomerního nebo oligomerního typu ačkoliv jsou monomerní polykarboxyláty obecně preferovány z důvodu jejich ceny a účinnosti.

Vhodné karboxyláty obsahující jednu karboxylovou skupinu zahrnují ve vodě rozpustné soli kyseliny mléčné, kyseliny glykolové a jejich etherové deriváty. Polykarboxyláty obsahující dvě karboxylové skupiny zahrnují ve vodě rozpustné soli kyseliny jantarové, kyseliny malonové, kyseliny (ethylendioxy)diacetové, kyseliny maleinové, kyseliny diglykolové, kyseliny vinné, kyseliny tartronové a kyseliny fumarové stejně jako etherkarboxyláty a sulfinylkarboxyláty.

Polykarboxyláty obsahující tři karboxylové skupiny zahrnují zejména ve vodě rozpustné substráty, akonitáty a citrakonáty stejně jako deriváty kyseliny jantarové jako je karboxymethyloxysukcinát popsáný v britském patentu č. 1,389,732 a aminosukcináty popsané v holandské přihlášce 7205873 a oxypolykarboxylátové materiály, jako jsou 2-oxa-1,1,3-propantrikarboxyláty popsané v britském patentu č. 1,387,447.

Polykarboxyláty obsahující čtyři karboxylové skupiny zahrnují oxydisukcináty popsané v britském patentu 1,261,829, 1,1,2,2-ethantetrakarboxyláty, 1,1,3,3-propantetrakarboxyláty a 1,1,2,3-propantetrakarboxyláty. Polykarboxyláty obsahující sulfo substituenty zahrnují sulfosukcinátové deriváty popsané v britských patentech č. 1,398,421 a 1,398,421 a U.S. patentu č. 3,936,448 a sulfonované pyrolyzované citráty popsané v britském patentu č. 1,439,000. Preferované polykarboxyláty jsou hydroxykarboxyláty obsahující až tři karboxylové skupiny na molekulu, konkrétněji se jedná o citráty.

Výchozí kyseliny monomerních nebo oligomerních polykarboxylátových chelatačních činidel nebo jejich směsí s jejich solemi, např. kyselina citrónová nebo směs citrát/kyselina citrónová se také pokládají za použitelné plnidlové složky.

Boritanová plnidla, stejně jako plnidla obsahující materiály tvořící boritan, ze kterých boritan vzniká při skladování nebo při praní, jsou použitelná ve vodě rozpustná plnidla podle předkládaného vynálezu.

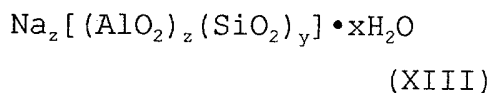
Vhodné příklady ve vodě rozpustných fosfátových plnidel jsou tripolyfosfáty alkalického kovu, sodné, draselné a amonné pyrofosfáty, sodné a draselné orthofosfáty, polymeta/fosfát sodný, ve kterém je stupeň polymerace 6 až 21, a soli kyseliny fytové.

Částečně rozpustná nebo nerozpustná plnidlová sloučenina

Detergentní prostředky nebo jejich složky podle předkládaného vynálezu případně obsahují částečně rozpustnou nebo nerozpustnou plnidlovou sloučeninu, typicky přítomnou v detergentních prostředcích v množství 1 % hmotnostní až 80 % hmotnostních, s výhodou 10 % hmotnostních až 70 % hmotnostních, nejvýhodněji 20 % hmotnostních až 60 % hmotnostních prostředku.

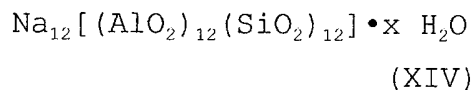
Příklady velmi ve vodě nerozpustných plnidel zahrnují hlinitokřemičitany sodné.

Vhodné hlinitokřemičitanové zeolity mají jednotkovou buňku obecného vzorce (XIII):

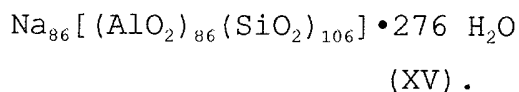


kde z a y jsou přinejmenším 6, molární poměr z ku y je 1,0 až 0,5 a x je přinejmenším 5, s výhodou 7,5 až 276, ještě výhodněji 10 až 264. Hlinitokřemičitanové materiály jsou v hydratované formě a s výhodou jsou krystalické, obsahující 10 % hmotnostních až 28 % hmotnostních, ještě výhodněji 18 % hmotnostních až 22 % hmotnostních vody ve vázané formě.

Hlinitokřemičitanové zeolity jsou materiály vyskytující se v přírodě, ale s výhodou jsou synteticky upravovány. Syntetické krystalové hlinitokřemičitanové iontově výměnné materiály jsou dostupné pod označeními Zeolit A, Zeolit B, Zeolit P, Zeolit X, Zeolit HS a jejich směsi. Zeolit A je sloučenina obecného vzorce (XIV):



kde x je 20 až 30, zejména 27. Zeolit X je sloučenina obecného vzorce (XV):



Další preferovaný hlinitokřemičitanový zeolit je plnidlo zeolit MAP.

Zeolit MAP je přítomen v množství 1 % hmotnostní až 80 % hmotnostních, výhodněji 15 % hmotnostních až 40 % hmotnostních celkové hmotnosti prostředků.

Zeolit MAP je popsán v EP 384070 A (Unilever). Je definován jako hlinitokřemičitan alkalického kovu typu zeolitu P, který má poměr křemíku ku hliníku nižší než 1,33, s výhodou 0,9 až 1,33 a nejvýhodněji 0,9 až 1,2.

Zejména zajímavý je zeolit MAP, který má poměr křemíku ku hliníku nižší než 1,15 a konkrétněji nižší než 1,07.

V preferovaném aspektu má detergentní plnidlo zeolit MAP velikost částic, vyjádřenou jako hodnotu d_{50} 1,0 μm až 10,0 μm , výhodněji 2,0 μm až 7,0 μm , nejvýhodněji 2,5 μm až 5,0 μm .

Hodnota d_{50} ukazuje, že 50 % hmotnostních částic má průměr menší než daná hodnota. Velikost částice lze stanovit běžnými analytickými technikami, jako je mikroskopické stanovení pomocí elektronového skanovacího mikroskopu nebo pomocí laserového granulometru. Další způsoby stanovení hodnot d_{50} jsou popsány v EP 384070 A.

Maskující činidlo na ionty těžkých kovů

Detergentní prostředky nebo jejich složky podle předkládaného vynálezu s výhodou obsahují jako nepovinnou složku maskující činidlo na ionty těžkých kovů. Maskující činidlo na ionty těžkých kovů označuje v předkládaném vynálezu složky, které působí tak, že maskují (chelatují) ionty těžkých kovů. Tyto složky případně mají kapacitu pro chelataci vápníku a hořčíku, ale s výhodou vykazují selektivitu pro vazbu iontů těžkých kovů jako je železo, mangan a měď.

Maskující činidla pro těžké kovy jsou obecně přítomna v množství 0,005 % hmotnostních až 20 % hmotnostních, s výhodou 0,1 % hmotnostních až 10 % hmotnostních, ještě výhodněji 0,25 % hmotnostních až 7,5 % hmotnostních a nejvýhodněji 0,5 % hmotnostních až 5 % hmotnostních prostředků.

Vhodná maskující činidla pro těžké kovy určená pro použití podle předkládaného vynálezu zahrnují organické fosfonáty jako jsou aminoalkylenpoly(alkylen)fosfonáty, soli alkalického kovu s ethan 1-hydroxydifosfonáty a nitrilotrimethylenfosfonát.

Mezi uvedenými látkami jsou preferovány diethylentriamin-penta(methylenfosfonát), ethylendiamintri(methylenfosfonát), hexamethylendiamintetra(methylenfosfonát) a hydroxyethylen-1,1-difosfonát.

Další vhodná maskující činidla pro těžké kovy určená pro použití podle předkládaného vynálezu zahrnují nitrilotri-octovou kyselinu a polyaminokarboxylové kyseliny, jako je ethylendiaminotetraoctová kyselina, ethylentriaminpentaoctová kyselina, ethylendiamindijantarová kyselina, ethylendiamindiglutarová kyselina, 2-hydroxypropylendiamindijantarová kyselina nebo jakékoliv jejich soli. Zejména preferovaná je ethylendiamin-N,N'-dijantarová kyselina (EDDS) nebo její soli s alkalickými kovy, kovy alkalických zemin, amoniakem nebo substituovaným amoniakem nebo jejich směsí.

Další vhodná maskující činidla pro těžké kovy určená pro použití podle předkládaného vynálezu jsou deriváty iminodioctové kyseliny, jako je kyselina 2-hydroxyethyldioctová nebo kyselina glyceryliminodioctová, popsané v EP-A-317,542 a EP-A-399,133. Maskující činidla pro těžké kovy na bázi iminodioctové kyseliny-N-2-hydroxypropylsulfonové kyseliny a asparagové kyseliny-N- karboxymethyl-N-2-hydroxypropyl-3-sulfonové kyseliny popsané v EP-A-516,102 jsou také vhodná pro použití v předkládaném vynálezu. Vhodná jsou také maskující činidla pro těžké kovy na bázi β -alaninu-N,N'-dioctové kyseliny, asparagové kyseliny-N,N'-dioctové kyseliny, asparagové kyseliny-N-monooctové kyseliny a iminodijantarové kyseliny popsané v EP-A-509,382.

EP-A-476,257 popisuje vhodná aminobazická maskující činidla pro těžké kovy. EP-A-510,331 popisuje vhodná maskující činidla pro těžké kovy odvozená od kolagenu, keratinu nebo kaseinu.

EP-A-528,859 popisuje vhodná maskující činidla pro těžké kovy na bázi alkyldiiminooctové kyseliny. Také jsou vhodné dipikolinová kyselina a 2-fosfonobutan-1,2,4-trikarboxylová kyselina. Také jsou vhodné glycinamid-N,N'-dijantarová kyselina (GADS), ethylendiamin-N,N'-diglutarová kyselina (EDDG) a 2-hydroxypropylendiamin-N,N'-dijantarová kyselina (HPDDS).

Bělicí systém na bázi organické peroxykyseliny

Preferovaný rys detergentních prostředků nebo jejich složek podle předkládaného vynálezu je bělicí systém na bázi organické peroxykyseliny. V preferovaném provedení sestává bělicí systém ze zdroje peroxidu vodíku a bělicí prekurzorové sloučeniny organické peroxykyseliny. K výrobě organických peroxykyselin dochází *in situ* reakcí prekurzoru se zdrojem peroxidu vodíku. Preferované zdroje peroxidu vodíku zahrnují anorganická peroxidová bělidla. V alternativním preferovaném provedení je předvytvořená organická peroxykyselina vmíchána přímo do prostředku. V úvahu jsou brány i prostředky obsahující směsi zdroje peroxidu vodíku a prekurzoru organické peroxykyseliny ve spojení s organickou peroxykyselinou.

Anorganická peroxidová bělidla

Anorganické peroxidové soli jsou preferované zdroje peroxidu vodíku. Tyto soli jsou normálně použity ve formě solí s alkalickými kovy, s výhodou se sodíkem, v množství 1 % hmotnostní až 40 % hmotnostních, ještě výhodněji 2 % hmotnostní až 30 % hmotnostních a nejvýhodněji 5 % hmotnostních až 25 % hmotnostních prostředku.

Příklady anorganických peroxidových solí zahrnují peroxyboritanové, peroxyuhličitanové, peroxyfosforečnanové, peroxysíranové a peroxykřemičitanové soli. Anorganické peroxidové soli jsou normálně soli alkalických kovů. Anorganické peroxidové soli lze použít jako krystalické pevné

látky bez dalšího chránění. Pro některé peroxidové soli jsou ale preferována taková provedení granulovaných prostředků, které využívají potaženou formu materiálu, která poskytuje lepší stabilitu při skladování peroxidových solí v granulovaném produktu a/nebo prodloužené uvolňování peroxidové soli při kontaktu granulovaného produktu s vodou. Vhodné potahy zahrnují anorganické soli, jako jsou soli alkalických kovů s křemičitanem, uhličitanem nebo boritanem nebo anorganické materiály jako jsou vosky, oleje nebo mastná mýdla.

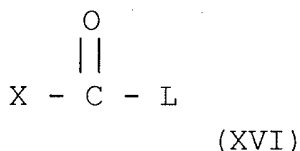
Peroxyboritan sodný je preferovaná peroxidová sůl a je ve formě monohydrátu $\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2$ nebo tetrahydrátu $\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Peroxyuhličitan alkalických kovů, zejména peroxyuhličitan sodný, jsou v předkládaném vynálezu preferované peroxidy. Peroxyuhličitan sodný je adiční sloučenina $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ a je komerčně dostupný jako krystalická pevná látka.

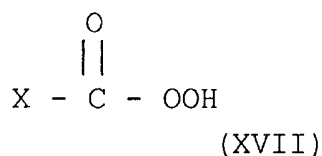
Peroxymonoperoxysíran draselný je další anorganická peroxidová sůl, která se používá v detergentních prostředcích podle předkládaného vynálezu.

Bělicí prekurzor peroxykyseliny

Bělicí prekurzory peroxykyseliny jsou sloučeniny, které reagují s peroxidem vodíku v peroxyhydrolytické reakci, čímž vzniká peroxykyselina. Obecně jsou bělicí prekurzory peroxykyseliny sloučeniny obecného vzorce (XVI):



kde L je odstupující skupina a X je nezbytně jakákoliv funkční skupina taková, že po peroxyhydrolyze vznikne struktura peroxykyseliny obecného vzorce (XVII):



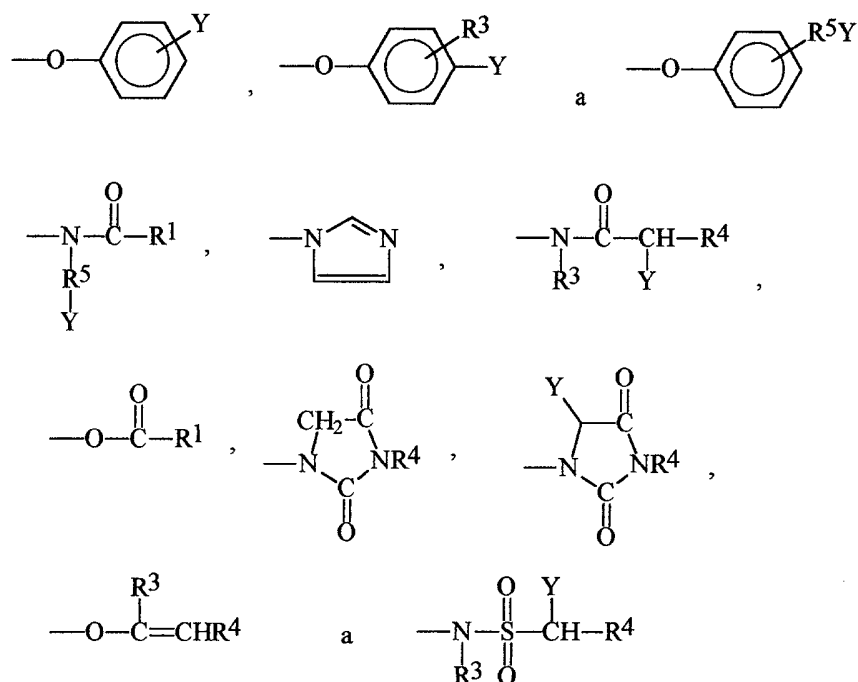
Bělicí prekurzorové peroxykyselinové sloučeniny jsou s výhodou používány v množstvích 0,5 % hmotnostních až 20 % hmotnostních detergentních prostředků.

Vhodné bělicí prekurzorové peroxykyselinové sloučeniny typicky obsahují jednu nebo více N- nebo O acylových skupin, což znamená, že prekurzory lze vybrat ze široké škály skupin. Vhodné skupiny zahrnují anhydridy, estery, imidy, laktamy a acylované deriváty imidazolů a oximů. Příklady použitelných materiálů v rámci těchto skupin jsou popsány v GB-A-1586789. Vhodné estery jsou popsány v GB-A-836988, 864789, 1147871, 2143231 a EP-A-0170386.

Odstupující skupiny

Odstupující skupiny, dále označované jako skupiny L, musí být dostatečně reaktivní, aby došlo k peroxyhydrolýze v optimálním časovém rámci (např. během pracovního cyklu). Ale pokud je L příliš reaktivní, bude tento aktivátor obtížné stabilizovat pro použití v bělicí, prostředku.

Preferované skupiny L jsou vybrány ze skupiny sestávající z:



a jejich směsí, kde R^1 je alkyl, aryl nebo aralkyl sestávající z 1 až 14 atomů uhlíku, R^3 je alkyl sestávající z 1 až 8 atomů uhlíku, R^4 je H nebo R^3 , R^5 je alkenyl sestávající z 1 až 8 atomů uhlíku a Y je H nebo solubilizační skupina. Kterékoli z R^1 , R^3 a R^4 je případně substituováno v zásadě jakoukoliv funkční skupinou včetně, například, alkyly, hydroxyly, alkoxyly, halogenu, aminu, nitrosylu, amidu a amoniaku nebo alkylamoniaku.

Preferované solubilizační skupiny jsou $-\text{SO}_3\text{M}^+$, $-\text{CO}_2\text{M}^+$, $-\text{SO}_4\text{M}^+$, $-\text{N}^+(\text{R}^3)_4\text{X}^-$ a $\text{O} \leftarrow \text{N}(\text{R}^3)_3$ a nejvýhodněji $-\text{SO}_3\text{M}^+$ a $-\text{CO}_2\text{M}^+$, kde R^3 je alkyl sestávající z 1 až 4 atomů uhlíku, M je kation, který poskytuje solubilitu bělicímu aktivátoru. S výhodou M je alkalický kov, amonný nebo substituovaný amonný kation, přičemž sodík a draslík jsou nejpreferovanější a X je halogenidový, hydroxidový, methylsulfátový nebo acetátový anion.

Bělicí prekursor alkyldiperoxykarboxylové kyseliny

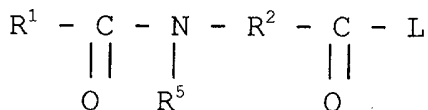
Bělicí prekursor alkyldiperoxykarboxylové kyseliny tvoří po peroxyhydrolýze peroxykarboxylové kyseliny. Preferované prekursor tohoto typu poskytují po peroxyhydrolýze peroxyoctovou kyselinu.

Preferované prekursorové sloučeniny alkyldiperoxykarboxylové kyseliny imidového typu zahrnují N,N,N',N'-tetraacetylované alkylendiaminy, ve kterých alkylenová skupina sestává z 1 až 6 atomů uhlíku, zejména ty sloučeniny, ve kterých alkylenová skupina sestává z 1, 2 a 6 atomů uhlíku. Zejména preferovaný je tetraacetylthyldiamin (TAED).

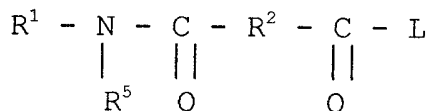
Další preferované alkyldiperoxykarboxylové kyselinové prekursor zahrnují 3,5,5-trimethylhexanoyloxybenzensulfonát sodný (iso-NOBS), nonanoyloxybenzensulfonát sodný (NOBS), acetoxybenzensulfonát sodný (ABS) a pentaacetylglukosu.

Amidem substituované prekurzory alkylperoxykyselin

Amidem substituované prekurzorové sloučeniny alkylperoxykyselin jsou vhodné do předkládaného vynálezu, včetně sloučenin obecného vzorce (XVIII) a (XIX):



(XVIII)



(XIX)

kde R^1 je alkyl sestávající z 1 až 14 atomů uhlíku, R^2 je alkylen sestávající z 1 až 14 atomů uhlíku a R^5 je H nebo alkyl sestávající z 1 až 10 atomů uhlíku a L je nezbytně jakákoliv odstupující skupina. Amidem substituované bělicí aktivátorové sloučeniny tohoto typu jsou popsány v EP-A-0170386.

Prekurzor peroxybenzoové kyseliny

Prekurzorové sloučeniny peroxybenzoové kyseliny poskytují při peroxyhydrolýze peroxybenzoovou kyselinu. Vhodné O-acylované prekurzorové sloučeniny peroxybenzoové kyseliny zahrnují substituované a nesubstituované benzoyloxybenzen-sulfonáty a produkty benzoylace sorbitolu, glukosy a všech sacharidů benzoylačními činidly a ty imidového typu, které zahrnují N-benzoylsukcinimid, tetrabenzoylethylendiamin a N-benzoyl substituované močoviny. Vhodné prekurzory peroxybenzoové kyseliny imidazolového typu zahrnují N-benzoylbenzimidazol. Další použitelné prekurzory peroxybenzoové kyseliny obsahující N-acylovou skupinu zahrnují N-benzoylpyrrolidon, dibenzoyltaurin a benzoylpyroglutamovou kyselinu.

Prekurzory kationtové peroxykyseliny

Prekurzorové sloučeniny kationtové peroxykyseliny po peroxyhydrolýze poskytují kationtové peroxykyseliny.

Typicky vznikají prekurzory kationtové peroxykyseliny nahrazením peroxykyselinové části vhodné peroxykyselinové prekurzorové sloučeniny kladně nabitou funkční skupinou, jako

je amonný ion nebo alkylamonná skupina, s výhodou ethyl nebo methylamonná skupina. Kationtové peroxykyselinové prekurzory jsou typicky přítomny v pevných detergentních prostředcích ve formě soli s vhodným aniontem, jako je halogenidový ion.

Prekurzorové sloučeniny peroxykyseliny takto kationtově substituované jsou peroxybenzoová kyselina nebo její substituované deriváty, prekurzorové sloučeniny, které již byly popsány. Alternativně je prekurzorová sloučenina peroxykyseliny prekurzorová sloučenina alkylperoxykarboxylové kyseliny nebo prekurzorová sloučenina amidem substituované alkylperoxykarboxylové kyseliny.

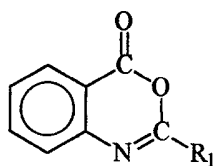
Prekurzory kationtové peroxykyseliny jsou popsány v U.S. patentech 4,904,406, 4,751,015, 4,988,451, 4,397,757, 5,269,962, 5,127,852, 5,093,022, 5,106,528, U.K. 1,382,594, EP 475,512, 458,396 a 284,292 a v JP 87-318,332.

Příklady preferovaných prekurzorů kationtové peroxykyseliny jsou popsány v UK patentové přihlášce č. 9407944.9 a U.S. patentové přihláškách č. 08/29903, 08/298650, 08/298904 a 08/298906.

Vhodné prekurzory kationtové peroxykyseliny zahrnují jakékoliv amonné nebo alkylamonné substituované alkyl nebo benzoyloxybenzensulfonáty, N-acylované kaprolaktamy a monobenzoyltetraacetylglukosabenzoylové peroxidy. Preferované prekurzory kationtové peroxykyseliny ze skupiny N-acylovaných kaprolaktamů zahrnují trialkylamoniummethylenbenzoylkaprolaktamy a trialkylamoniummethylenalkylkaprolaktamy.

Prekurzory benzoxazinové organické peroxykyseliny

Také vhodné jsou prekurzorové sloučeniny benzoxazinového typu, které jsou popsány například v EP-A-332,294 a EP-A-482,807, zejména sloučeniny obecného vzorce (XX):



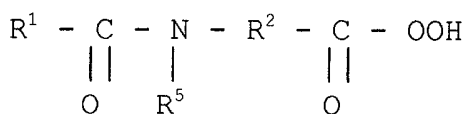
(XX)

kde R_1 , je H, alkyl, alkaryl, aryl nebo arylalkyl.

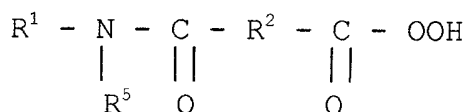
Předpřipravená organická peroxykyselina

Bělicí systém organické peroxykyseliny obsahuje, navíc k, nebo jako alternativa k bělicí prekurzorové sloučenině organické peroxykyseliny, preformovanou organickou peroxykyselinu, typicky v množství 1 % hmotnostní až 15 % hmotnostních, ještě výhodněji 1 % hmotnostní až 10 % hmotnostních prostředku.

Preferovaná skupina organických peroxykyselinových sloučenin jsou amidem substituované sloučeniny obecných vzorců (XXI) a (XXII):



(XXI)



(XXII)

kde R^1 je alkyl, aryl nebo aralkyl sestávající z 1 až 14 atomů uhlíku, R^2 je alkylen, arylen a alkarylen sestávající z 1 až 14 atomů uhlíku a R^5 je H nebo alkyl, aryl nebo alkaryl sestávající z 1 až 10 atomů uhlíku. Amidem substituované organické peroxykyselinové sloučeniny tohoto typu jsou popsány v EP-A-0170386.

Další organické peroxykyseliny zahrnují diacyl a tetraacylperoxy, zejména diperoxydodekanovou kyselinu, diperoxytetradekandiovou kyselinu a diperoxyhexadekandiovou kyselinu. Mono- a diperazelaová kyselina, mono- a diperbrassylová kyselina a N-ftaloylaminoperoxykapronová kyselina jsou také vhodné do předkládaného vynálezu.

Bělicí katalyzátor

Prostředky podle předkládaného vynálezu nepovinně obsahují bělicí katalyzátor obsahující přechodný kov. Jeden vhodný typ bělicího katalyzátoru je katalytický systém obsahující kation těžkého kovu definované bělicí katalytické aktivity, jako je kation mědi, železa nebo manganu, pomocný kovový kation, který má malou nebo žádnou bělicí katalytickou aktivitu, jako je kation zinku nebo hliníku a maskující činidlo, které má definovanou konstantu stability pro katalytické a pomocné kovové kationty, zejména ethylendiamintetraoctovou kyselinu, ethylendiamintetra(methylenfosfonovou kyselinu) a její ve vodě rozpustné soli. Takové katalyzátory jsou popsány v U.S. patentu 4,430,243.

Další typy bělicích katalyzátorů zahrnují komplexy na bázi manganu popsané v U.S. patentu 5,246,621 a U.S. patentu 5,244,594. Preferované příklady takových katalyzátorů zahrnují $\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{u-O})_3(1,4,7\text{-trimethyl-1,4,7-triazacyklononan})_2\text{-(PF}_6)_2$, $\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{u-O})_1(\text{u-OAc})_2(1,4,7\text{-trimethyl-1,4,7-triazacyklononan})_2\text{-(ClO}_4)_2$, $\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\text{u-O})_6(1,4,7\text{-triazacyklononan})_4\text{-(ClO}_4)_2$, $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{-(u-O)}_1(\text{u-OAc})_2(1,4,7\text{-trimethyl-1,4,7-triazacyklononan})_2\text{-(ClO}_4)_3$ a jejich směsi. Další jsou popsány v evropské patentové přihlášce publikačního č. 549,272. Další ligandy vhodné pro použití v předkládaném vynálezu zahrnují 1,5,9-trimethyl-1,5,9-triazacyklododekan, 2-methyl-1,4,7-triazacyklononan, 1,2,4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyklononan a jejich směsi.

Pro příklady vhodných bělicích katalyzátorů viz U.S. patent 4,246,612 a U.S. patent 5,227,084. Viz také U.S. patent 5,194,416, který popisuje monojaderné manganičité komplexy jako je $\text{Mn}(1,4,7\text{-trimethyl-1,4,7-triazacyklononan})(\text{OCH}_3)_3\text{-PF}_6$. Ještě další typ bělicího katalyzátoru, který je popsán v U.S. patentu 5,114,606, je ve vodě rozpustný manganitý a/nebo manganičitý komplex s ligandem, kterým je nekarboxylátová polyhydroxylová sloučenina, která má přinejmenším tři následné C-OH skupiny. Další příklady zahrnují dvojjaderný Mn

komplexovaný s tetra-N-dentátními a bi-N-dentátními ligandy, včetně $N_4Mn^{III}(u-O)_2Mn^{IV}N_4)^+$ a $[Bipy_2Mn^{III}(u-O)_2Mn^{IV}bipy_2]-(ClO_4)_3$.

Další vhodné bělicí katalyzátory jsou popsány, například v evropské patentové přihlášce č. 408,131 (kobaltové komplexní katalyzátory), evropských patentových přihláškách, publikační č. 384,503 a 306,089 (metaloporfirynové katalyzátory), U.S. 4,728,455 (manganový/multidentátní ligandový katalyzátor), U.S. 4,711,748 a evropské patentové přihlášce, publikační č. 224,952 (absorbovaný manganový nebo hlinitokřemičitanový katalyzátor), U.S. 4,601,845 (hlinitokřemičitanový nosič s manganovou a zinečnatou nebo hořečnatou solí), U.S. 4,626,373 (manganový/ligandový katalyzátor), U.S. 4,116,558 (železitý komplexní katalyzátor), německá patentová specifikace 2,054,019 (kobaltový chelantový katalyzátor), kanadský patent č. 866,191 (solí obsahují přechodný kov), U.S. 4,430,243 (chelátor s manganovými kationty a nekatalytickými kovovými kationty) a U.S. 4,728,455 (manganové glukonátové katalyzátory).

Přídavné enzymy

Prostředky podle předkládaného vynálezu případně obsahují jeden nebo více přídavných enzymů.

Preferované přídavné enzymatické materiály zahrnují komerčně dostupné enzymy. Tyto enzymy zahrnují enzymy vybrané z celulas, hemicelulas, peroxidas, proteas, glukoamylas, lipas, xylanas, fosfolipas, esteras, kutinas, pektinas, keratanas, reduktas, oxidas, fenoloxidas, lipoxygenas, ligninas, pululanas, tannas, pentosanas, malanas, β -glukanas, arabinosidas, hyaluronidas, chondroitinas, lakas nebo jejich směsí.

Preferovaná kombinace přídavných enzymů je čisticí prostředek, který je směs běžně použitelných enzymů jako je lipasa, proteasa, amylasa, kutinasa a/nebo celulasa ve spojení s jedním nebo více degradačními enzymy buněčných stěn rostlin.

Vhodné enzymy jsou uvedeny v U.S. patentu 3,519,570 a 3,533,139.

Vhodné proteasy jsou subtilisiny, které lze získat z konkrétních kmenů *B. subtilis* a *B. licheniformis* (subtilisin BPN a BPN'). Vhodnou proteasu lze získat z kmenu *Bacillus*, který má maximální aktivitu v rozsahu pH 8 až 12, což bylo vyvinuto a prodáváno jako ESPERASE® firmou Novo Industries A/S Dánsko, dále označované jako "Novo". Příprava tohoto enzymu a analogických enzymů je popsána v GB 1,243,784, Novo. Další vhodné proteasy zahrnují ALCALASE®, DURAZYM® a SAVINASE® od firmy Novo a MAXATASE®, MAXACAL®, PROPERASE® a MAXAPEM® (proteinem upravený Maxacal) od firmy Gist-Brocades. Proteolytické enzymy také zahrnují modifikované bakteriální serinové proteasy, jako jsou ty, které jsou popsány evropské patentové přihlášce sériového čísla 87 303761.8, podaném 28. 4. 1987 (konkrétně strany 17, 24 a 98), který je zde označován jako "Protease B", a v evropské patentové přihlášce 199,404, Venegas, vydaný 29. 10. 1986, který se týká modifikovaného bakteriálního serinového proteolytického enzymu, který je v předkládaném vynálezu nazýván jako "Proteasa A". Vhodný je také enzym nazývaný "Proteasa C", což je variant alkalické serinové proteasy z *Bacillus*, ve kterém je v pozici 27 arginin nahrazen lysinem, v pozici 104 valin nahrazen tyrosinem, v pozici 123 arginin nahrazen serinem a v pozici 274 threonin nahrazen alaninem. Proteasa C je popsána v EP 90915958:4, odpovídajícím WO 91/06637, vydaném 16. 5. 1991. Geneticky modifikované varianty, zejména Proteasy C také patří do předkládaného vynálezu.

Preferovaná proteasa označovaná jako "Proteasa D" je karbonylový hydrolasový variant, který má aminokyselinovou sekvenci, která se nenalézá v přírodě a je odvozena z prekursoru karbonylhydrolasy nahrazením různých aminokyselin za jiné aminokyselinové zbytky v pozici, která odpovídá v karbonylhydrolase pozici +76, s výhodou také v kombinaci s

jedním nebo více aminokyselinovými zbytky v pozicích odpovídajících těm, které jsou vybrány ze skupiny sestávající z +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 v souladu s číslováním *Bacillus amyloliquefaciens* subtilisinu, jak je popsáno ve WO95/10591 a v patentové přihlášce C. Ghosh, a kol. "Bleaching Compositions Comprising Protease Enzymes", který má U.S. sériové č. 08/322,677, podaném 13. 10. 1994.

Také jsou pro předkládaný vynález vhodné proteasy popsané v patentové přihlášce EP 251 446 a WO91/06637, proteasa BLAP® popsaná ve WO91/02792 a jejich varianty popsané ve WO95/23221.

Viz také proteasu na vysoké pH z *Bacillus* sp. NCIMB 40338, popsanou ve WO 93/18140 A, Novo. Enzymatické detergenty obsahující proteasu, jeden nebo více dalších enzymů a reversibilní proteasový inhibitor jsou popsány ve WO 92/03529 A, Novo. Pokud je to žádoucí, proteasa, která má sníženou adsorpční schopnost a zvýšenou schopnost hydrolýzy je dostupná tak jak je popsáno ve WO 95/07791, Procter & Gamble. Rekombinantní proteasa jako trypsin pro detergenty vhodná do předkládaného vynálezu je popsána ve WO 94/25583, Novo. Další vhodné proteasy jsou popsány v EP 516 200, Unilever.

Jeden nebo směs proteolytických enzymů lze zahrnout do detergentních prostředků podle předkládaného vynálezu, obecně v množství 0,0001 % hmotnostních až 2 % hmotnostních, s výhodou 0,001 % hmotnostních až 0,2 % hmotnostních, ještě výhodněji 0,005 % hmotnostních až 0,1 % hmotnostních čistého enzymu v prostředku.

Detergentní prostředek podle předkládaného vynálezu případně také obsahuje lipolytické enzymy. Vhodné lipolytické enzymy pro použití v předkládaném vynálezu zahrnují ty, které jsou vyráběny mikroorganismy skupiny *Pseudomonas*, jako je *Pseudomonas stutzeri* ATCC 19.154, jak je popsáno v britském patentu 1,372,034. Vhodné lipasy zahrnují ty, které vykazují

pozitivní imunologický průřez s protilátkou lipasy produkované mikroorganismem *Pseudomonas Hisorescent* IAM 1057. Tato lipasa je dostupná od firmy Amano Pharmaceutical Co. Ltd., Nagoya, Japonsko, pod obchodním názvem Lipase P "Amano", dále označované jako "Amano-P". Další vhodné komerční lipasy zahrnují Amano-CES, lipase z *Chromobacter viscosum*, např. *Chromobacter viscosum* var. lipolytikum NRRLB 3673, komerčně dostupný od firmy Toyo Jozo Co. Tagata, Japonsko, *Chromobacter viscosum* lipasy od firmy U.S. Biochemical Corp. U.S.A. a firmy Disoynth Co., Holandsko a lipasy z *Pseudomonas gladioli*. Zejména vhodné lipasy jsou lipasy jako je M1 Lipase® a Lipomax® (Gist-Brocades) a Lipolase® a Lipolase Ultra® (Novo), o kterých bylo zjištěno, že jsou velmi účinné při použití ve spojení s prostředky podle předkládaného vynálezu. Také vhodné jsou lipolytické enzymy popsané v EP 258 068, WO 92/05249 a WO 95/22615, Novo Nordisk a ve WO 94/03578, WO 95/35381 a WO 96/00292 Unilever.

Také vhodné jsou kutinasy [EC 3.1.1.50], které lze pokládat za speciální druh lipasy, konkrétně lipasy, která nevyžaduje mezifázovou aktivaci. Přidání kutinas do detergentních prostředků byl popsán např. ve WO-A-88/09367 (Genencor), WO 90/09446 (Plant Genetic System) a WO 94/14963 a WO 94/14964 (Unilever). Enzym LIPOLASA odvozený z *Humicola lanuginosa* a komerčně dostupný od firmy Novo (viz také EPO 341,947) je preferovaná lipasa určená pro použití v předkládaném vynálezu.

Další preferovaná lipasa určená pro použití v předkládaném vynálezu je D96L lipolytický enzymový variant přirozené lipasy odvozený od *Humicola lanuginosa*. Nejvýhodněji se používá kmen *Humicola lanuginosa* je DSM 4106.

D96L lipolytický enzymový variant označuje lipasový variant, který je popsán v patentové přihlášce WO 92/05249, ve kterém má přirozená lipasa z *Humicola lanuginosa* zbytek kyseliny asparagové (D) v pozici 96 změněný na leucin (L). Podle tohoto názvosloví je nahrazení kyseliny asparagové za leucin v opzici

96 uvedeno jako: D96L. Pro stanovení aktivity enzymu D96L byl použit standardní LU test (Analytical Method, Mezinárodní Novo Nordisk číslo AF 95/6-GB 1991.02.07). Substrát pro D96L byl připraven emulgováním glycerintributyrátu (Merck) pomocí arabské gumy jako emulgátoru. Lipasová aktivita byla měřena při pH 7 pomocí způsobu se statickým pH.

Pokud je přítomna v detergentních prostředcích podle předkládaného vynálezu, lipolytická enzymová složka je obecně přítomna v množstvích 0,00005 % hmotnostních až 2 % hmotnostní aktivního enzymu v detergentním prostředku, s výhodou v množství 0,001 % hmotnostních až 1 % hmotnostní, nejvýhodněji 0,0002 % hmotnostních až 0,05 % hmotnostních aktivního enzymu v detergentním prostředku.

Detergentní prostředky podle předkládaného vynálezu případně navíc zahrnují jeden nebo více celulasových enzymů. Vhodné celulasy zahrnují jak bakteriální tak plísňové celulasy. S výhodou mají pH optimum 5 až 12 a aktivitu větší než 50 CEVU (Cellulose Viscosity Unit). Vhodné celulasy jsou popsány v U.S. patentu 4,435,307, Barbesgoard a kol., J61078384 a WO96/02653, které popisují plísňové celulasy produkované z *Humicola insolens*, *trichoderma*, *Thielavia* a *Sporotrichum*. EP 739 982 popisuje celulasy izolované z nového druhu *Bacillus*. Vhodné celulasy jsou také popsány v GB-A-2.075.028, GB-A-2.095.275, DE-OS-2.247.832 a WO95/26398.

Příklady takových celulas jsou celulasy produkované kmenem *Humicola insolens* (*Humicola grisea* var. *thermoidea*), zejména kmenem *Humicola* DSM 1800. Další vhodné celulasy jsou celulasy pocházející z *Humicola insolens* o molekulové hmotnosti 50 kDa, izoelektrickém bodu 5,5, obsahující 415 aminokyselin a 43 kDa endoglukanasa odvozená od *Humicola insolens*, DSM 1800, vykazující celulasovou aktivitu, preferovaná endoglukanasová složka má aminokyselinovou sekvenci popsanou v PCT patentové přihlášce č. WO 91/17243. Také vhodné jsou celulasy EGI III z *Trichoderma longibrachiatum* popsané ve WO94/21801, Genencor,

vydaném 29. 9. 1994. Zejména vhodné celulasy jsou celulasy, které prospívají péči o barvy. Příklady takových celulas jsou celulasy popsané v evropské patentové přihlášce č. 91202879.2, podaném 6. 11. 1991 (Novo). Zejména použitelné jsou Carezyme a Celluzyme (Novo Nordisk A/S). Viz také W091/17244 a W091/21801. Další vhodné celulasy pro péči o tkaniny a/nebo čištění jsou popsány ve W096/34092, W096/17994 a W09524471.

Peroxidasové enzymy lze také použít do detergentním prostředků podle předkládaného vynálezu. Peroxidas jsou použitelné v kombinaci se zdrojem kyslíku, např. peroxyuhličitanem, peroxybortitanem, peroxysíranem, peroxidem vodíku, atd. Používají se pro "bělení roztoku", tj. pro prevenci přenosu barviv nebo pigmentů odstraněných ze substrátu během procesu praní na další substráty v pracím roztoku. Peroxidasové enzymy jsou v dané problematice známé a zahrnují, například, křenovou peroxidasu, ligninasu a haloperoxidasu, jako jechlor- a bromperoxidasa. Detergentní prostředky obsahující peroxidasu jsou popsány, například, v PCT mezinárodní přihlášce W089/099813, W089/09813 a v evropské patentové přihlášce č. 91202882.6, podané 6. 11. 1991 a EP č. 96870013.8, podaném 20. 2. 1996. Také vhodný je lakasový enzym.

Preferované látky způsobující zlepšení jsou substituovaný fenthiazin a fenoxazin. 10-fenothiazinpropionová kyselina (PPT), 10-ethylfenothiazin-4-karboxylová kyselina (EPC), 10-fenoxazinpropionová kyselina (POP) a 10-methylfenoxazin (popsaný ve WO 94/12621) a substituované syringáty (C3 až C5 substituované alkylsyringáty) a fenoly. Preferované zdroje peroxidu vodíku jsou peroxyuhličitan sodný nebo peroxyboritan sodný.

Celulasy a/nebo peroxidasy, pokud jsou přítomny, jsou normálně použity v detergentním prostředku v množstvích 0,0001 % hmotnostních až 2 % hmotnostní aktivního enzymu v detergentním prostředku.

Přídavné enzymy, pokud jsou přítomny, jsou normálně použity v detergentním prostředku v množstvích 0,0001 % hmotnostních až 2 % hmotnostní aktivního enzymu v detergentním prostředku. Přídavné enzymy lze přidat jako zvláštní jednotlivou složku (granuláty, stabilizované tekutiny atd. obsahující jeden enzym) nebo jako směsi dvou nebo více enzymů (např. kógranuláty).

Zachycovač oxidace enzymu

Další vhodné detergentní složky, které lze přidat jsou zachycovače oxidace enzymu, které jsou popsány v souběžně projednávané evropské patentové přihlášce 92870018.6, podané 31. 1. 1992. Příklady takových zachycovačů oxidace enzymů jsou ethoxylované tetraethylenpolyaminy.

Enzymové materiály

Rozsah enzymových materiálů a prostředky pro jejich zavedení do syntetických detergentních prostředků jsou také popsány ve WO 9307263 A a WO 9307260 A, Genencor International, WO 8908694 A, Novo a U.S. patentu 3,553,139, 5. 1. 1971, McCarty a kol. Enzymy jsou dále popsány v U.S. patentu 4,101,457, Place a kol., 18. 7. 1978 a v U.S. patentu 4,507,219, Hughes, 26. 3. 1985. Enzymové materiály použitelné do tekutých detergentních prostředků a jejich zavedení do těchto prostředků jsou popsány v U.S. patentu 4,261,868, hora a kol., 14. 4. 1981. Enzymy určené pro použití v detergentech lze stabilizovat různými technikami. Techniky stabilizující enzymy jsou popsány i s příklady v U.S. patentu 3,600,319, 17. 8. 1971, Gedge a kol., EP 199,405 a EP 200,586, 29. 10. 1986, Venegas. Systémy stabilizující enzymy jsou také popsány, například v U.S. patentu 3,519,570. Použitelný *Bacillus*, sp. AC13 poskytující proteasy, xylanasy a celulasy je opopsán ve WO 9401532 A firmy Novo.

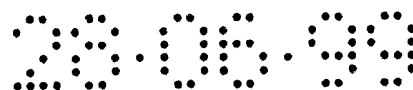
Organická polymerní sloučenina

Organické polymerní sloučeniny jsou preferované přídatné složky detergentních prostředků nebo jejich složek podle předkládaného vynálezu a s výhodou jsou přítomny jako složky jakékoliv konkrétní složky detergentního prostředku, kde případně působí tak, že spolu váží jednotlivé složky. Organickou polymerní sloučeninou se míní jakákoliv polymerní organická sloučenina obecně používaná jako disperzant, činidlo působící proti opětovnému usazování nebo činidlo suspendující nečistotu v detergentních prostředcích včetně jakýchkoliv organických polymerních sloučenin s vyšší molekulovou hmotností popsaných v předkládaném vynálezu jako činidla srážející nečistoty.

Taková organická polymerní sloučenina je obecně přítomna v detergentních prostředcích podle předkládaného vynálezu v množství 0,1 % hmotnostních až 30 % hmotnostních, s výhodou 0,5 % hmotnostních až 15 % hmotnostních, nejvýhodněji 1 % hmotnostní až 10 % hmotnostních prostředků.

Příklady organických polymerních sloučenin zahrnují ve vodě rozpustné organické homo- nebo kopolymerní polykarboxylové kyseliny nebo jejich soli, ve kterých polykarboxylovou kyselinu tvoří přinejmenším dva karboxylové zbytky oddělené jeden od druhého ne více než dvěma atomy uhlíku. Polymery naposledy uvedeného typu jsou popsány v GB-A-1,596,759. Příklady takových solí jsou polyakrylová kyselina nebo polyakryláty o molekulové hmotnosti 1000 až 5000 a jejich kopolymery s anhydridem kyseliny maleinové, kdy takové kopolymery mají molekulovou hmotnost 2000 až 100 000, zejména 40 000 až 80 000. Vhodnými příklady jsou také polymaleáty nebo polymery polymaleinové kyseliny a jejich soli.

Polyaminosloučeniny použitelné v předkládaném vynálezu zahrnují ty, které jsou odvozeny od kyseliny asparagové včetně polyasparagové kyseliny a těch, které jsou popsány v EP-A-305282, EP-A-305283 a EP-A-351629.



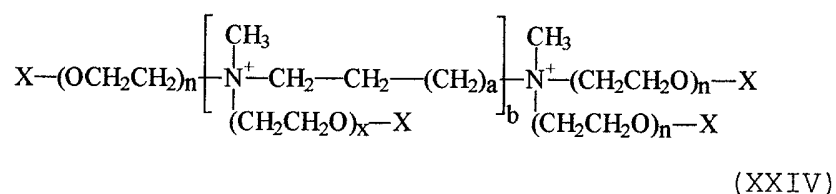
Pro použití do prostředků podle předkládaného vynálezu jsou také vhodné terpolymery obsahující monomerní jednotky vybrané z kyseliny maleinové, kyseliny akrylové, kyseliny asparagové a vinylalkoholu nebo acetátu, zejména ty, které mají střední molekulovou hmotnost 1000 až 30 000, s výhodou 3000 až 10 000.

Další organické polymerní sloučeniny vhodné pro použití do detergentních prostředků podle předkládaného vynálezu zahrnují celulosové deriváty jako je methylcelulosa, karboxymethylcelulosa, hydroxypropylmethylcelulosa, ethylhydroxyethylcelulosa a hydroxyethylcelulosa.

Další použitelné organické polymerní sloučeniny jsou polyethylenglykoly, zejména ty, které mají molekulovou hmotnost 1000 až 10 000, výhodněji 2000 až 8000 a ještě výhodněji 4000.

Kationtové sloučeniny působící proti opětovnému usazování nečistot/pro uvolnění nečistot

Detergentní prostředky nebo jejich složky podle předkládaného vynálezu případně obsahují ve vodě rozpustné kationtové ethoxylované aminové sloučeniny, které působí pro uvolnění nečistot a/nebo proti opětovnému usazování nečistot. Tyto kationtové sloučeniny jsou popsány podrobněji v EP-B-111965, U.S. patentu 4659802 a U.S. patentu 466848. Zejména preferované z těchto kationtových sloučenin jsou ethoxylované kationtové monoaminy, diaminy nebo triaminy. Zejména preferované jsou kationtové monoaminy, diaminy a triaminy obecného vzorce (XXIV):



kde X je neionogenní skupina vybraná ze skupiny sestávající z H, C₁ až C₄ alkyly nebo hydroxyalkylesteru nebo etheru a jejich směsí, a je 0 až 20, s výhodou 0 až 4 (např. ethylen,

propylen, hexamethylen), b je 2, 1 nebo 0, pro kationtové monoaminy ($b=0$), n je s výhodou přinejmenším 16 s typickým rozsahem 20 až 35, pro kationtové diaminy nebo triaminy, n je s výhodou přinejmenším 12 s typickým rozsahem 12 až 42.

Tyto sloučeniny, v případě, že jsou přítomny v prostředku, jsou obecně přítomny v množství 0,01 % hmotnostních až 30 % hmotnostních, s výhodou 0,05 % hmotnostních až 10 % hmotnostních.

Systém potlačující pěnovost

Detergentní prostředky podle předkládaného vynálezu, pokud jsou plánovány pro použití do prostředků určených pro praní v pračce, s výhodou obsahují systém potlačující pěnovost v množství 0,01 % hmotnostních až 15 % hmotnostních, s výhodou 0,05 % hmotnostních až 10 % hmotnostních, nejvýhodněji 0,1 % hmotnostních až 5 % hmotnostních prostředku.

Vhodné systémy potlačující pěnovost určené pro použití podle předkládaného vynálezu nezbytně obsahují jakoukoliv známou protipěnovou sloučeninu, včetně, například silikonových protipěnových sloučenin a 2-alkylalkanolových protipěnových sloučenin.

Protipěnová sloučenina v předkládaném vynálezu označuje jakoukoliv sloučeninu nebo směs sloučenin, která působí na potlačení pěnovosti nebo vzniku mydlin z roztoku detergentního prostředku, zejména při protřepávání tohoto roztoku.

Zejména preferované protipěnové sloučeniny určené pro použití podle předkládaného vynálezu jsou silikonové protipěnové sloučeniny definované v předkládaném vynálezu jako jakákoliv protipěnová sloučenina zahrnující silikonovou složku. Takové silikonové protipěnové sloučeniny také typicky obsahují jako složku oxid křemičitý. Pojem "silikon" tak, jak se používá v předkládaném vynálezu a obecně v celém průmyslu, zahrnuje polymery o relativně vysoké molekulové hmotnosti obsahující siloxanové jednotky a uhlovodíkové skupiny různých

typů. Preferované silikonové protipěnové sloučeniny jsou siloxany, zejména polydimethylsiloxany, které mají trimethylsilylové koncové skupiny.

Další vhodné protipěnové sloučeniny zahrnují monokarboxylové mastné kyseliny a jejich rozpustné soli. Tyto materiály jsou popsány v U.S. patentu 2,954,347, vydaném 27. 9. 1960, Wayne St. John. Monokarboxylové mastné kyseliny a jejich soli určené pro použití jako tlumiče pěnivosti mají typicky uhlovodíkový řetězec sestávající z 10 až 24 atomů uhlíku, s výhodou ze 12 až 18 atomů uhlíku. Vhodné soli zahrnují soli alkalických kovů jako jsou sodné, draselné a litné soli a amonné a alkanolamonné soli.

Další vhodné protipěnové sloučeniny zahrnují, například, mastné estery o vysoké molekulové hmotnosti (např. triglyceridy mastných kyselin), estery mastných kyselin s jednovaznými alkoholy, alifatické C_{18} až C_{40} ketony (např. stearon) N-alkylované aminotriaziny jako jsou tri- až hexaalkylmelaminy nebo di- až tetraalkyldiaminchlortriaziny vznikající jako produkty chloridu kyseliny kyanurové se dvěma nebo třemi moly primárního nebo sekundárního aminu obsahujícího 1 až 24 atomů uhlíku, propylenoxidu, bisamidu kyseliny stearové a monostearyl di-alkalický kov (např. sodík, draslík, lithium) fosfátů a esterů fosfátů.

Preferovaný systém potlačující pěnivost zahrnuje

(a) protipěnovou sloučeninu, s výhodou silikonovou protipěnovou sloučeninu, nejvýhodněji silikonovou protipěnovou sloučeninu obsahující v kombinaci

(i) polydimethylsiloxan v množství 50 % hmotnostních až 99 % hmotnostních, s výhodou 75 % hmotnostních až 95 % hmotnostních silikonové protipěnové sloučeniny a

(ii) oxid křemičitý v množství 1 % hmotnostní až 50 % hmotnostních, s výhodou 5 % hmotnostních až 25 % hmotnostních silikon/oxid křemičitý protipěnové sloučeniny,

kde oxid křemičitý/silikonová protipěnová sloučenina je použita v množství 5 % hmotnostních až 50 % hmotnostních, s výhodou 10 % hmotnostních až 40 % hmotnostních,

(b) disperzní sloučeninu, nejvýhodněji obsahující silikonglykolový kopolymer s obsahem polyoxyalkylenu 72 % hmotnostních až 78 % hmotnostních a poměrem ethylenoxidu ku propylenoxidu 1 : 0,9 až 1 : 1,1 v množství 0,5 % hmotnostních až 10 % hmotnostních, s výhodou 1 % hmotnostních až 10 % hmotnostních, zejména preferovaný silikonglykolový kopolymer tohoto typu je DC0544, komerčně dostupný od DOW Corning pod obchodním názvem DC0544,

(c) inertní nosičová tekutá sloučenina, nejvýhodněji sestávající z C_{16} až C_{18} ethoxylovaného alkoholu se stupněm ethoxylace 5 až 50, s výhodou 8 až 15, v množství 5 % hmotnostních až 80 % hmotnostních, s výhodou 10 % hmotnostních až 70 % hmotnostních.

Vysoce preferovaný konkrétní systém potlačující pěnovost je popsán v EP-A-0210731 a zahrnuje silikonovou protipěnovou sloučeninu a materiál organického nosiče, který má teplotu tání v rozsahu 50 °C až 80 °C, kdy materiál organického nosiče zahrnuje monoester glycerolu a mastné kyseliny, která má uhlovodíkový řetězec sestávající z 12 až 20 atomů uhlíku. EP-A-0210721 popisuje další preferované konkrétní systémy potlačující pěnovost, ve kterých materiál organického nosiče je mastná kyselina nebo alkohol, který má uhlovodíkový řetězec sestávající ze 12 až 20 atomů uhlíku, nebo jejich směs, s teplotou tání 45 °C až 80 °C.

Polymerní činidla omezující přenos barviv

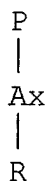
Detergentní prostředky podle předkládaného vynálezu také případně obsahují 0,01 % hmotnostních až 10 % hmotnostních, s výhodou 0,05 % hmotnostních až 0,5 % hmotnostních polymerních činidel omezujících přenos barviv.

28.08.99

Polymerní činidla omezující přenos barviv jsou s výhodou vybrána z polyamin-N-oxidových polymerů, kopolymerů N-vinylpyrrolidonu a N-vinylimidazolu, polyvinylpyrrolidonových polymerů nebo jejich kombinací, přičemž tyto polymery jsou případně zesíťované polymery.

a) Polyamin-N-oxidové polymery

Polyamin-N-oxidové polymery vhodné pro použití podle předkládaného vynálezu obsahují jednotky obecného vzorce (XXV):

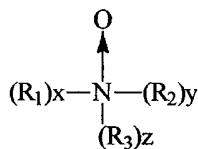


(XXV)

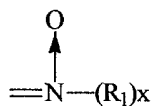
kde P je polymerovatelná jednotka a

$\begin{array}{ccccccc} O & R^1 & & R^1 & O & & O & & R^1 \\ || & | & & | & || & & || & & | \end{array}$
 A je - C - N -, - N - C -, - CO, - C -, -O-, -S-, - N -, x je 0 nebo 1, R¹ je H nebo C₁ až C₆ lineární nebo rozvětvený alkyl nebo případně tvoří heterocyklus s R, R je alifatická, ethoxylovaná alifatická, aromatická, heterocyklická nebo alicyklická skupina nebo jejich jakákoliv kombinace, ke které je připojen dusík skupiny N-O nebo kde skupina N-O tvoří část této skupiny.

N-O skupinu lze vyobrazit následujícími obecnými vzorci (XXVI) a (XXVII):



(XXVI)



(XXVII)

kde R₁, R₂ a R₃ jsou alifatické skupiny, aromatické, heterocyklické nebo alicyklické skupiny nebo jejich kombinace, x nebo/a y nebo/a z je 0 nebo 1 a kde dusík skupiny N-O lze připojit nebo kde dusík skupiny N-O tvoří část těchto skupin.

N-O skupina je případně část polymerovatelné jednotky (P) nebo je připojena k polymernímu základnímu řetězci nebo se jedná o kombinaci obou případů.

Vhodné polyamin-N-oxidy, ve kterých skupina N-O tvoří část polymerovatelné jednotky zahrnují polyamin-N-oxidy, ve kterých je R vybráno z alifatických, aromatických, alicyklických nebo heterocyklických skupin. Jedna skupina polyamin-N-oxidů obsahuje skupinu polyamin-N-oxidů, ve kterých dusík skupiny N-O tvoří část skupiny R. Preferované polyamin-N-oxidy jsou ty, ve kterých R je heterocyklická skupina jako je pyridin, N-substituovaný pyrrol, imidazol, N-substituovaný pyrrolidin, piperidin, chinolin, akridin a jejich deriváty.

Další vhodné polyamin-N-oxidy jsou polyaminoxidy, ve kterých skupina N-O je připojena k polymerovatelné jednotce. Preferovaná skupina těchto polyamin-N-oxidů zahrnuje polyamin-N-oxidy obecného vzorce (XXV), kde R je aromatická, heterocyklická nebo alicyklická skupina, ve které dusík funkční skupiny N-O je část skupiny R. Příklady těchto skupin jsou polyaminoxidy, ve kterých R je heterocyklická sloučenina jako je pyridin, N-substituovaný pyrrol, imidazol a jejich deriváty.

Polyamin-N-oxidy lze získat v téměř všech stupních polymerace. Stupeň polymerace není kritický za předpokladu, že materiál má požadovanou rozpustnost ve vodě a sílu pro suspendování barviva. Typicky je střední molekulová hmotnost v rozsahu 500 až 1 000 000.

b) Kopolymery N-vinylpyrrolidonu a N-vinylimidazolu

Vhodné do předkládaného vynálezu jsou kopolymery N-vinylimidazolu a N-vinylpyrrolidonu, které mají preferovanou střední molekulovou hmotnost 5000 až 100 000 nebo 5000 až 50 000. Preferované kopolymery mají molární poměr N-vinylimidazolu až N-vinylpyrrolidonu 1 až 0,2.

c) Polyvinylpyrrolidon

Detergentní prostředky podle předkládaného vynálezu také případně využívají polyvinylpyrrolidon ("PVP") o střední molekulové hmotnosti 2500 až 400 000. Vhodné polyvinylpyrrolidony jsou komerčně dostupné od firmy ISP Corporation, New York, NY a Montreal, Kanada pod jménem PVP K-15 (viskozitní molekulová hmotnost 10 000), PVP K-30 (střední molekulová hmotnost 40 000), PVP K-60 (střední molekulová hmotnost 160 000), PVP K-90 (střední molekulová hmotnost 360 000). PVP K-15 je také dostupný od firmy ISP Corporation. Další vhodné polyvinylpyrrolidony, které jsou komerčně dostupné od firmy BASF Corporation zahrnují Sokalan HP 165 a Sokalan HP 12.

d) Polyvinylloxazolidon

Detergentní prostředky podle předkládaného vynálezu také případně využívají jako polymerní činidla omezující přenos barviv polyvinylloxazolidony. Tyto polyvinylloxazolidony mají střední molekulovou hmotnost 2500 až 400 000.

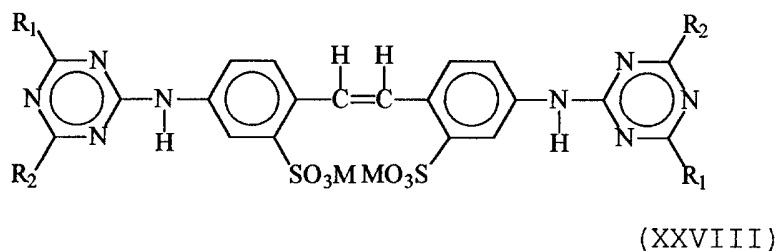
e) Polyvinylimidazol

Detergentní prostředky podle předkládaného vynálezu také případně využívají jako polymerní činidla omezující přenos barviv polyvinylimidazol. Tyto polyvinylimidazoly mají střední molekulovou hmotnost 2500 až 400 000.

Optická zjasňovadla

Detergentní prostředky podle předkládaného vynálezu také případně obsahují 0,005 % hmotnostních až 5 % hmotnostních některých typů hydrofilních optických zjasňovadel.

Hydrofilní optická zjasňovadla použitelná v předkládaném vynálezu zahrnují sloučeniny strukturního vzorce (XXVIII):



28.08.99

kde R_1 je vybráno z anilinu, N-2-bis-hydroxyethyl a NH-2-hydroxyethyl, R_2 je vybráno z N-2-bis-hydroxyethyl, N-2-hydroxyethyl-N-methylamin, morfolin, chlor a amin a M je kation tvořící sůl jako je sodík nebo draslík.

Pokud je ve strukturním vzorci (XXVIII) R_1 anilin, R_2 je N-2-bis-hydroxyethyl a M je kation, jako je sodík, zjasňovadlo je 4,4'-bis[(4-anilin-6-(N-2-bis-hydroxyethyl)-s-triazin-2-yl)amin]2,2'-stilbendisulfonová kyselina a její disodná sůl. Tato konkrétní zjasňovací látka je komerčně prodávána pod obchodním názvem Tinopal-UNPA-GX firmou Ciba-Geigy Corporation. Tinopal-UNPA-GX je preferované hydrofilní optické zjasňovadlo použitelné v detergentních prostředcích podle předkládaného vynálezu.

Pokud je ve strukturním vzorci (XXVIII) R_1 anilin, R_2 je N-2-hydroxyethyl-N-2-methylamin a M je kation, jako je sodík, zjasňovadlo je disodná sůl 4,4'-bis[(4-anilin-6-(N-2-hydroxyethyl-N-methylamin)-s-triazin-2-yl)amin]2,2'-stilben-disulfonové kyseliny. Tato konkrétní zjasňovací látka je komerčně prodávána pod obchodním názvem Tinopal-5BM-GX firmou Ciba-Geigy Corporation.

Pokud je ve strukturním vzorci (XXVIII) R_1 anilin, R_2 je morfolin a M je kation, jako je sodík, zjasňovadlo je sodná sůl 4,4'-bis[(4-anilin-6-morfolin)-s-triazin-2-yl)amin]2,2'-stilbendisulfonové kyseliny. Tato konkrétní zjasňovací látka je komerčně prodávána pod obchodním názvem Tinopal-AMS-GX firmou Ciba-Geigy Corporation.

Polymerní činidlo uvolňující nečistoty

Známa polymerní činidla uvolňující nečistoty, dále označovaná jako "SRA", lze nepovinně použít v detergentních prostředcích podle předkládaného vynálezu. Pokud se použijí, SRA budou obecně přítomna v množství 0,01 % hmotnostních až 10,0 % hmotnostních, typicky 0,1 % hmotnostních až 5 %

hmotnostních, s výhodou 0,2 % hmotnostních až 3,0 % hmotnostních prostředků.

Preferovaná SRA mají typicky hydrofilní část, která hydrofilizuje povrch hydrofobních vláken jako je polyester a nylon a hydrofilní části, které se ukládají na hydrofobní vlákna a zůstávají přilnuta až do dokončení pracího a máchacího cyklu, čímž slouží jako kotva pro hydrofilní části. To umožňuje snazší odstranění skvrn v dalším postupu pracího cyklu, protože se uvolní pomocí SRA.

Preferovaná SRA zahrnují oligomerní tereftalátové estery, typicky připravené postupy zahrnujícími přinejmenším jednu transesterifikaci/oligomeraci, často s kovovým katalyzátorem jako je alkoxid titaničitý. Takové estery lze vyrobit pomocí přídatných monomerů schopných zahrnutí do esterové struktury přes jednu, dvě, tři, čtyři nebo i více pozic bez, samozřejmě, vzniku husté celkově zesíťované struktury.

Vhodná SRA zahrnují sulfonovaný produkt v zásadě lineárního esterového oligomeru tvořeného oligomerním nebo polymerním esterovým základním řetězcem nebo tereftaloyl a oxyalkylenoxylovými opakujícími se jednotkami a od allylu odvozenými sulfonovanými koncovými skupinami kovalentně připojenými k základnímu řetězci, například jak je popsáno v U.S. patentu 4,968,451, 6. 11. 1990, J.J.scheibel a E.P. Gosselink. Takové esterové oligomery lze připravit (a) ethoxylací allylalkoholu, (b) reakcí produktu (a) s dimethyltereftalátem ("DMT") a 1,2-propylenglykolem ("PG") ve dvoustupňové transesterifikační/oligomerační proceduře a (c) reakcí produktu (b) s metabisulfitem sodným ve vodě. Další SRA zahrnují neionogenní ukončené 1,2-propylen/polyoxyethylen tereftalátové polyestery podle U.S. 4,711,730, 8. 12. 1987, Gosselink a kol., například ty, které vznikají transesterifikací/oligomerací poly(ethylen glykol)methyletheru, DMT, PG a poly(ethylen glykol)("PEG"). Další příklady SRA zahrnují: částečně a plně aniontově ukončené oligomerní estery

z U.S. patentu 4,721,580, 26. 1. 1988, Gosselink, jako jsou oligomery z ethylenglykolu ("EG"), PG, DMT a Na-3,6-dioxa-8-hydroxyoktansulfonát, neionogenně ukončené blokové polyesterové oligomerní sloučeniny podle U.S. patentu 4,702,857, 27. 10. 1987, Gosselink, například vyrobené z DMT, methylem (Me)-ukončený PEG a EG a/nebo PG nebo kombinace DMT, EG a/nebo PG, Me ukončený PEG a Na-dimethyl-5-sulfoisofthalát a aniontově, zejména sulfoarylem ukončené tereftalátové estery podle U.S. patentu 4,877,896, 31. 10. 1989, Maldonado, Gosselink a kol., kdy je posledně uvedená látka typické SRA použitelné jak do produktů na praní tak do produktů působících jako kondicionér, kdy příkladem je esterový prostředek vyrobený z monosodné soli m.-sulfobenzoové kyseliny, PG a DMT, nepovinně ale s výhodou dále obsahující přidaný PEG, např. PEG 3400.

SRA také zahrnují jednoduché kopolymerní bloky ethylentereftalátu nebo propylentereftalátu s polyethylenoxidem nebo polypropylenoxidtereftalátem, viz U.S. patent 3,959,230, Hays, 25. 5. 1976 a U.S. 3,893,929, Basadur, 8. 6. 1975, celulosové deriváty jako jsou hydroxyethercelulosové polymery dostupné jako METHOCEL od firmy Dow, C₁ až C₄ alkylcelulosy a C₄ hydroxyalkylcelulosy, viz U.S. patent 4,000,093, 28. 12. 1976, Nicol a kol., a methylcelulosové ethery se středním stupněm substituce (methyl) na anhydroglukosovou jednotku 1,6 až 2,3 a viskozitou roztoku 80 cP až 120 cP měřeno při 20 °C jako 2% vodný roztok. Takové materiály jsou dostupné jako METOLOSE SM100 a METOLOSE SM200, což jsou obchodní názvy methylcelulosových etherů vyráběných firmou Shin-etsu Kagaku Kogyo KK.

Přídavné skupiny SRA zahrnují (i) neionogenní tereftaláty pospojované pomocí diisokyanátového spojovacího činidla na polymerní esterové struktury, viz U.S. patent 4,201,824, Violland a kol., a U.S. patent 4,240,918, Lagasse a kol., (ii) SRA s karboxylovými koncovými skupinami vyrobené přidáním

anhydridu kyseliny trimellitové ke známým SRA, čímž se převedou koncové hydroxylové skupiny na estery kyseliny trimellitové. Při vhodném výběru katalyzátoru anhydridy kyseliny trimellitové vytvoří spojky ke koncům polymeru spíše přes ester izolované karboxylové kyseliny anhydridu kyseliny trimellitové než otevřením anhydridové vazby. Jako výchozí látky lze použít neionogenní nebo aniontová SRA pokud mají koncové hydroxylové skupiny, které lze esterifikovat. Viz U.S. patent 4,525,524, Tung a kol. Další skupina zahrnuje (iii) aniontová SRA na bázi terreftalátu s urethanovou spojkou, viz U.S. patent 4,201,824, Violland a kol.

Další nepovinné složky

Další nepovinné složky vhodné pro použití v prostředcích podle předkládaného vynálezu zahrnují vonné látky, barviva a plnidlové soli, přičemž síran sodný je preferovaná plnidlová sůl.

Detergentní prostředek s téměř neutrálním pracím pH

Ačkoliv detergentní prostředky podle předkládaného vynálezu jsou použitelné v širokém rozsahu pracích pH (např. 5 až 12), jsou zejména vhodné při použití v téměř neutrálním pracím pH, tj. výchozí pH 7,0 až 10,5 při koncentraci 0,1 % hmotnostních až 2 % hmotnostní ve vodě při 20 °C. Prostředky s téměř neutrálním pracím pH jsou lepší pro stabilitu enzymů a pro prevenci vzniku skvrn vzniklých působením prostředí. V takových prostředcích je prací pH s výhodou 7,0 až 10,5, ještě výhodněji 8,0 až 10,5, nejvýhodněji 8,0 až 9,0.

Preferované detergentní prostředky s téměř neutrálním pracím pH jsou popsány v evropské patentové přihlášce 83.200688.6, podané 16. 5. 1983, J.H.M. Wertz a P.C.C. Goffinet.

Vysoce preferované prostředky tohoto typu také s výhodou obsahují 2 % hmotnostní až 10 % hmotnostních kyseliny citrónové a malá množství (např. méně než 20 % hmotnostních)

neutralizačních činidel, puфраčních činidel, regulátorů fáze, hydrotropů, enzymů, činidel stabilizujících enzymy, polykyselin, regulátorů pěnivosti, kalicích látek, anti oxidantů, baktericidů, barviv, vonných látek a zjasňovadel, jako jsou ty, které jsou popsány v U.S. patentu 4,285,841, Barrat a kol., vydaném 25. 8. 1981 (který je zde uveden jako reference.

Forma prostředků

Prostředky podle předkládaného vynálezu jsou v různých fyzických formách včetně granulí, tablet, vloček, pastilek a tyčinek a tekutých formách. Tekutiny jsou vodné nebo nevodné a případně jsou ve formě gelu. Prostředky jsou zejména tzv. koncentrované granulované detergentní prostředky upravené tak, aby se přidávaly do pračky pomocí rozdělovacího zařízení umístěného v bubnu pračky s dávkou znečištěných tkanin.

Takové granulované detergentní prostředky nebo jejich složky podle předkládaného vynálezu lze vyrobit různými způsoby, včetně sušení rozprašováním, míchání za sucha, protlačování, aglomerace a granulování. Kationtový kvarternizovaný tenzid se přidává k dalším detergentním složkám vmícháním, aglomerací (s výhodou ve spojení s materiálem nosiče), granulováním nebo jako složka při sušení rozprašováním.

Prostředky podle předkládaného vynálezu lze také použít spolu s dalšími bělicími prostředky, například obsahujícími chlorové bělidlo.

V jednom aspektu předkládaného vynálezu by průměrná velikost částice složek granulovaných prostředků podle předkládaného vynálezu měla s výhodou být taková, že ne více než 15 % hmotnostních částic je větších než 1,8 mm v průměru a ne více než 15 % hmotnostních částic je menších než 0,25 mm v průměru. S výhodou je průměrná velikost částice taková, že 10 % hmotnostních až 50 % hmotnostních částic má velikost 0,2 mm až 0,7 mm v průměru.

Pojem střední velikost částice tak jak je definován v předkládaném vynálezu se vypočítává z prosévání vzorku prostředku na několik frakcí (typicky 5 frakcí) na sérii sít, s výhodou na Tylerových sítích. Takto získaná hmotnost frakcí se vynese proti velikosti otvoru v sítích. Střední velikost částice se bere jako velikost otvoru skrz, který projde 50 % hmotnostních vzorku.

V dalším aspektu podle předkládaného vynálezu je přinejmenším 80 % hmotnostních, s výhodou 90 % hmotnostních prostředku tvořeno částicemi o střední velikosti částice přinejmenším 0,8 mm, ještě výhodněji přinejmenším 1,0 mm a nejvýhodněji 1,0 mm nebo 1,5 mm až 2,5 mm. Nejvýhodněji bude mít tuto střední velikost částice přinejmenším 95 % hmotnostních částic. Takové částice se s výhodou připravují protlačováním.

Sypná hmotnost granulovaného detergentního prostředku podle předkládaného vynálezu je typicky přinejmenším 400 g/l, s výhodou přinejmenším 600 g/l a ještě výhodněji 650 g/l až 1200 g/l. Sypná hmotnost se měří pomocí jednoduchého zařízení sestávajícího z násypky a nádoby, ve kterém kónická násypka zformovaná pevně na základně a opatřená v nejnižším bodě záklopným ventilem, čímž umožňuje vyprázdnit obsah násypky do axiálně upevněné válcové nádoby, která je umístěna pod násypkou. Násypka je 130 mm vysoká a má vnitřní průměry 130 mm a 40 mm v nejvyšším a nejnižším bodě. Je upevněna tak, že nejnižší bod je 140 mm nad horním povrchem základny. Nádoba má celkovou výšku 90 mm a vnitřní výšku 87 mm a vnitřní průměr 84 mm. Její nominální objem je 500 ml.

Při provádění měření se násypka ručně naplní práškem, záklopný ventil se otevře a prášku se umožní přeplnit nádobu. Naplněná nádoba se vyjme z rámu a přebytek prášku se odstraní z nádoby nástrojem s rovným ostrím, např. nožem, přejetím přes horní okraj. Naplněná nádoba se pak zváží a získaná hodnota

hmotnosti prášku se násobí dvěma, čímž se získá sypná hmotnost v g/l. Podle potřeby se měření zopakuje.

Zhutněné pevné látky lze vyrobit pomocí jakéhokoliv vhodného procesu zhutňování, jako je tabletování, briketování nebo protlačování, s výhodou tabletování. S výhodou jsou tablety určené pro mytí nádobí vyráběny pomocí standardního rotačního tabletovacího lisu při kompresní síle 5 kN/cm^2 až 13 kN/cm^2 , ještě výhodněji 5 kN/cm^2 až 11 kN/cm^2 tak, že zhutněná pevná látka má minimální tvrdost 176 N až 275 N, s výhodou 195 N až 245 N, měřeno testem tvrdosti C100 tak, jak je dodáván firmou přístroje I. Holland. Tento postup lze použít pro přípravu homogenních nebo vrstvených tablet jakékoliv velikosti nebo tvaru. Preferované tablety jsou symetrické, aby se zajistilo rovnoměrné rozpuštění tablety v pracím roztoku.

Způsob praní prádla

Způsoby praní prádla v pračce podle předkládaného vynálezu typicky zahrnují působení vodného pracího roztoku, ve kterém bylo rozpuštěno nebo dispergováno účinné množství detergentního prostředku pro praní prádla podle předkládaného vynálezu v pračce na znečištěné prádlo. Účinné množství detergentního prostředku znamená 10 g až 300 g produktu rozpuštěného nebo dispergovaného v pracím roztoku o objemu 5 litrů až 65 litrů, což jsou typické dávky produktu a objemy pracího roztoku obecně používané při běžných způsobech praní v pračce. Dávkování je závislé na konkrétních podmínkách jako je tvrdost vody a stupeň znečištění špinavého prádla.

Detergentní prostředek lze dispergovat například ze zásuvkového dávkovače pračky nebo jej lze nastříkat na znečištěné prádlo umístěné v pračce.

V jednom aspektu použití je při způsobu praní použito dávkovací zařízení. Dávkovací zařízení se naplní detergentním produktem a použije se pro zavedení produktu přímo do bubnu pračky před zahájením pracího cyklu. Jeho objem by měl být

takový, aby byl schopen pojmout dostatečné množství detergentního produktu, který by měl být normálně použit ve způsobu praní.

Dávkovací zařízení obsahující detergentní produkt se umístí do bubnu před zahájením praní, před nebo zároveň s nebo po naplnění pračky prádlem. Při zahájení pracího cyklu se do bubnu pračky dostane voda a buben se pravidelně otáčí. Návrh dávkovacího zařízení by měl být takový, že umožňuje umístění suchého detergentního produktu, ale pak umožňuje uvolnění tohoto produktu během pracího cyklu v reakci na jeho třepání tak jak se buben otáčí a také jako výsledek kontaktu s prací vodou.

Alternativně je dávkovací zařízení ohebná nádobka jako je sáček nebo vak. Sáček je případně vláknité struktury pokryté vodou nepropustným ochranným materiálem tak, aby udržel obsah, jak je popsáno v evropské publikované patentové přihlášce č. 0018678. Alternativně je tvořen ve vodě nerozpustným syntetickým polymerním materiálem opatřeným okrajovým zajištěním nebo uzávěrem navrženým tak, že ve vodném médiu praskne tak jak je popsáno v evropských publikovaných patentových přihláškách č. 0011500, 0011501, 0011502 a 0011968. Běžná forma ve vodě rozpustného uzávěru zahrnuje ve vodě rozpustné lepidlo umístěné podél jednoho konce vaku tvořeného vodě nepropustným polymerním filme jako je polyethylen nebo polypropylen.

Způsob mytí nádobí

Lze počítat s jakýmkoliv vhodnými způsoby mytí nádobí nebo čištění znečištěného stolního nádobí, zejména znečištěného stříbrného.

Preferovaný způsob mytí nádobí zahrnuje působení vodné tekutiny, ve které bylo rozpuštěno nebo dispergováno účinné množství prostředku na mytí nádobí v myčce podle předkládaného

vynálezu, na pevné členy vybrané z porcelánového nádobí, skleněného nádobí, kuchyňského nádobí, stříbrného nádobí a jídelních příborů a jejich směsí. Účinné množství prostředku na mytí nádobí v myčce znamená 8 g až 60 g produktu rozpuštěného nebo dispergovaného v čisticím roztoku o objemu 3 litry až 10 litrů, což jsou typické dávky produktu a objemy čisticího roztoku obecně používané při běžných způsobech mytí nádobí v myčce.

Balení prostředků

Komerčně prodávaná provedení bělicích prostředků lze balit do jakékoliv vhodné nádoby včetně těch, které jsou vyrobeny z papíru, lepenky, plastových materiálů a jakýchkoliv vhodných laminátů. Preferované provedení balení je popsáno v evropské přihlášce č. 94921505.7.

Příklady provedení vynálezu

Zkratky použité v příkladech

V detergentních prostředcích mají zkratky složek následující významy:

LAS:	sodná sůl lineárního C_{12} alkylbenzensulfonátu
TAS:	sodná sůl alkylsulfátu odvozeného z loje
$C_{xy}AS$:	C_{1x} až C_{1y} alkylsulfát sodný
C46SAS:	C_{14} až C_{16} sekundární (2,3)alkylsulfát sodný
$C_{xy}EzS$:	C_{1x} až C_{1y} alkylsulfát sodný kondenzovaný se z moly ethylenoxidu
$C_{xy}Ez$:	C_{1x} až C_{1y} hlavně lineární primární alkohol kondenzovaný průměrně se z moly ethylenoxidu
QAS1:	$R_2N^+(CH_3)_2(C_2H_4OH)$ s $R_2 = C_9$ až C_{11} lineárním alkylchloridem
QAS2:	$R_2N^+(CH_3)_2(C_2H_4OH)$ chlorid přibližně s 50 % molárními $R_2 = C_8$ lineární alkyl, přibližně 50 %

- molárními $R_2 = C_{10}$
- QAS3: $R_2N^+(CH_3)_2(C_2H_4OH)$ chlorid přibližně s 40 %
molárními $R_2 = C_{11}$ lineární alkyl, přibližně 60 %
molárními $R_2 = C_9$
- QAS4: $R_2N^+(CH_3)_2(C_2H_4OH)$ sulfát s $R_2 = C_6$ lineární alkyl
- QAS5: $R_2N^+(CH_3)_2(C_2H_4OH)$ sulfát s $R_2 = C_{10}$ lineární alkyl
- Mýdlo: lineární alkylkarboxylát sodný odvozený ze směsi
loje a kokosového oleje 80/20
- CFAA: C_{12} až C_{14} (koko)alkyl-N-methylglukamid
- TFAA: C_{16} až C_{18} alkyl-N-methylglukamid
- TPKFA: C_{12} až C_{14} mastné kyseliny
- STPP: bezvodý tripolyfosfát sodný
- TSPP: pyrofosfát tetrasodný
- Zeolit A: hydratovaný hlinitokřemičitan sodný
 $Na_{12}(AlO_2SiO_2)_{12} \cdot 27 H_2O$ s primární velikostí částic
0,1 mikrometru až 10 mikrometrů
- Zeolit MAP: hydratovaný hlinitokřemičitanový zeolit MAP
sodný s poměrem křemíku ku hliníku 1,07
- NaSKS-6: krystalický vrstvený křemičitan δ - $Na_2Si_2O_5$
- Kyselina
citrónová: bezvodá kyselina citrónová
- Boritan: boritan sodný
- Uhličitan: bezvodý uhličitan sodný o velikosti částic
200 μm až 900 μm
- Hydrogen-
uhličitan: bezvodý hydrogenuhličitan sodný o velikostní
distribuci částic 400 μm až 1200 μm
- Křemičitan: amorfni křemičitan sodný ($SiO_2 : Na_2O = 2,0 : 1$)
- Síran sodný: bezvodý síran sodný
- Citrát: dihydrát citrátu trisodného o aktivitě 86,4 % o
velikostní distribuci částic 425 μm až 850 μm
- MA/AA: kopolymer 1 : 4 kyselina maleinová/kyselina
akrylová o střední molekulové hmotnosti 70 000

- AA: sodný polyakrylátový polymer o střední
molekulové hmotnosti 4 500
- CMC: karboxymethylcelulosa sodná
- Ether
- celulosa: methylether celulosa se stupněm polymerace 650
dostupný od Shin Etsu Chemicals
- Proteasa: proteolytický enzym o aktivitě 4 KNPU/g
prodáváný firmou NOVO Industries A/S pod
obchodním názvem Savinase
- Alkalasa: proteolytický enzym o aktivitě 3 AU/g prodáváný
firmou NOVO Industries A/S
- Cellulasa: cellulolytický enzym o aktivitě 1000 CEVU/g
prodáváný firmou NOVO Industries A/S pod
obchodním názvem Carenzym
- Amylasa: amylolytický enzym o aktivitě 120 KNU/g
prodáváný firmou NOVO Industries A/S pod
obchodním názvem Termamyl 120T
- Lipasa: lipolytický enzym o aktivitě 100 KLU/g
prodáváný firmou NOVO Industries A/S pod
obchodním názvem Lipolasa
- Endolasa: endoglukanasový enzym o aktivitě 3000 CEVU/g
prodáváný firmou NOVO Industries A/S
- PB4: tetrahydrát peroxyboritanu sodného $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$
- PB1: bezvodé sodné peroxyboritanové bělidlo $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$
- Peroxy-
- uhličitan: peroxyuhličitan sodný $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$
- NOBS: nonanoyloxybenzensulfonát ve formě sodné soli
- TAED: tetraacetylethylendiamin
- Mn kataly-
- zátor: $\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{m-O})_3(1,4,7\text{-trimethyl-1,4,7-triazacyklo-}$
 $\text{nonan})_2(\text{PF}_6)_2$, který je popsán v U.S. patentech
č. 5,246,621 a 5,244,594
- DTPA: diethylentriaminpentaoctová kyselina
- DTPMP: diethylentriaminpenta(methylenfosfonát)

prodávány firmou Monsanto pod obchodním názvem
Dequest 2060

Fotoaktivované

- bělidlo: sulfonovaný zinečnatý ftalocyanin zapoudřený v
bělicím v dextrinu rozpustném polymeru
- Zjasňovadlo 1: 4,4'-bis(2-sulfostyryl)bifenyl disodný
- Zjasňovadlo 2: 4,4'-bis(4-anilino-6-morfolino-1.3.5-triazin-
2-yl)aminostilben-2:2'-disulfonát
- HEDP: 1,1-hydroxyethandifosfonová kyselina
- EDDS: ethylendiamin-N,N-dijantarová kyselina
- QEA: $\text{bis}((\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n)(\text{CH}_3)-\text{N}^+-\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{N}^+-(\text{CH}_3)\text{bis}((\text{C}_2\text{H}_5\text{O})-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n)$, kde $n = 20$ až 30
- PEGX: polyethylenglykol o molekulové hmotnosti x
- PEO: polyethylenoxid o molekulové hmotnosti 50 000
- TEPAE: tetraethylenepentaminethoxylát
- PVP: polyvinylpyrrolidonový polymer
- PVNO: polyvinylpyridin-N-oxid
- PVPVI: kopolymer polyvinylpyrrolidonu a vinylimidazolu
- SRP 1: sulfobenzoylované a ukončené estery s
oxyethylenoxylovým a tereftaloylovým řetězcem
- SRP 2: diethoxylovaný poly(1,2-propylentereftalátový)
krátký blokový kopolymer

Silikonové

čínidlo proti

- pěnění: polydimethylsiloxanový kontroler pěnění se
siloxan-oxyalkylenovým kopolymerem jako
disperzním čínidlem s poměrem kontroler pěnění
ku disperznímu čínidlu 10 : 1 až 100 : 1
- Vosk: parafinový vosk

V následujících příkladech jsou všechna množství vyjádřena
jako % hmotnosti prostředku.

Příklad 1

Následující granulované prací detergentní prostředky o vysoké hustotě A až F určené pro konkrétní použití při podmínkách praní v evropské pračce jsou příklady předkládaného vynálezu:

	A	B	C	D	E	F
LAS	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
C25E3	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4
C46AS	1,0	2,0	2,5	-	3,0	4,0
C68AS	3,0	2,0	5,0	7,0	1,0	0,5
QAS 1	0,05	-	-	-	-	0,8
QAS 2	-	0,05	0,8	-	-	-
QAS 3	-	-	-	1,4	1,0	-
Zeolit A	18,1	18,1	16,1	18,1	18,1	18,1
Zeolit MAP	-	4,0	3,5	-	-	-
Uhličitan	12,0	12,0	13,0	26,0	26,0	26,0
Křemičitan	1,4	1,4	1,4	3,0	3,0	3,0
NaSKS-6(kyselina citrónová 79 : 21)	11,0	6,0	6,0	-	-	12,5
Síran sodný	26,1	26,1	25,0	17,1	24,1	9,1
MA/AA	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
CMC	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
PB4	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
TAED	1,5	1,5	1,0	1,5	-	1,5
Mn katalyzátor	-	0,03	0,07	-	-	-
DTPMP	0,1	0,3	-	-	0,2	0,3
HEDP	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3
EDDS	-	-	0,4	0,2	-	-
QEA	1,0	0,8	0,7	1,2	-	0,5
Proteasa	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85
Amylasa	0,1	0,1	0,4	0,3	0,1	0,1
Lipasa	0,05	0,6	0,7	0,1	0,07	0,1
Fotoaktivované bělidlo (ppm)	15 pp	15 pp	15 pp	15 pp	15 pp	15 pp
Zjasňovadlo 1	0,09	0,09	-	0,09	0,09	0,09
Vonná látka	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Silikonové činidlo proti pění	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Různé minoritní složky zbytek do 100 % hmotnostních						
Hustota v g/l	850	850	850	850	850	850

Příklad 2

Následující granulované prací detergentní prostředky G až I určené pro konkrétní použití při podmínkách praní v evropské pračce jsou příklady předkládaného vynálezu:

	G	H	I
LAS	5,3	5,61	4,76
TAS	1,3	1,86	1,57
C45AS	-	2,24	3,89
C25E3S	-	0,76	1,18
C45E7	3,3	-	5,0
C25E3	-	5,5	-
QAS 1	0,8	3,0	2,5
STPP	19,7	-	-
Zeolit A	-	19,5	19,5
Zeolit MAP	2,0	-	-
NaSKS-6/kyselina citrónová (79 : 21)	-	13,0	10,6
Uhličitan	5,1	18,4	21,4
Hydrogenuhličitan	-	2,0	2,0
Křemičitan	6,8	-	-
Síran sodný	37,8	-	7,0
MA/AA	0,8	1,6	1,6
CMC	0,2	0,4	0,4
PB4	5,0	12,7	-
Peroxyuhličitan	5,0	-	12,7
TAED	0,5	3,1	-
Mn katalyzátor	0,04	-	-
DTPMP	0,25	0,2	0,2
HEDP	-	0,3	0,3
QEA	0,9	-	-
Proteasa	0,85	2,8	0,85
Lipasa	0,15	0,25	0,15
Cellulasa	0,28	0,28	0,28
Amylasa	0,4	0,1	0,1
PVP	0,9	1,3	0,8

Fotoaktivované bělidlo (ppm)	15ppm	27ppm	27ppm
Zjasňovadlo 1	0,08	0,19	0,19
Zjasňovadlo 2	-	0,04	0,04
Vonná látka	0,3	0,3	0,3
Silikonové činidlo proti pění	0,5	2,4	2,4
Různé minoritní složky zbytek do 100 % hmotnostních	1,3	1,1	0,3

Příklad 3

Následující detergentní prostředky určené pro konkrétní použití při podmínkách praní v evropské pračce jsou příklady předkládaného vynálezu:

	J	K	L	M
Foukaný prášek				
LAS	6,0	5,0	11,0	6,0
TAS	2,0	-	-	2,0
QAS 2	0,8	1,0	-	-
QAS 3	-	-	1,5	0,6
Zeolit A	-	27,0	-	20,0
STPP	24,0	-	24,0	-
Síran	6,0	6,0	9,0	-
MA/AA	2,0	4,0	6,0	4,0
Křemičitan	7,0	3,0	3,0	3,0
CMC	1,0	1,0	0,5	0,6
QEA	-	-	1,4	0,5
Zjasňovadlo	0,2	0,2	0,2	0,2
Silikonové činidlo proti pění	1,0	1,0	1,0	1,0
DTPMP	0,4	0,4	0,2	0,4
Nastříkáno				
C45E7	-	-	-	5,0
C45E5	2,5	2,5	2,0	-
C45E3	2,6	2,5	2,0	-
Vonná látka	0,3	0,3	0,3	0,2
Silikonové činidlo proti pění	0,3	0,3	0,3	
Suchá aditiva				
Síran	3,0	3,0	5,0	10,0
Uhličitan	6,0	13,0	15,0	11,0
PB1	-	-	-	1,5

PB4	18,0	18,0	10,0	18,5
TAED	3,0	2,0	-	2,0
EDDS	-	2,0	2,4	-
Proteasa	3,25	1,0	3,25	3,25
Lipasa	0,4	0,5	0,4	0,2
Amylasa	0,2	0,2	0,2	0,4
Fotoaktivované bělidlo	-	-	-	0,15
Různé minoritní složky zbytek do 100 % hmotnostních				

Příklad 4

Následující granulované detergentní prostředky jsou příklady podle předkládaného vynálezu. Prostředek N je zejména vhodný pro použití za podmínek praní v japonské pračce. Prostředky O až S jsou zejména vhodné pro použití za podmínek praní v americké pračce.

	N	O	P	Q	R	S
Foukaný prášek						
LAS	22,0	5,0	4,0	9,0	8,0	7,0
C45AS	7,0	7,0	6,0	-	-	-
C46AS	-	4,0	3,0	-	-	-
C45E35	-	3,0	2,0	8,0	5,0	4,0
QAS 1	0,5	-	-	-	-	-
QAS 2	-	0,5	-	2,0	-	3,5
QAS 3	-	-	0,8	-	3,0	-
Zeolit A	6,0	16,0	14,0	19,0	16,0	14,0
MA/AA	6,0	3,0	3,0	-	-	-
AA	-	3,0	3,0	2,0	3,0	3,0
Síran sodný	6,0	3,3	2,3	24,0	13,3	19,3
Křemičitan	5,0	1,0	1,0	2,0	1,0	1,0
Uhličitan	28,3	9,0	3,0	25,7	8,0	6,0
QEA	0,4	0,4	-	-	0,5	1,1
PEG 4000	0,5	-	1,5	1,0	1,5	1,0
Oleát sodný	2,0	-	-	-	-	-
DTPA	0,4	-	0,5	-	-	0,5
Zjasňovadlo	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Nastříkáno						
C25E5	1,0	-	-	-	-	-

C45E7	-	2,0	2,0	0,5	2,0	2,0
Vonná látka	1,0	0,3	0,3	1,0	0,3	0,3
Aglomeráty						
C45AS	-	5,0	5,0	-	5,0	5,0
LAS	-	2,0	2,0	-	2,0	2,0
Zeolit A	-	7,5	7,5	-	7,5	7,5
HEDP	-	1,0	-	-	2,0	-
Uhličitan	-	4,0	4,0	-	4,0	4,0
PEG 4000	-	0,5	0,5	-	0,5	0,5
Různé (voda atd.)	-	2,0	2,0	-	2,0	2,0
Suchá aditiva						
TAED	1,0	2,0	3,0	1,0	3,0	2,0
PB1	-	1,0	4,0	-	5,0	0,5
PB4	6,0	-	-	-	-	-
Peroxyuhličitan	-	5,0	12,5	-	-	-
Uhličitan	-	5,3	0,8	-	2,5	4,0
NOBS	4,5	-	6,0	-	-	0,6
Kumen sulfonová kyselina	-	2,0	2,0	-	2,0	2,0
Lipasa	-	0,4	0,4	-	-	0,2
Cellulasa	-	0,2	0,2	-	0,2	0,2
Amylasa	1,6	0,3	0,3	0,1	0,05	0,2
Proteasa	-	1,6	1,6	-	1,6	1,6
PVPVI	-	0,5	-	-	-	-
PVP	0,5	-	-	-	-	-
PVNO	-	0,5	0,5	-	-	-
SRPI	-	0,5	0,5	-	-	-
Silikonové činidlo proti pěnění	-	0,2	0,2	-	0,2	0,2
Různé minoritní složky zbytek do 100 % hmotnostních						

Příklad 5

Následující granulované detergentní prostředky jsou příklady podle předkládaného vynálezu. Prostředky W a X jsou zejména vhodné pro použití za podmínek praní v americké pračce. Y je prostředek zejména vhodný pro použití za podmínek praní v japonské pračce.

	T	U	V
Foukaný prášek			
Zeolit A	30,0	22,0	6,0
Síran sodný	19,0	5,0	7,0
MA/AA	3,0	2,0	6,0
LAS	14,0	12,0	22,0
C45AS	8,0	7,0	7,0
QAS 1	0,7	-	-
QAS 2	-	2,2	-
QAS 5	-	-	1,5
Křemičitan	-	1,0	5,0
Mýdlo	-	-	2,0
Zjasňovadlo 1	0,2	0,2	0,2
Uhličitan	7,0	16,0	20,0
DTPMP	-	0,4	0,4
Nastříkáno			
C45E7	1,0	1,0	1,0
Suchá aditiva			
HEDP	1,0	-	-
PVPVI/PVNO	0,5	0,5	0,5
Proteasa	3,25	3,25	3,25
Lipasa	0,4	0,1	0,2
Amylasa	0,1	0,1	0,1
Cellulasa	0,1	0,1	0,1
TAED	-	6,1	4,5
PB1	11,0	5,0	6,0
Síran sodný	-	6,0	-
Zbytek (vlhkost a různé)			

Příklad 6

Následující granulované detergentní prostředky zejména vhodné pro použití za podmínek praní v evropské pračce jsou příklady podle předkládaného vynálezu.

	W	X
Foukaný prášek		
Zeolit A	20,0	-
STPP	-	20,0
LAS	6,0	6,0

C68AS	2,0	2,0
QAS 1	0,01	-
QAS 4	-	0,6
Křemičitan	3,0	8,0
MA/AA	4,0	2,0
CMC	0,6	0,6
Zjasňovadlo 1	0,2	0,2
DTPMP	0,4	0,4
Nastříkáno		
C45E7	5,0	5,0
Silikonové činidlo proti pění	0,3	0,3
Vonná látka	0,2	0,2
Suchá aditiva		
Uhličitan	14,0	9,0
PB1	1,5	2,0
PB4	18,5	13,0
TAED	2,0	2,0
Fotoaktivované bělidlo	15 ppm	15 ppm
Proteasa	1,0	1,0
Lipasa	0,2	0,08
Amylasa	0,4	0,4
Cellulasa	0,1	0,1
Síran	10,0	20,0
Zbytek (vlhkost a různé)	10,6	5,12
Hustota (g/litr)	700	700

Příklad 7

Následující detergentní prostředky jsou příklady podle předkládaného vynálezu:

	Y	Z	AA
Foukaný prášek			
Zeolit A	15,0	15,0	15,0
Síran sodný	19,0	5,0	7,0
LAS	3,0	3,0	3,0
QAS 2	1,0	-	-
QAS 5	-	3,0	2,0
DTPMP	0,4	0,2	0,4
CMC	0,4	0,4	0,4

MA/AA	4,0	2,0	2,0
Aglomeráty			
LAS	5,0	5,0	5,0
TAS	2,0	2,0	1,0
Křemičitan	3,0	3,0	4,0
QEA	-	1,0	0,6
Mn katalyzátor	0,03	-	-
Zeolit A	8,0	8,0	8,0
Uhličitan	7,0	8,0	4,0
Nastříkáno			
Vonná látka	0,3	0,3	0,3
C45E7	2,0	2,0	2,0
C25E3	2,0	-	-
Suchá aditiva			
Citrát	5,0	-	2,0
Hydrogenuhličitan	-	3,0	-
Uhličitan	8,0	12,5	5,5
Peroxyuhličitan	-	7,0	10,0
TAED	6,0	2,0	5,0
PB1	14,0	7,0	10,0
EDDS	-	2,0	-
Polyethylenoxid o molekulové hmotnosti 5 000 000	-	-	0,2
Bentonitová hlínka	-	-	0,2
Proteasa	1,0	3,25	3,25
Lipasa	0,4	0,1	-
Amylase	0,6	0,6	1,0
Cellulasa	0,6	0,6	-
Silikonové činidlo proti pění	5,0	5,0	5,0
Suchá aditiva			
Síran sodný	0,0	3,0	0,0
Zbytek (vlhkost a různé) do 100 % hmotnostních			
Hustota (g/litr)	850	850	850

Příklad 8

Následující detergentní prostředky jsou příklady podle předkládaného vynálezu:

	BB	CC	DD	EE
LAS	20,0	14,0	24,0	22,0
QAS 1	0,7	1,0	0	0
QAS 2	-	-	0,08	-
QAS 4	-	-	-	1,0
TFAA	-	1,0	-	-
C25E5/C45E7	-	2,0	-	0,5
C45E3S	-	2,5	-	-
STPP	30,0	18,0	30,0	22,0
Křemičitan	9,0	5,0	10,0	8,0
Uhličitan	13,0	7,5	-	5,0
Hydrogenuhličitan	-	7,5	-	-
Peroxyuhličitan	-	5,0	9,0	15,0
DTPMP	0,7	1,0	-	-
QEA 1	0,4	1,2	0,5	2,0
QEA 2	0,4	-	-	-
SRP 1	0,3	0,2	-	0,1
MA/AA	2,0	1,5	2,0	1,0
CMC	0,8	0,4	0,4	0,2
Proteasa	2,6	3,25	1,6	1,6
Amylasa	0,8	0,4	0,25	0,5
Lipasa	0,2	0,06	-	0,1
Cellulasa	0,15	0,05	-	-
Fotoaktivované bělidlo (ppm)	70ppm	45ppm	-	10ppm
Zjasňovadlo 1	0,2	0,2	0,08	0,2
PB1	6,0	2,0	-	-
HEDP	-	-	2,3	-
TAED	2,0	1,0	-	-
Zbytek (vlhkost a různé) do 100 % hmotnostních				

Příklad 9

Následující prostředky ve formě tyčinky na praní jsou příklady podle předkládaného vynálezu.

	FF	GG	HH	II	JJ	KK	LL	MM
LAS	-	-	19,0	15,0	21,0	6,75	8,8	-
C28AS	30,0	13,5	-	-	-	15,75	11,2	22,5

Laurát sodný	2,5	9,0	-	-	-	-	-	-
QAS 1	-	-	-	0,08	-	-	2,0	-
QAS 2	1,5	-	0,8	-	-	-	-	-
QAS 3	-	5	-	-	-	-	-	0,1
QAS 4	-	-	-	-	1,5	0,04	-	-
QAS 5	-	-	-	-	-	0,04	-	-
Zeolit A	2,0	1,25	-	-	-	1,25	1,25	1,25
Uhličitan	20,0	3,0	13,0	8,0	10,0	15,0	15,0	10,0
Uhličitan vápenatý	21,5	-	-	-	-	-	-	-
Síran	5,0	-	-	-	-	-	-	-
TSPP	5,0	-	5,0	-	5,0	5,0	2,5	5,0
STPP	5,0	15,0	-	-	-	5,0	8,0	10,0
Bentoni- tová hlinka	-	10,0	-	-	5,0	-	-	-
DTPMP	-	0,7	0,6	-	0,6	0,7	0,7	0,7
MA/AA	0,4	1,0	-	-	0,2	0,4	0,5	0,4
SRP1	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Proteasa	-	0,39	-	-	0,26	-	-	-
Lipasa	-	0,1	-	-	0,2	-	0,1	-
Amylasa	0,07	0,12	0,15	0,1	0,15	0,5	0,1	0,1
Cellulasa	-	0,15	-	-	-	-	-	-
PEO	-	0,2	-	0,2	0,3	-	-	0,3
Vonná látka	1,6	-	-	-	-	-	-	-

Průmyslová využitelnost

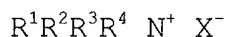
Prostředky podle předkládaného vynálezu jsou průmyslově využitelné pro výrobu detergentních prostředků nebo jejich složek.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Detergentní prostředek, v y z n a č u j í c í s e
t í m, že obsahuje:

(a) amylolytický enzym a

(b) kationtový tenzid obecného vzorce (I):



(I)

kde R^1 je hydroxyalkyl, který sestává z ne více než 6 atomů uhlíku, každé z R^2 a R^3 je nezávisle vybráno z C_1 až C_4 alkylu nebo alkenylu, R^4 je C_5 až C_{11} alkyl nebo alkenyl a X^- je opačně nabitý ion.

2. Detergentní prostředek podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že kationtový tenzid je přítomen v množství 0,01 % hmotnostních až 20 % hmotnostních prostředku.

3. Detergentní prostředek podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že kationtový tenzid je přítomen v množství 0,05 % hmotnostních až 5 % hmotnostních prostředku.

4. Detergentní prostředek podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že hmotnostní poměr aktivního amylolytického enzymu v detergentním prostředku ku kationtovému tenzidu je 1 : 10 000 až 5 : 1.

5. Detergentní prostředek podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v kationtové sloučenině obecného vzorce (I) R^1 je $-CH_2CH_2OH$ nebo $-CH_2CH_2CH_2OH$, R^2 a R^3 jsou každé methyl, R^4 je C_6 až C_{11} alkyl.

6. Detergentní prostředek podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v kationtové sloučenině obecného vzorce (I) R^4 je C_9 až C_{11} lineární alkyl.

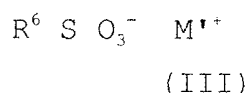
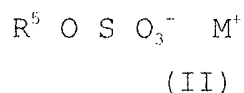
28.06.99

7. Detergentní prostředek podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že kationtový tenzid obsahuje sloučeninu obecného vzorce (I), ve které R^4 je vyšší alkyl, která sestává z n atomů uhlíku, kde n je 8 až 11 a sloučeninu obecného vzorce (I), ve které R^4 je nižší alkyl, který sestává z $(n-2)$ atomů uhlíku.

8. Detergentní prostředek podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že kationtový tenzid obsahuje 30 % hmotnostních až 95 % hmotnostních sloučeniny obecného vzorce (I) s vyšším alkylem a 5 % hmotnostních až 70 % hmotnostních sloučeniny obecného vzorce (I) s nižším alkylem.

9. Detergentní prostředek podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že dále obsahuje přinejmenším 1 % hmotnostní aniontového tenzidu.

10. Detergentní prostředek podle nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že aniontový tenzid je vybraný z aniontových tenzidů obecných vzorců (II) a (III):



kde R^5 je lineární nebo rozvětvený alkyl sestávající z 9 až 22 atomů uhlíku, R^6 je C_{10} až C_{20} alkylbenzen, M^+ a M'^+ jsou vybrány z alkalických kovů, kovů alkalických zemin, alkanolamoniaku a amoniaku.

11. Detergentní prostředek podle nároku 10, v y z n a č u j í c í s e t í m, že aniontový tenzid tvoří aniontový tenzid obecného vzorce (II) a aniontový tenzid obecného vzorce (III) v hmotnostním poměru sloučenina obecného vzorce (II) ku sloučenině obecného vzorce (III) 15 : 1 až 1 : 2.

12. Detergentní prostředek podle nároku 10 nebo podle nároku 11, v y z n a č u j í c í s e t í m, že aniontový tenzid obecného vzorce (II) je C_{16} až C_{18} primární nebo sekundární

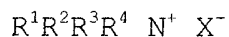
28.08.99

lineární nebo rozvětvený alkylsulfát a aniotový tensid obecného vzorce (IVII) je C_{11} až C_{13} alkylbenzensulfonát.

13. Detergentní prostředek podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že navíc obsahuje neionogenní tensid vybraný ze skupiny sestávající z alkoholethoxylátů, alkylfenoethoxylátů, amidů polyhydroxymastných kyselin, alkylpolyglukosidů a jejich směsí.

14. Prostředek podle kteréhokoliv z nároků 10 až 13, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje:

(a) 0,25 % hmotnostních až 3 % hmotnostní kationtového tensidu obecného vzorce (I):



(I)

kde R^1 je nepovinně substituovaný fenol nebo hydroxyalkyl, který sestává z ne více než 6 atomů uhlíku, každé z R^2 a R^3 je nezávisle vybráno z C_1 až C_4 alkylu nebo alkenylu, R^4 je C_6 až C_{11} alkyl nebo alkenyl a X^- je opačně nabitý ion,

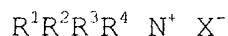
(b) 3 % hmotnostní až 40 % hmotnostních s přímým řetězcem nebo rozvětvený, primární nebo sekundární alkylsulfátu jako tensidu obecného vzorce (II),

(c) 6 % hmotnostních až 23 % hmotnostních alkylbenzensulfonátu jako tensidu obecného vzorce (III) a

(d) 0,5 % hmotnostních až 20 % hmotnostních neionogenního tensidu.

15. Prostředek podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v zásadě neobsahuje bělidlo.

16. Detergentní prostředek, v y z n a č u j í c í s e t í m, že vznikne smícháním amylolytického enzymu a kationtového tensidu obecného vzorce (I):



(I)

kde R^1 je nepovinně substituovaný fenol nebo hydroxyalkyl, který sestává z ne více než 6 atomů uhlíku, každé z R^2 a R^3 je nezávisle vybráno z C_1 až C_4 alkylu nebo alkenylu, R^4 je C_6 až C_{11} alkyl nebo alkenyl a X^- je opačně nabitý ion, s jednou nebo více nepovinných detergentních složek.

17. Detergentní prostředek podle kteréhokoliv z přecházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že je ve formě gelu, tablety nebo tyčinky.

18. Způsob praní prádla v domácí pračce, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se do pračky před zahájením praní vloží dávkovací zařízení obsahující účinné množství pevného detergentního prostředku podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, přičemž dávkovací zařízení umožňuje postupné uvolňování detergentního prostředku do pracího roztoku během praní.