

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

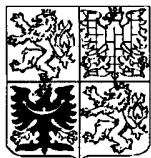
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

**4062-98**

(19)

ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **23. 06. 97**

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

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/96304781**

(33) Země priority: **EP**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12. 05. 99**  
**(Věstník č. 5/99)**

(86) PCT číslo: **PCT/US97/11068**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 98/00504**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:

**C 11 D 7/54**

(71) Přihlášovatel:

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

(72) Původce:

Dovey Anthony, Northumberland, GB;  
Sharma Sanjeev, Newcastle-upon-Tyne, GB;

(74) Zástupce:

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

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Použití prekurzoru bělení v kompozici  
detergentu a způsob zlepšení jeho solubili-  
zace**

(57) Anotace:

Je předkládána kompozice bělicího prekurzo-  
ru, obsahující bělicí prekurzor a systém tenzi-  
dů, přičemž kompozice se vyznačuje účinnou  
solubilizací jeho složky bělicího prekurzoru.

CZ 4062-98 A3

Použití prekurzoru bělení v kompozici detergentu a způsob zlepšení jeho solubilizace.

### Oblast techniky

Předložený vynález se týká kompozice prekurzoru bělení a jeho zapracování do kompozice detergentu, ve které prekurzor vyniká účinnými solubilizačními vlastnostmi.

### Dosavadní stav techniky

Uspokojivé odstranění špíny/skvrn ze špinavého/poskvrněného podkladu je zvláštní výzvou pro zhotovitele kompozicí detergentu pro použití v prádelnách nebo u myček nádobí.

Dosud se odstraňování špíny a skvrn provádělo pomocí bělicích komponent, jako jsou bělidla s obsahem kyslíku, včetně peroxidu vodíku a organických perkyselin. Organické perkyseliny se často tvoří in situ při perhydrolytické reakci mezi peroxidem vodíku a bělicím prekurzorem na bázi organické perkyseliny, tzv. "bělicím prekurzorem".

Problém, který se vyskytuje při použití bělicího prekurzoru je v tom, že za nízké teploty pracovního roztoku (5 °C až 30 °C), nebo při vysoké tvrdosti vody, je rychlost solubilizace prekurzorů snížena. Je-li rychlost perhydrolyzy snížena, zpomaluje se také proces čištění. Tento problém pomalého solubilizace nebo rozpouštění se dále zhoršuje v případě, že prekurzor se vyznačuje vlastnostmi tenzidů.

Typickými příklady takových bělicích prekurzorů jsou prekurzory na bázi substituovaných amidů, jako (6-oktanamido-kaproyl)-oxybenzensulfonát, (6-nonanamido-kaproyl)oxybenzensulfonát, jak je popsáno v EP-A-0170386. Podle toho, zhotovitel kompozice bělicího prekurzoru stojí před úkolem, vytvořit takovou kompozici bělicího prekurzoru, která zajistí jeho dokonalou solubilizaci nebo rozpouštění.

Řešení tohoto problému nízké rozpustnosti, potahování a/nebo aglomerace bělicího prekurzoru vodorozpustným materiálem, bylo navrženo a popsáno v dosud projednávané přihlášce PCT/US95/15494.



Avšak přes pokroky v oboru, stále ještě existuje potřeba alternativní kompozice, která zajistí účinnou rozpustnost bělicího prekurzoru.

Autor přihlášky nyní zjistil, že tento problém může být překonán užitím perkyseliny jako bělicího prekurzoru v kombinaci se systémem tenzidů, s obsahem neethoxylovaného anionaktivního tenzidu a neionogenního tenzidu.

#### Podstata vynálezu

Předložený vynález zahrnuje pevnou kompozici bělicího prekurzoru, obsahujícího:

- a) bělicí prekurzor a
  - b) systém tenzidů s obsahem neethoxylovaného anionaktivního tenzidu a neionogenního tenzidu,
- kde zmíněný systém tenzidů a zmíněný prekurzor jsou si fyzikálně těsně blízké.

Těsnou fyzikální blízkostí se rozumí, že prekurzor a systém tenzidů nejsou dvě samostatné oddělené částice v kompozici detergentu.

Pro účely předloženého vynálezu termín "těsná fyzikální blízkost" znamená jeden z následujících případů:

- a) aglomerát, granule nebo extrudát, ve kterém jsou zmíněný prekurzor a zmíněný systém tenzidů dokonale promíseny,
- b) částice bělicího prekurzoru jsou povlečeny jednou nebo více vrstvami, přičemž alespoň jedna vrstva obsahuje jednu ze složek systému tenzidů a jiná je dokonale promísená se složkou bělicího prekurzoru,
- c) částice bělicího prekurzoru, obsahující jednu ze složek systému tenzidů, potažené jednou nebo více vrstvami, z nichž alespoň jedna vrstva obsahuje bělicí prekurzor dokonale promísený s jinou složkou systému tenzidů,
- d) částice bělicího prekurzoru povlečené buď jednou nebo více vrstvami, přičemž alespoň jedna vrstva obsahuje obě složky systému tenzidů, nebo alespoň dvěma vrstvami, přičemž alespoň jedna vrstva obsahuje jednu ze složek systému tenzidů a alespoň jedna další vrstva obsahuje jinou složku systému tenzidů,



e) částice bělicího prekurzoru, obsahující obě složky systému tenzidů, potažené jednou nebo více vrstvami, přičemž alespoň jedna vrstva obsahuje bělicí aktivátor.

V jiném znění předloženého vynálezu se uvádí kompozice detergentu, do níž je zamíchána kompozice bělicího prekurzoru, jak bylo již zde popsáno.

#### Bělicí prekurzor

Podstatnou komponentou vynálezu je bělicí prekurzor. Bělicí prekurzor, pro vpravení do kompozice ve shodě s vynálezem, obsahuje typicky jednu nebo více N- nebo O-acylových skupin. Tento prekurzor může být vybrán ze širokého okruhu chemických sloučenin. Vhodné skupiny mohou být anhydridy, estery, imidy, nitrily a acylované deriváty imidazolů a oximů, příklady takových použitelných látek uvedených typů jsou popsány v GB-A-1586789.

Vhodné estery uvádí GB-A-836988, 864798, 1147871, 2143231 a EP-A-0170386. Produkty acylace sorbitolu, glukózy a všech sacharidů benzoylačnými nebo acetylačnými činidly jsou též vhodné.

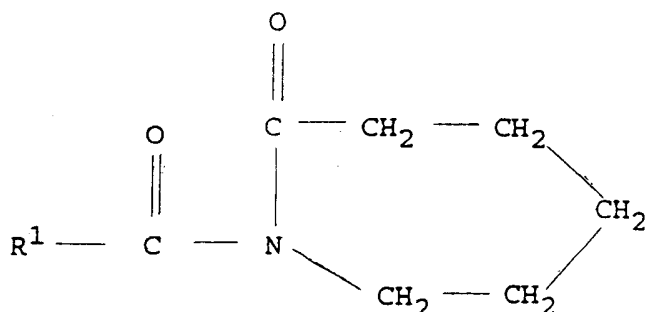
Prekurzory typu O-acylovaných sloučenin zahrnují: nonanoyloxybenzensulfonát, 3,5,5-trimethylhexanoyloxybenzensulfonáty, benzoxyloxybenzensulfonáty, kationaktivní deriváty benzoxyloxybenzensulfonátů, nonanoyl-6-aminokaproxyloxybenzensulfonáty, monobenzoiltetraacetylglukózu a pentaacetylglukózu. Vhodný anhydridový typ prekurzoru je italanhydrid. Použitelné N-acyl sloučeniny jsou popsány v GB-A-855735, 907356 a GB-A-1246368.

Preferované prekurzory typu imidů zahrnují: N-benzoylsuccinimid, tetrabenzoylethylendiamin, močovinu, substituovanou N-benzoyl- skupinou, a N,N-N'N' tetraacetylované alkylendiami-ny, přičemž alkylénová skupina má od 1 do 6 atomů uhlíku, zvláště takové sloučeniny, kde alkylénová skupina má 1, 2 a 6 atomů uhlíku. Největší přednost se dává sloučenině N,N-N'N' tetraacetylethylendiamin (TAED).

Prekurzory, typu N-acylovaných sloučenin třídy laktamů, jsou obecně uváděny v GB-A-955735. Zatímco vynález z nejšířšího hlediska zamýšlí využití kteréhokoliv laktamu, použitelného jako prekurzoru odvozeného od perkyselein, přednost se dává materiá-

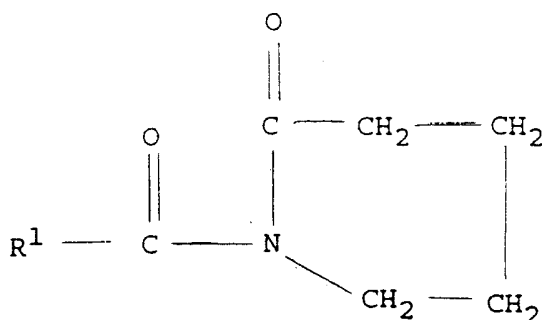
lům, obsahujícím kaprolaktamy a valerolaktamy.

Vhodné bělicí prekurzory na bázi kaprolaktamu mají vzorec:



kde R<sup>1</sup> je H nebo alkyl, aryl, alkoxyaryl nebo alkaryl - skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, přednostně od 6 do 12 atomů uhlíku.

Vhodné valerolaktamy mají vzorec:



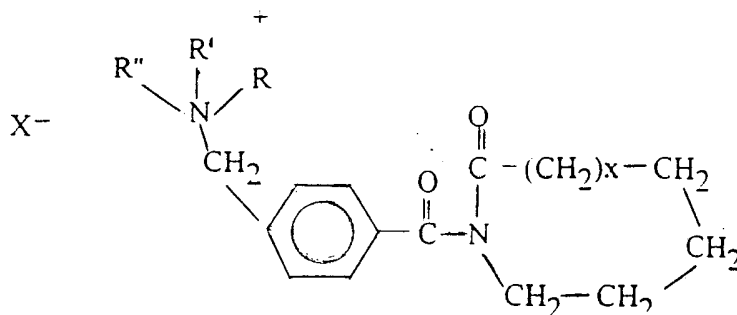
kde R<sup>1</sup> je H nebo alkyl, aryl, alkoxyaryl nebo alkaryl skupiny, obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, přednostně od 6 do 12 atomů uhlíku. Ve vysoce preferovaném znění je R<sup>1</sup> vybráno ze skupin jako fenyl, heptyl, oktyl, nonyl, 2,4,4-trimethylpentyl, decenyl a jejich směsí.

Materiály s největší předností jsou takové, které jsou normálně pevné za teplot < 30 °C, především fenyl deriváty, tj. benzoyl-valerolaktam, benzoylkaprolaktam a jejich substituované benzoyl analogy, jako chloro, amino, nitro, alkyl, alkyl aryl a alkoxy deriváty.

Materiály prekurzoru na bázi kaprolaktamu a valerolaktamu, kde R<sup>1</sup> je skupina alespoň se 6, přednostně od 6 do 12 uhlíkovými atomy, poskytují perhydrolysou perkyseliny hydrofobní povahy, které umožňují důkladné vyčištění nukleofilních a tělesných ne-

čistot. Sloučeniny prekurzoru, kde  $R^1$  je skupina s 1 až 6 uhlíkovými atomy, poskytuje hydrofilní bělicí postupy, které jsou zvláště účinné při bělení skvrn od nápojů. Směsi "hydrofobních" a "hydrofilních" kaprolaktamů a valerolaktamů, v typických hmotnostních poměrech od 1:5 do 5:1, přednostně 1:1, mohou zde být s úspěchem použity k odstraňování skvrn smíšeného charakteru.

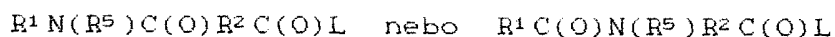
Jiná preferovaná třída materiálů bělicího prekurzoru zahrnuje kationaktivní bělicí aktivátory, odvozené od valerolaktamu a acylovanych derivátů kaprolaktamu, vzorce:



kde  $x$  je 0 nebo 1, každý ze substituentů  $R, R'$  a  $R''$  jsou alkyly  $C_1-C_{10}$ , nebo hydroxylové skupiny  $C_2-C_4$ , nebo  $[(C_yH_{2y})O]_n-R'''$ , kde  $y = 2-4, n = 1-20$  a  $R'''$  je alkylová skupina  $C_1-C_4$ , nebo vodík a  $X$  je anion.

Vhodné imidazoly zahrnují *N*-benzoylimidazol a *N*-benzoylbenzimidazol a jiné použitelné prekurzory na bázi *N*-acylovanych perkyselein, včetně *N*-benzoylpyrrolidonu, dibenzoyltaurinu a benzoylpyroglutamové kyseliny.

Jiná preferovaná třída bělicích prekurzorů jsou sloučeniny substituované amidy, následujících obecných vzorců:



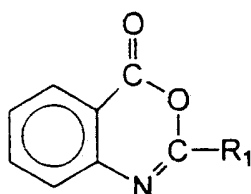
kde  $R^1$  je alkyl, alkylen, aryl nebo alkarylová skupina s 1 až 14 uhlíkovými atomy,  $R^2$  je skupina alkylenová, arylenová a alkarylenová, obsahující od 1 do 14 atomů uhlíku, a  $R^5$  je H nebo skupiny alkyl, aryl nebo alkaryl, obsahující 1 až 10 uhlíkových

atomů a L může být v podstatě jakákoli dovolená skupina.

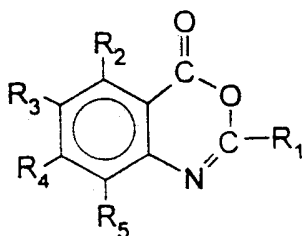
R<sup>1</sup> obsahuje přednostně asi 6 až 12 atomů uhlíku. R<sup>2</sup> přednostně obsahuje asi 4 až 8 uhlíkových atomů. R<sup>1</sup> může být alkyl s řetězcem přímým nebo rozvětveným, substituovaný arylem nebo alkylem rozvětveným a/nebo substituovaným, syntetický nebo z přírodních zdrojů, včetně např. lojového tuku. Analogické strukturální variace jsou povolené i u R<sup>2</sup>. Substituce může zahrnovat alkyl, aryl, halogen, dusík, síru a jiné typické substituenty nebo organické sloučeniny. R<sup>5</sup> je přednostně H nebo methyl. R<sup>1</sup> a R<sup>5</sup> by přednostně neměly obsahovat úhrnem více než 18 uhlíkových atomů. Preferované příklady bělicích prekurzorů, dle shora uvedených vzorců, zahrnují prekurzory na bázi perkyselin, substituované amidy, vybraných ze sloučenin jako :

(6-oktanamido-kaproyl)oxybenzensulfonát, (6-nonanamido-kaproyl)-oxybenzensulfonát, (6-dekanamido-kaproyl)oxybenzensulfonát, a jejich směsi, jak je popsáno v EP-A-0170386.

Rovněž vhodné jsou prekurzory na bázi sloučenin typu benzoxazinu, jak je popsáno např. v EP-A-332,294 a EP-A-482,807, zvláště takové, odpovídající vzorci:



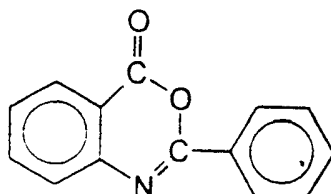
včetně substituovaných benzoxazinů typu



kde R<sub>1</sub> je H, alkyl, alkaryl, aryl, arylalkyl, sekundární nebo terciární aminy a kde R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> a R<sub>5</sub> mohou být stejné nebo rozdílné substituenty, jako jsou H, halogen, alkyl, aryl, hydroxyl, alkoxy, amino, alkylamino, COOR<sub>6</sub> (kde R<sub>6</sub> je H nebo al-

kylová skupina) a karbonylové funkce.

Zvláště preferovaný prekurzor benzoxazinového typu je:



Komponenty bělicího prekurzoru mají přednostně velikost částic od 250 mikrometrů do 2000 mikrometrů.

Tyto bělicí prekurzory mohou být částečně nahraženy předem vytvořenými perkyselinami, jako je N,N-italoylaminoperkyselina (PAP), nonylamid peroxyadipové kyseliny (NAPAA), 1,2 diperoxydodekandiová kyselina (DPDA) a trimethylamoniumpropenylimidoperoxymellithová kyselina (TAPIMA).

Vyšší preferenci, ze shora popsanych bělicích prekurzorů, má nonanoyloxybenzensulfonát a/nebo bělicí prekurzory substituované amidovou skupinou. Nejvyšší preferenci mají bělicí prekurzory na bázi sloučenin, substituovaných amidy, jako jsou (6-oktanamido-kaproyl)oxybenzensulfonát, (6-nonanamido-kaproyl)oxybenzensulfonát, (6-dekanamido-kaproyl)oxybenzensulfonát, a jejich směsi.

Bělicí prekurzory se normálně dávkují v množství 20 % až 95 % přednostně 50 % hmotn. a nejvýhodněji alespoň 60 % hmotn.

#### System tenzidů

Podstatným prvem vynálezu je system tenzidů, obsahující neethoxylované anionaktivní tenzid a neionogenní tenzid. System tenzidů se v kompozici bělicího prekurzoru používá typicky v množství od 0,1 % do 50 % hmotn., výhodněji v množství od 1 % do 20 % hmotn.

#### Neethoxylované anionaktivní tenzidy

Neethoxylované anionaktivní tenzidů, pro použití dle tohoto vynálezu, zahrnují soli (včetně např. sodné, draselné, amonné a substituované amonné soli, jako mono-, di- a triethanolamonné soli) anionaktivních sulfátových, sulfonátových, karboxyláto-



vých a sarkosinátových tenzidů.

Ostatní anionaktivní tenzidy zahrnují isethionáty, jako jsou acylisethionáty, N-acyltauráty, amidy mastných kyselin methyltauridu, alkyljantarany a sulfojantarany, monoestery sulfojantaránů (zvláště nasycené a nenasycené estery C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>), diestery sulfojantaranu (zvláště diestery nasycené a nenasycené C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>), N-acylsarkosináty. Vhodné jsou též pryskyřičné kyseliny a hydrogenované pryskyřičné kyseliny, jako jsou kalafuna, hydrogenovaná kalafuna a pryskyřičné kyseliny a hydrogenované pryskyřičné kyseliny, přítomné v talovém oleji nebo odvozené od talového oleje.

Anionaktivní sulfátové tenzidy, vhodné pro účely tohoto vynálezu, zahrnují lineární a rozvětvené primární alkylsulfáty, oleylglycerolsulfáty, C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub> acyl-N-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl) a -N-(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> hydroxyalkyl) glukaminsulfáty a sulfáty alkylpolyсахаридů, jako jsou sulfáty alkylpolyglukosidů (neionogenní nesulfátované sloučeniny jsou zde popsány).

Alkylsulfátové tenzidy jsou přednostně voleny ze skupiny, obsahující rozvětvené a nahodilé alkylsulfáty C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> ("AS"), sekundární (2,3) alkylsulfáty C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> vzorce

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x(\text{CHOSO}_3^- \text{M}^+) \text{CH}_3$  a  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_y(\text{CHOSO}_3^- \text{M}^+) \text{CH}_2 \text{CH}_3$ , kde x a (y+1) jsou celá čísla, alespoň 7, přednostně alespoň 9 a M je kation, způsobující vodorozpustnost, zejména sodíkový. Dále jsou vhodné nenasycené sulfáty, jako oleylsulfát.

Anionaktivní sulfonátové tenzidy vhodné pro účely tohoto vynálezu, zahrnují soli lineárních alkylbenzensulfonátů C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>, alkylestersulfonátů, primárních a sekundárních alkansulfonátů C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>, olefinsulfonátů C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, sulfonovaných polykarboxylových kyselin, alkylglycerolsulfonátů, mastných acylglycerolsulfonátů, oleylglycerolsulfonátů a jakékoli jejich směsi.

Anionaktivní karboxylátové tenzidy, vhodné pro použití dle tohoto vynálezu, zahrnují mýdla (alkyl karboxyly), zvláště určitá sekundární mýdla, jak je zde popsáno.

Preferované mýdlové tenzidy jsou sekundární mýdlova povrchově aktivní činidla, která obsahují karboxylové jednotky, vázané na sekundární uhlík. Sekundární uhlík může být zabudován do kruhové struktury, tj. jako v p-oktylbenzoové kyselině, nebo v alkylem substituovaných cyklohexylkarboxylátů.



Sekundární mýdlové tenzidy neměly by přednostně obsahovat žádné etherové vazby, žádné esterové vazby a žádné hydroxylové skupiny. Přednostně by neměly obsahovat dusíkové atomy v hlavní skupině (amfifilní část). Sekundární mýdlové tenzidy obvykle obsahují celkem 11-15 uhlíkových atomů, ačkoli o něco více (tj. do 16) lze ještě tolerovat, jako např. p-oktylbenzoová kyselina.

Následující obecný přehled struktur blíže objasní některé z preferovaných sekundárních mýdlových tenzidů:

A. Vysoce preferovaná třída sekundárních mýdel obsahuje sekundární karboxylovou látku vzorce  $R^3CH(R^4)COOM$ , kde  $R^3$  je  $CH_3(CH_2)_x$  a  $R^4$  je  $CH_3(CH_2)_y$ , kde  $y$  může být 0 nebo celé číslo od 1 do 4,  $x$  je celé číslo od 4 do 10 a suma  $(x + y)$  je 6-10, přednostně 7-9, nejvýhodněji 8.

B. Jiná preferovaná třída sekundárních mýdel obsahuje takové karboxylové sloučeniny, ve kterých je karboxylový substituent vázán na hydrokarbylové jednotce, tj. sekundární mýdlo vzorce  $R^5-R^6-COOM$ , kde  $R^5$  je  $C^7-C^{10}$ , přednostně  $C^8-C^9$  alkyl nebo alkenyl a  $R^6$  je kruhová struktura, jako benzen, cyklopentan a cyklohexan.

(Pozn:  $R^5$  může být v ortho, meta nebo para poloze, vzhledem ke karboxylu vázaném na kruhu.)

C. Jiná preferovaná třída sekundárních mýdel obsahuje sekundární karboxylovou sloučeninu vzorce:

$CH_3(CHR)_k-(CH_2)_m-(CHR)_n-CH(COOM)(CHR)_o-(CH_2)_p-(CHR)_q-CH_3$ ,  
kde každé R je alkyl  $C_1-C_4$ , kde  $k, n, o, q$  jsou celá čísla v rozmezí 0-8, za předpokladu, že celkový počet uhlíkových atomů (včetně karboxylátu) je v rozmezí od 10 do 18.

V každém shora uvedeném vzorci A, B a C, může M být jakýkoliv vhodný protiion, zejména způsobující vodorozpustnost.

Zvláště preferované sekundární mýdlové tenzidy, pro použití v tomto vynálezu, jsou vodorozpustné látky, vybrané ze skupiny, obsahující vodorozpustné soli 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.

Ostatní vhodné anionaktivní tenzidy jsou sarkosináty alkalických kovů vzorce  $R-CON(R^1)CH_2COOM$ , kde R je lineární nebo



rozvětveny alkyl nebo alkenyl  $C_5-C_{17}$ , R je alkylová skupina  $C_1-C_4$  a M je ion alkalického kovu. Preferované příklady jsou myristyl a oleylmethylsarkosinát ve formě jejich sodných soli. Mezi shora popsány neethoxylovanými anionaktivními tensidami jsou preferována anionaktivní sulfátové tensidy, anionaktivní sulfonátové tensidy nebo jejich směsi. Více preferované anionaktivní tensidy jsou vybrány z lineárních alkylsulfátů  $C_{12}-C_{18}$ , lineárních alkylbenzensulfonátů  $C_5-C_{20}$  a jejich směsi, a nejvíce preferována je sůl lineárního alkylbenzensulfonátu  $C_5-C_{20}$ .

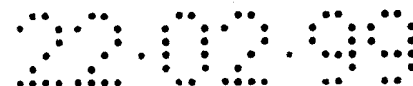
Přednostně jsou anionaktivní tensidy přítomny v množství od 0,1 % do 49,9 % hmotn., vyšší přednost má dávkování od 1 % do 19 % hmotn., vzhledem k celkové hmotnosti kompozice bělicího prekurzoru.

#### Neionogenní tensidy

Neionogenní tensidy, pro použití dle tohoto vynálezu, zahrnují tensidy na bázi polyhydroxyamidů mastných kyselin, kondenzáty alkylfenolů, a tensidy odvozené od ethoxylovaných alkoholů, tensidy založené na ethoxylovaných/propoxylovaných mastných alkoholech, kondenzáty ethylenoxidu/propylenoxidu s propylenglykolem, kondenzační produkty propylenoxidu/ethylenoxidu s propylenoxidem/adukty ethylendiaminu, tensidy na bázi alkylpolysacharidu, tensidy odvozené od amidů mastných kyselin a jejich směsi.

Dále jsou shrnuty neomezuující příklady tříd použitelných neionogenních tensidů.

Amidy mastných polyhydroxykyselin, vhodné pro použití dle tohoto vynálezu, mají strukturální vzorec  $R^2CONR^1Z$  kde  $R^1$  je H,  $C_1-C_4$ , hydrokarbyl, 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl nebo jejich směs, přednostně alkyl  $C_1-C_4$ , s vyšší předností alkyl  $C_1$  nebo  $C_2$ , s nejvyšší předností alkyl  $C_1$  (tj. methyl).  $R^2$  je hydrokarbyl  $C_5-C_{31}$ , přednostně alkyl nebo alkenyl s přímým řetězcem  $C_5-C_{19}$ , s vyšší předností alkyl nebo alkenyl s přímým řetězcem  $C_9-C_{17}$ , s nejvyšší předností alkyl nebo alkenyl s přímým řetězcem  $C_{11}-C_{17}$  nebo jejich směsi. Z je polyhydroxykarbyl s lineárním hydrokarbylovým řetězcem, kde alespoň 3 hydroxyly jsou při-



mo napojeny na řetězec, nebo jejich alkoxylované deriváty (přednostně ethoxylované nebo propoxylované). Z bude přednostně odvozeno od redukujícího cukru při redukční aminační reakci, s vyšší preferencí je Z glycityl.

Kondenzáty polyethylenoxidu, polypropylenoxidu a polybutylenoxidu alkylofenolů jsou vhodné pro užití v tomto vynálezu. Obecně jsou kondenzáty polyethylenoxidu preferované. Tyto sloučeniny zahrnují kondenzační produkty alkylofenolů s alkylenoxidem, kde alkylové skupiny u alkylofenolů mají kolem 6 až 18 uhlíkových atomů, buď s řetězcem přímým nebo rozvětveným.

Ethoxyalkylové kondenzační produkty alifatických alkoholů, s asi 1 až 25 moly ethylenoxidu, jsou vhodné pro účely tohoto vynálezu. Alkylový řetězec alifatického alkoholu může být buď přímý nebo rozvětvený, primární nebo sekundární a obecně obsahuje od 6 do 22 uhlíkových atomů. Zvláště preferované jsou kondenzační produkty alkoholů s alkylovou skupinou s 8 až 20 uhlíkovými atomy, s přibližně 2 až 10 moly ethylenoxidu na 1 mol alkoholu.

Jako povrchově aktivní činidla ze skupiny ethoxylovaných/propoxylovaných mastných alkoholů jsou pro účely tohoto vynálezu vhodné ethoxylované mastné alkoholy  $C_6-C_{18}$  a smíšené ethoxylované/propoxylované mastné alkoholy  $C_6-C_{18}$ , zvláště vodorozpustné. Z ethoxylovaných mastných alkoholů jsou přednostně použitelné alkoholy  $C_{10}-C_{18}$  se stupněm ethoxylace od 3 do 30, nejvyšší přednost mají ethoxylované mastné alkoholy  $C_{12}-C_{18}$  o stupni ethoxylace od 3 do 40. Smíšené ethoxylované/propoxylované mastné alkoholy mají přednostně délku řetězce od 10 do 18 uhlíkových atomů, stupeň ethoxylace od 3 do 30 a stupeň propoxylace od 1 do 10.

Kondenzační produkty ethylenoxidu a hydrofobní báze, vytvořené kondenzací propylenoxidu s propylenglykolem, jsou též vhodné pro účely tohoto vynálezu.

Hydrofobní část těchto sloučenin má přednostně molekulovou hmotnost v rozmezí kolem 1500 až 1800 a je ve vodě nerozpustná. Příkladem sloučenin tohoto typu jsou komerčně dostupné tenzidy Pluronic™, od firmy BASF.

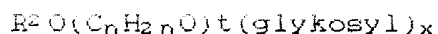
Kondenzační produkty ethylenoxidu s produktem reakce propylenoxidu a ethylendiaminu jsou vhodná pro účely tohoto vynálezu.



Hydrofobní část těchto produktů je složena z reakčního produktu ethylendiaminů a přebytku propylenoxidu a obecně má molekulovou hmotnost v rozmezí přibližně od 2500 do 3000. Příkladem tohoto typu neionogenních tenzidů jsou některé z komerčně dostupných produktů firmy BASF, Tetronic™.

Vhodné alkyipolysacharidy pro předložený vynález jsou obsaženy v U.S. Patent 4.565.647, Llenado, vydany 21. ledna 1986, s hydrofobní skupinou přibližně o 6 až 30 uhlíkových atomech, přednostně přibližně o 10 až 16 uhlíkových atomech a polysacharid, tj. polyglykosid, hydrofilní skupina, obsahující přibližně 1,3 až 10, přednostně přibližně 1,3 až 3 a s nejvyšší předností přibližně 1,3 až 2,7 sacharidových jednotek. Mohou být použity jakékoli redukující cukry o 5 až 6 uhlíkových atomech, tj. glukosa, galaktosa, a skupina galaktosylova může být nahrazena skupinou glukosylovou. (Volitelně je hydrofobní skupina připojena v polohách 2-, 3-, 4-, atd., poskytující tak glukosu nebo galaktosu, místo glykosidu nebo galaktosidu). Mohou být vazby mezi sacharidy, tj. mezi jednou polohou další sacharidové jednotky a polohami 2-, 3-, 4- a/nebo 6-, předcházejících jednotek.

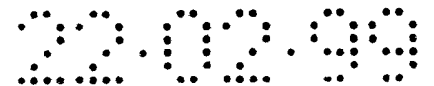
Preferované alkyipolyglykosidy mají vzorec



kde  $R^2$  může být alkyl, alkylfenyl, hydroxyalkyl, hydroxyalkylfenyl a jejich směsi, kde alkylové skupiny mají 10 až 18, přednostně 12 až 14 uhlíkových atomů,  $n$  je 2 nebo 3,  $t$  je 0 až 10, přednostně 0, a  $x$  je 1,3 až 8, přednostně 1,3 až 3, s nejvyšší předností 1,3 až 2,7. Glykosyl je přednostně odvozen od glukózy.

Tenzidy, založené na amidech mastných kyselin, vhodné pro použití dle tohoto vynálezu, jsou takové, které mají vzorec:  $R^6CON(R^7)_2$ , kde  $R^6$  je alkylová skupina se 7 až 21 uhlíkovými atomy, přednostně s 9 až 17 uhlíkovými atomy a  $R^7$  je vybrán ze skupiny, obsahující vodík, alkyl  $C_1-C_4$ , hydroxyalkyl  $C_1-C_4$  a  $-(C_2H_4O)_xH$ , kde  $x$  je v rozmezí od 1 do 3.

Ze shora zmíněných neionogenních tenzidů jsou preferované tenzidy ethoxylované, vybrané přednostně z tenzidů na bázi ethoxy-



lovanych alkoholů, ethoxylovaných/propoxylovaných mastných alkoholů, kondenzáty ethylenoxidu/propylenoxidu s propylenglykolem, dále kondenzační produkty ethylenoxidu s adukty propylenoxidu/ethylendiaminu, nebo s jejich směsí, vyšší přednost mají tenzidy, založené na ethoxylovaných alkoholech.

Nejvíce preferované tenzidy na bázi ethoxylovaných alkoholů jsou kondenzační produkty alkoholů s alkylovou skupinou s 8 až 20 uhlíkovými atomy, s 2 až 10 moly ethylenoxidu na 1 mol alkoholu, zvláště lineární primární alkohol (C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>), kondenzovaný průměrně se 3 moly ethylenoxidu.

Neionogenní tenzidy jsou přednostně přítomny v kompozici bělicího prekurzoru v množství 0,01 % až 20 % hmotn., s vyšší předností od 0,1 % do 5 % hmotn.

#### Volitelné složky

V kompozicích bělicího prekurzoru mohou být přítomny volitelné složky. Vhodné volitelné složky pro použití v předloženém vynálezu zahrnují hydrotropní složky, kyseliny, pojiva, další povrchově aktivní činidla, jako kationaktivní tenzidy a jejich směsi.

Hydrotropní složky jsou zvláště použitelné v kompozicích bělicího prekurzoru, ve kterých překvapivě přispívají k solubilizaci kompozic bělicího prekurzoru. Používají se v množství 0,1% až 20 %, přednostně od 0,5 % do 10 % hmotn. na hmotnost kompozice bělicího prekurzoru.

Volitelné hydrotropy, vhodné pro použití v tomto vynálezu, jsou voleny ze skupiny solí nižších alkyl aryl sulfonátů, alkanolů C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, karboxylsulfátů nebo sulfonátů C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, dále lze volit močovinu, hydrokarboxyláty C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, karboxyláty C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> a dikarbo-nové kyseliny C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> a jejich směsí.

Vhodné nižší alkyl aryl sulfonáty jsou přednostně alkyl aryl sulfonáty C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> včetně sodných, draselných, vápenatých a amonných xylensulfonátů a sodné, draselné, vápenaté a amonné toluensulfonáty, sodné, draselné, vápenaté a amonné kumensulfonáty a sodné, draselné, vápenaté a amonné naftalensulfonáty a jejich směsí.

Vhodné soli karboxylsulfátů nebo sulfonátů C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> jsou vodoroz-pustné soli nebo organické sloučeniny s 1 až 8 uhlíkovými atomy



(kromě skupin substituentů), které jsou substituovány sulfáty nebo sulfonáty a mají alespoň jednu karboxylovou skupinu. Substituovaná organická sloučenina může být cyklická, acyklická nebo aromatická, tj. benzenové deriváty. Preferované alkylové sloučeniny mají 1 až 4 uhlíkové atomy, jsou substituované sulfátovou nebo sulfonátovou skupinou a mají 1 až 2 karboxylové skupiny. Příklady vhodných hydrotropů zahrnují soli kyselin sulfojantarové, sulfoftalové, sulfooctové, m-sulfobenzoové a diestery sulfojantarové kyseliny, přednostně soli sodné nebo draselné, jak je popsáno v U.S. Patent 3.915.903.

Vhodné hydrokarboxyláty  $C_1-C_4$ , karboxyláty  $C_1-C_4$ , pro použití v tomto vynálezu, zahrnují acetáty, propionáty a citráty. Vhodné  $C_2-C_4$  dikarbonové kyseliny, pro účely tohoto vynálezu, zahrnují kyseliny jantarovou, glutarovou a adipovou.

Jiné sloučeniny, které poskytují hydrotropní účinky, vhodné pro užití v tomto vynálezu jako hydrotropy, zahrnují alkanoly  $C_6-C_{12}$  a močovinu.

Preferované hydrotropy pro užití v tomto vynálezu jsou vybrány ze soli kyselin kumensulfonové, xyliensulfonové, toluensulfonové a z jejich směsí. Soli, vhodné pro toto použití, jsou sodné, draselné, vápenaté a amonné. Nejvyšší preferenci má toluensulfonát sodný.

Kyseliny mohou být též využity v kompozici, dle předloženého vynálezu, jako stabilizující činidla. Typické dávkované množství těchto kyselin je od 0,1 do 40 % hmotn., přednostně od 1 % do 20 % hmotn. na hmotnost kompozice bělicího prekurzoru.

Vhodné kyseliny jsou přednostně vodorozpustné, jako mastné kyseliny, kyseliny glykoiová, glutarová, citronová a polymerní karboxylové kyseliny.

Dle předloženého vynálezu mohou být v kompozici volitelně též použita pojiva. Typická dávkovací množství těchto prostředků se pohybují od 0,1 do 40 % hmotn., přednostně od 1 % do 20 % hmotn. na celkovou hmotnost kompozice bělicího prekurzoru. Vhodná pojiva zahrnují škrob, celulózu a deriváty celulózy (tj. Na-karboxymethylcelulóza), cukr a filmotvorné polymery, jako polymerní karboxylová kyselina, včetně kopolymerů, polyvinylpyrrolidonu, polyvinylacetátu. Celulóza a deriváty celulózy (tj. Na-karboxymethylcelulóza) jsou zvláště preferovány.



Forma kompozice bělicího prekurzoru

System tenzidů a kompozice bělicího prekurzoru jsou vzájemně v těsné fyzikální blízkosti.

Těsná fyzikální blízkost znamená to, že prekurzor a systém tenzidů nejsou dvě samostatné, oddělené částice v kompozici detergentu.

Pro účely tohoto vynálezu znamená termín: "těsná fyzikální blízkost" ("close physical proximity") jednu z následujících možností:

- a) aglomerát, granule nebo extrudát, ve kterém jsou zmíněny prekurzor a zmíněný systém tenzidů dokonale promíseny,
- b) částice bělicího prekurzoru jsou potaženy jednou nebo více vrstvami, přičemž alespoň jedna vrstva obsahuje jednu ze složek systému tenzidů a jiná je dokonale promísená se složkou bělicího prekurzoru,
- c) částice bělicího prekurzoru obsahující jednu ze složek systému tenzidů, potažené jednou nebo více vrstvami, přičemž alespoň jedna vrstva obsahuje bělicí prekurzor dokonale promísený s jinou složkou systému tenzidů,
- d) částice bělicího prekurzoru potažené buď jednou nebo více vrstvami, přičemž alespoň jedna vrstva obsahuje obě složky systému tenzidů, nebo alespoň dvěma vrstvami, přičemž alespoň jedna vrstva obsahuje jednu ze složek systému tenzidů a alespoň jedna další vrstva obsahuje jinou složku systému tenzidů,
- e) částice bělicího prekurzoru, obsahující obě složky systému tenzidů, potažené jednou nebo více vrstvami, přičemž alespoň jedna vrstva obsahuje bělicí aktivátor.

Kompozice bělicího prekurzoru může mít, přednostně, jakoukoli známou vhodnou formu částic pro uvedení do kompozice detergentu, jako aglomeráty, granule, extrudát nebo sféronizovaný extrudát. Kompozice bělicího prekurzoru je přednostně ve formě sféronizovaného extrudátu.

Preferovaný způsob výroby sféronizovaného extrudátu bělicího prekurzoru se sestává z následujících stupňů:

- a) příprava směsi v pevné, nebo volitelně v kapalně formě, obsahující bělicí aktivátor,
- b) vytlačování směsi tryskou za vytvoření extrudátu,



c) rozřezání extrudátu za vzniku sfěronizovaného extrudátu,  
d) volitelné potažení částic za účelem zlepšení drobitivosti a tokových vlastností.

Stupeň míchání (a) se provádí za použití jakéhokoli obvyklého mixeru prášek/kapalina, např. typu Loedige KM. Stupeň vytlačování (b) se uskutečňuje pomocí obvyklého typu extruderu, který může být axiální, radiální, nebo výhodněji t.zv. "dome type" např. Fuji Paudal Model DGL-1, nejvýhodněji s otvorem trysky  $\leq 0,1$  mm a za tlaku kolem 20 bar. Stupeň (c) se přednostně provádí za použití rotačního diskového sfěronizéru, jako je typ Fuji Paudal QJ-1000, kde extrudát je v krátkých delkách řezán a formován v podstatě do kulovitých částic.

Extrudáty se pak suší v susárně na vibračním fluidním loži, typ Niro, výsledkem jsou sypké, volně tekoucí částice o velikosti v rozmezí od 0,25 mm do 20 mm a s hodnotou testu prašnosti dle Heubacha pod 100 mg/g.

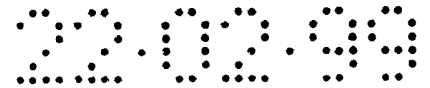
Volitelný stupeň potahování (d) zahrnuje materiály, jako jsou filmotvorné polymery nebo přednostně kapalná fixativa, tj. neionogenní tenzidy a inertní prášek jako je Zeolit A.

Účinnou rychlostí solubilizace se rozumí to, že užití kompozice, obsahující bělicí prekurzor a systém tenzidů, jak je shora popsáno, poskytuje lepší solubilizáční vlastnosti bělicího prekurzoru, než kdyby se použila stejná kompozice bez systému tenzidů.

Částice bělicího prekurzoru na bázi perkyselin, mohou být vhodným způsobem zapracovány do kompozic detergentu. Kompozice detergentu, s částicemi bělicího prekurzoru na bázi perkyselin, normálně obsahují od 1 % do 20 % částic prekurzoru, častěji od 1 % do 10 % a s nejvyšší předností od 1 % do 7 % vzhledem k hmotnosti kompozice.

Takové kompozice detergentu budou samozřejmě obsahovat zdroj alkalického peroxidu vodíku, potřebného k vytvoření perkyseliny jako bělicí komponenty v pracovním roztoku a přednostně budou též obsahovat ostatní složky, obvykle v kompozicích detergentu.

Kompozice detergentu, obsahující částice prekurzoru na bázi perkyselin, dle předloženého vynálezu, budou obsahovat peroxid vodíku nebo jeho zdroj. Preferované zdroje peroxidu vodíku zahrnují anorganický perhydrát bělidla, normálně ve formě sodné



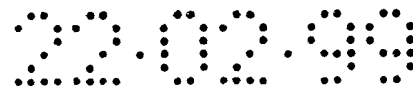
soli, jako je alkalický peroxid vodíku v pracovním roztoku. Tento perhydrát se normálně vyskytuje v množství od 3 % do 40 % hmotn. s vyšší předností od 5 % do 35 % hmotn. a s nejvyšší předností od 8 % do 30 %, vzhledem k hmotnosti kompozice.

Perhydrát může být jakákoli anorganická sůl alkalických kovů, jako jsou soli perboritanu monohydrátu nebo tetrahydrátu, perkarbonátu, perfosfátu a persilikátu, ale obvykle se používají perboritany a perkarbonáty alkalických kovů.

Perkarbonát sodný, který je preferovaným perhydrátem, je sloučenina, odpovídající vzorci  $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , komerčně dostupná jako krystalická pevná látka. Komerčně nejdostupnější materiál obsahuje malé množství sekvestračního činidla těžkých kovů, jako je EDTA, 1-hydroxyethyliden 1, 1-difosfonová kyselina (HEDP), nebo aminofosfonát, který se přidává během výrobního procesu. Pro účely kompozice detergentu, dle tohoto vynálezu, může být perkarbonát přidáván do kompozic detergentu bez další ochrany, ale preferovaný způsob přípravy takové kompozice využívá potaženou formu materiálu. Může být použita celá řada potažení včetně boritanu, kyseliny borité, citrátu nebo silikátu sodného  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  v poměru od 1,6:1 do 3,4:1, přednostně 2,8:1, aplikovaný jako vodný roztok, poskytující hladinu od 2 % do 10 %, (normálně od 3 % do 5 %) silikátu v pevném stavu hmotn. vzhledem k hmotnosti perkarbonátu. Avšak nejvíce preferovaný povlak je směs uhličitanu sodného a síranu nebo chloridu sodného.

Velikost částic krystalického perkarbonátu je v rozsahu od 350 mikrometrů do 1500 mikrometrů s mírou přesnosti 500 - 1000 mikrometrů.

Kromě částic bělicího prekurzoru a peroxidu vodíku, nebo jeho zdroje, může kompozice detergentu obsahovat ještě další složky. Přesná povaha těchto dalších komponent a jejich přidání množství, bude záviset na fyzikální formě kompozice a na povaze čisticí operace, pro kterou byla tato kompozice určena. Kompozice detergentu, podle tohoto vynálezu, mohou být sestaveny, např. pro ruční praní, nebo pro automatické pračky, včetně pracích směsí s aditivami a směsí, vhodných pro předběžné čištění skvrn na tkaninách a směsí pro myčky nádobí. Jestliže jsou přidány do kompozic vhodných pro automatické pracovní postupy, tj.



pro automatické pračky a myčky nádobí, obsahují ještě tyto kompozice, dle předloženého vynálezu, přednostně další přidavné deterzivní komponenty.

Preferované kompozice detergentu tak mohou obsahovat jednu nebo více komponent, jako tenzidy, aktivační přísady, chelatační prostředky, enzymy, suspenzační prostředky a antiredepoziční přísady, regulatory pěnivosti, fluorescenční bělicí prostředky, fotoaktivovaná bělidla, parfémy a barviva.

### Tenzidy

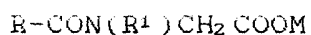
V kompozicích detergentů může být využit široký výběr tenzidů. Vydět typických anionaktivních, neionogenních, amfolytických a obojetných iontů a druhů tenzidů je podán v USP 3.929.678, autorů Laughlin a Heuring, vyšlo 30.prosince 1975. Seznam vhodných kationaktivních tenzidů uvádí USP 4.259.217, autor Murphy, vyšlo 31.března 1981.

Neomezující příklady tenzidů, zde použitelných, v dávkovaném množství od 1 % do 55 % hmotn., typicky zahrnují obvyklé alkylbenzensulfonáty  $C_{11}-C_{18}$  ("LAS") a primární, rozvětvené a nahodile alkylsulfáty  $C_{10}-C_{20}$  ("AS"), sekundární (2,3) alkylsulfáty  $C_{10}-C_{18}$  vzorce  $CH_3(CH_2)_x(CHOSO_3^{\text{M}^+})CH_3$  a  $CH_3(CH_2)_y(CHOSO_3^{\text{M}^+})CH_2CH_3$  kde  $x$  a  $(y+1)$  jsou celá čísla alespoň 7, přednostně alespoň 9 a M je kation způsobující vodorozpustnost, zvláště sodík, nenasycené sulfáty jako je oleylsulfát, alkylalkoxysulfáty  $C_{10}-C_{18}$  ("AES", zvláště EO 1-7 ethoxysulfáty), alkylalkoxykarboxyláty (zvláště EO 1-5 ethoxykarboxyláty)  $C_{10}-C_{18}$ , glycerolethery  $C_{10}-C_{18}$ , alkylpolyglykosidy  $C_{10}-C_{18}$  a jejich odpovídající sulfátované polyglykosidy, a alfa-sulfonované estery mastných kyselin  $C_{12}-C_{18}$ . Je-li to požadováno, mohou být součástí kompozic i obvyklá neionogenní a amfoterní povrchově aktivní činidla, jako alkylethoxyláty  $C_{12}-C_{18}$  ("AE") včetně tzv. "narrow peaked" alkylethoxyláty a alkylfenolalkoxyláty (zvláště ethoxyláty a smíšené ethoxy/propoxy)  $C_6-C_{12}$ , betainy a sulfobetainy ("suitanes")  $C_{12}-C_{18}$ , aminooxidy  $C_{10}-C_{18}$  a pod. Rovněž mohou být použity amidy mastných N-alkylpolyhydroxy kyselin  $C_{10}-C_{18}$ . Typickými příklady jsou N-methylglukamidy  $C_{12}-C_{18}$ . Viz WO 9.206.154. Ostatní tenzidy, odvozené od cukrů, zahrnují amidy mastných



N-alkoxypolyhydroxy-kyselin, jako je N(3-methoxypropyl) glukamid  $C_{10}-C_{18}$ . Dále mohou být použity N-propyl- až N-hexylglukamidy  $C_{12}-C_{18}$  pro nízkou pěnovost.

Použity mohou být i obvyklá mydla  $C_{10}-C_{20}$ . Je-li vyžadována vysoká pěnovost, pak lze použít mýdla  $C_{10}-C_{16}$  s větveným řetězcem. Ostatní vhodné tenzidy, vhodné pro účely tohoto vynálezu, jsou anionaktivní sarkosináty alkalických kovů vzorce:



kde R je lineární nebo rozvětvená alkylová nebo alkenylová skupina  $C_9-C_{17}$ ,  $R^1$  je alkylová skupina  $C_1-C_4$  a N je ion alkalického kovu. Preferovanými příklady jsou lauroyl, kokoyl ( $C_{12}-C_{14}$ ), myristyl a oleylmethylsarkosináty ve formě jejich sodných solí. Kationaktivní tenzidy zahrnují kvarterní amonné tenzidy, vybraná z amonnych tenzidů typu mono  $C_6-C_{16}$ , přednostně  $C_6-C_{10}$  N-alkyl nebo alkenyl, přičemž zbyvající N-polohy jsou substituovány methylovou, hydroxyethylovou nebo hydroxypropylovou skupinou. Zvláště použitelné jsou směsi anionaktivních a neionogenních tenzidů. Ostatní obvykle použitelné tenzidy jsou uvedena v noremní literatuře.

#### Aktivační přísady

Aktivační přísady detergentů mohou být volitelně součástí kompozic dle vynálezu, jako pomocná složka při řízení minerální tvrdosti. Je možno použít jak anorganických, tak i organických aktivačních přísad. Aktivační přísady se typicky používají v kompozicích pro praní tkanin, jako pomocný prostředek při odstraňování místního znečištění. Dávkování aktivačních přísad se může měnit v širokém rozsahu v závislosti na konečném použití kompozice a její požadované fyzikální formě. V případě jejich použití, je typický obsah aktivačních přísad v kompozicích alespoň 1 %. Směsi ve formě granulí obsahují typicky od 10 % do 80 %, častěji od 15 % do 50 % hmotn. těchto aktivačních přísad detergentů. Nižší nebo vyšší obsah aktivačních přísad se však nevylučuje.

Anorganické nebo fosfatové aktivační přísady zahrnují, ale není to nijak limitováno, alkalické, amonné a alkanolamonné soli po-



lyfosfátů (např. tripolyfosfiáty, pyrofosfiáty a sklovité polymerní metafosfiáty).

Neofosfiátové aktivační přísady je možno též používat. Ty mohou zahrnovat, ale není to nijak omezeno, kyselinu fytoovou, silikáty, alkalické uhličitany (včetně bikarbonátů a sesquikarbonátů), sulfáty, aluminosilikáty, monomerní polykarboxyláty, homo nebo kopolymery polykarboxylových kyselin nebo jejich soli, ve kterých polykarboxylova kyselina má alespoň dva karboxylové radikály oddělené od ostatních ne více než dvěma uhlíkovými atomy, dále organické fosfonáty a aminoalkylen poly(alkylenfosfonáty).

Kompozice, die vynálezu, také dobře fungují v přítomnosti tzv. "weak" (slabých) aktivačních přísad (ve srovnání fosfiáty), jako jsou citráty nebo v tzv. "underbuilt" situaci, která může nastat v případě použití zeolitu nebo vrstevnatého silikátu jako aktivační přísady.

Příklady silikátových aktivačních přísad jsou tzv. "amorfní" alkalické silikáty, zvláště ty, které mají poměr  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  v rozmezí 1,6:1 až 3,2:1 a krystalické vrstevnaté silikáty, jako je vrstevnatý silikát sodný, popsany v U.S. Patent 4.664.839. NaSKS-6 je obchodní značka pro krystalický vrstevnatý silikát firmy Hoechst (zde zkracovaný jako "SKS-6"). Na rozdíl od zeolitů, NaSKS-6 silikátová aktivační přísada neobsahuje hliník. NaSKS-6 má delta- $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  morfologický tvar vrstevnatého silikátu. Může být připraven metodami popsány v German DE-A-3.417.649 a DE-A-3.742.043. SKS-6 je vysoce preferovaný vrstevnatý silikát pro použití v tomto vynálezu, ale i jiné takové vrstevnaté silikáty, jako ty, které mají obecný vzorec  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , kde M je sodík nebo vodík, x je číslo od 1,9 do 4, přednostně 2, a y je číslo od 0 do 20, přednostně 0, mohou být rovněž zde použity. Jiné vrstevnaté silikáty od firmy Hoechst mají značky NaSKS-5, NaSKS-7 a NaSKS-11, a mají formy alfa, beta a gama.

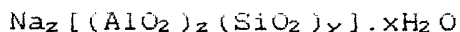
Jak bylo zmíněno vyše, delta- $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (NaSKS-6) má pro využití v tomto vynálezu nejvyšší preferenci. Ostatní silikáty jsou též použitelné, jako např. kremičitan hořečnatý, který může sloužit jako prostředek ke zlepšení sypatelnosti v granulovaných směsích, jako stabilizační činidlo pro kyslíková bělidla a jako



složka regulačních systémů pěnivosti.

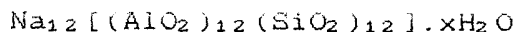
Příklady uhličitanových aktivizačních přísad jsou uhličitaný alkalických zemin a alkalických kovů, jak jsou popsány v German Patent Application No. 2.321.001, vydané 15. listopadu 1973.

Aluminosilikátové aktivizační přísady jsou velmi důležité v nejběžněji prodávaných náročných granulovaných kompozicích detergentu a mohou se také uplatňovat jako výborná aktivizační přísada v kapalných formulacích detergentů. Aluminosilikátové aktivizační přísady zahrnují látky empirického vzorce :



kde  $z$  a  $y$  jsou celá čísla alespoň 6, molární poměr  $z : y$  je v rozmezí od 1,0 do 0,5, a  $x$  je celé číslo od 15 do 264.

Použitelné iontoměničové aluminosilikátové materiály jsou komerčně dostupné. Tyto aluminosilikáty mohou mít strukturu krystalickou nebo amorfní a mohou to být aluminosilikáty původu přírodního nebo syntetického. Způsoby výroby iontoměničových aluminosilikátových materiálů jsou uvedeny v U.S. Patent 3.985.659. Preferované syntetické krystalické iontoměničové aluminosilikátové materiály, zde použitelné, jsou dostupné pod označením Zeolite A, Zeolite P (B), Zeolite MAP a Zeolite X. Ve zvláště preferovaném znění, má aluminosilikátový iontoměničový materiál vzorec:



kde  $x$  má hodnotu od 20 do 30, zvláště 27. Tento materiál je znám jako Zeolite A. Dehydratovaný zeolit ( $x = 0 - 10$ ) může být zde rovněž použit. Přednostně, částice aluminosilikátů mají velikost průměru 0,1 - 10 mikronů.

Organické aktivizační přísady detergentu, vhodné pro účely tohoto vynálezu, zahrnují, ale není to nijak omezeno, širokou škálu sloučenin skupiny polykarboxylátů. Jak je zde použito, "polykarboxyláty" se vztahují na sloučeniny, mající různé karboxylá-



tové skupiny, přednostně alespoň 3 karboxyláty. Polykarboxylátové aktivací přísady mohou být obecně přidávány ke kompozici ve formě kyseliny, ale také mohou být přidávány ve formě neutralizované soli. Je-li kompozice ve formě soli, pak jsou preferované soli sodné, draselné, lithné nebo alkanoamonné. Polykarboxylátové aktivací přísady představují nejrůznější kategorie použitelných materiálů. Jednu tuto důležitou kategorii polykarboxylátových aktivacích přísad představují etherpolykarboxyláty, včetně oxydijantarů, jak je popsáno v U.S. Patent 3.128.287 a v U.S. Patent 3.635.830. Viz také "TMS/TDS" aktivací přísady v U.S. Patent 4.663.071. Vhodné etherpolykarboxyláty také zahrnují cyklické sloučeniny, zvláště alicyklické, jak jsou uvedeny v U.S. Patents 3.923.679, 3.835.163, 4.158.635, 4.120.874 a 4.102.903. Jiné použitelné detergentní aktivací přísady zahrnují etherhydroxypolykarboxyláty, kopolymery maleinanhidridu s ethylen- nebo vinylmethyletherem, nebo kyselinu akrylovou, 1,3,5-trihydroxybenzen-2,4,6-trisulfonovou kyselinu a karboxymethyloxyjantarovou kyselinu, různé alkalické, amonné a substituované amonné soli kyselin polyoctových, jako jsou kyselina ethylendiamintetraoctová a kyselina nitrilotrioctová, jakož i polykarboxyláty, jako je kyselina mellithová, jantarová, oxydijantarová, polymaleinová a jejich rozpustné soli.

Citratové aktivací přísady tj. kyselina citronová a její rozpustné soli (zvláště sodná sůl), jsou polykarboxylátové aktivací přísady zvláštní důležitosti pro namáhané kapalné detergentní formulace, vzhledem k možnosti jejich získávání z obnovitelných zdrojů a jejich biodegradability. Citráty mohou být také používány jako granulované kompozice, zvláště v kombinaci se zeolity a/nebo vrstevnatými silikátovými aktivacními přísadami. Oxydijantarany jsou též zvláště použitelné v takových kompozicích a kombinacích.

Dále jsou vhodné pro kompozice dle předloženého vynálezu, 3,3-dikarboxy-4-oxa-1,6-hexandiany a příbuzné sloučeniny, uváděné v U.S. Patent 4.566.984. Použitelné aktivací přísady, odvozené od kyseliny jantarové zahrnují alkyl a alkenyljantarové kyseliny C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> a jejich soli. Zvláště preferovaná sloučenina tohoto typu je kyselina dodecenylijantarová. Specifické příklady janta-



ranových aktivačních přísad zahrnují lauryljantaran, myristyljantaran, palmityljantaran, 2-dodecenylijantaran (preferovaný), 2-pentadecenylijantaran a pod. Lauryljantarany jsou preferované aktivační přísady této skupiny, jak je popsáno v EP 0.200.263. Jiné vhodné polykarboxyláty jsou uváděny v U.S.Patent 4.144.226 a v U.S.Patent 3.308.067. Viz též U.S.Pat.3.723.322.

Mastné kyseliny, tj. monokarboxylové kyseliny  $C_{12}-C_{18}$ , mohou být rovněž zamíchány do kompozic buď samotné nebo v kombinaci s dříve uvedenými aktivačními přísadami, zvláště s citráty nebo s jantaranovými aktivačními přísadami, za účelem zvýšení aktivity těchto přísad. Takové užití mastných kyselin bude mít za následek ubývání pěnivosti, které by mělo být zahrnuto původcem formulace do úvahy.

V situacích, kde mohou být aktivační přísady na bázi fosforu použity, a zvláště ve směsích ve formě tyčinek, užívaných při ručním praní, lze použít různé alkalické fosfiáty, jako jsou dobře známé tripolyfosfiáty sodné, pyrofosfiáty sodné a orthofosfiáty sodné. Fosfonátové aktivační přísady jako jsou ethan-1-hydroxy-1,1-difosfonáty a jiné známé fosfonáty (viz např. U.S.Patents 3.159.581, 3.213.030, 3.422.021, 3.400.148 a 3.422.137), lze též použít.

#### Chelatační činidla

Kompozice detergentů, zde užívaných, mohou také volitelně obsahovat jedno nebo více Fe- a/nebo Mn- chelatačních činidel. Taková chelatační činidla mohou být volena ze skupiny aminokarboxylátů, aminofosfonátů, polyfunkčně substituovaných aromatických chelatačních činidel a z jejich směsí, všechny budou dále definovány. Aniž jsme měli v úmyslu vázat se teorií, věříme, že užitek z těchto materiálů je způsoben z části jejich vyjimečnou schopností odstraňovat ionty železa nebo manganu z pracích roztoků, vytvořením rozpustných chelátů.

Aminokarboxyláty, použitelné jako volitelná chelatační činidla zahrnují ethylendiamintetraacetáty, N-hydroxyethylethylendiamintriacetáty, nitrilotriacetáty, ethylendiamintetrapropionáty, triethyltetraaminhexaacetáty, diethyltriaminpentaacetáty a ethanoldiglyciny, alkalické, amonné a substituované amonné



soli těchto derivátů a jejich směsí.

Aminofosfonáty jsou též vhodné pro užití jako chelatační činidla v kompozicích dle tohoto vynálezu, kdy v kompozicích detergentů je přípustný alespoň nízký obsah celkového fosforu, zahrnující ethylendiamintetrakis(methylenfosfonáty) jako DEQUEST a kyselinu hydroxyethan-1,1-difosfonovou (HEDP). Dáváme přednost tomu, aby tyto aminofosfonáty neobsahovaly alkylové nebo alkenylové skupiny s více než asi 6 atomy uhlíku.

Polyfunkčně substituovaná aromatičtka chelatační činidla jsou rovněž použitelná v kompozicích dle tohoto vynálezu. Viz U.S. Patent 3.812.044, vydán 21. května 1974, autorů Connor et al. Preferované sloučeniny tohoto typu ve formě kyseliny, jsou dihydroxydisulfobenzeny, jako je 1,2-dihydroxy-3,5-disulfobenzol.

Preferovaná biodegradabilní chelatační činidla pro využití v tomto vynálezu jsou ethylendiamindijantarany ("EDDS"), zvláště [S,S] isomer a/nebo hydroxyethan-1,1-difosfonová (HEDP).

Kompozice, dle tohoto vynálezu, mohou též obsahovat vodorozpustné soli (nebo ve formě kyseliny) methylglycindiocetové kyseliny (MGDA) jako cheláty nebo koaktivační přísady, použitelné např. s nerozpustnými aktivačními přísadami, jako zeolity, vrstevnaté silikáty a pod. Jestliže jsou použity, pak tato chelatační činidla obecně obsahují asi od 0,1 % do asi 15 % hmotn. detergentních kompozic. S vyšší preferencí budou tato chelatační činidla obsahovat v kompozici asi od 0,1 % do asi 3,0 % hmotn.

#### Enzymy

Enzymy mohou být zarazeny do detergentních kompozic dle vynálezu z mnoha důvodů, jako např. za účelem odstranění skvrn na bázi proteinů, uhlovodíků nebo triglyceridů ze substrátů, k prevenci přenosu barviv tkanin při praní, k renovaci tkanin. Vhodné enzymy zahrnují proteazy, amylázy, lipázy, cellulázy, peroxidázy a jejich směsi, jakéhokoliv vhodného původu, jako např. rostlinného, živočišného, bakteriálního, plišňového, kvasinkového. Přednostní výběr je závislý na faktorech, jako je pH-aktivita a/nebo optima stability, termostabilita, stabilita aktivity detergentů, aktivačních přísad a pod. V tomto ohledu jsou preferovány bakteriální a plišňové enzymy, jako jsou bak-



teriální amylázy a proteázy a plišňové celulózy.

"Deterzivní enzymy" zde používané, znamenají jakékoli enzymy, které mají účinky čisticí, skvrny odstraňující nebo jiné blahodárné vlivy v detergentních kompozicích pro praní, čištění tvrdých povrchů nebo pro osobní hygienu. Preferované deterzivní enzymy jsou hydrolázy, tj. proteázy, amylázy a lipázy.

Preferované enzymy pro účely praní zahrnují, ale není to nijak omezující, proteázy, celulózy, lipázy a peroxidázy. Pro automatické myčky nádobí jsou vysoce preferované amylázy a/nebo proteázy. Jsou to jednak běžně komerčně dostupné typy a jednak mají zlepšené vlastnosti. V důsledku jejich úspěšného zlepšení jsou sice více kompatibilní s bělicími složkami, zůstala jim však ještě částečná náchylnost k bělicí deaktivaci.

Enzymy se normálně přidávají do detergentních kompozic v takové úrovni, která zajistí "množství pro účinné čištění". Termín "množství pro účinné čištění" se vztahuje na každé množství, které zajistí schopné čištění, odstraňování skvrn, odstraňování spiny, bílení, deodorizaci nebo zlepšení svěžesti substrátů, jako jsou tkaniny, nádobí a pod. V praxi při běžných komerčních postupech, jsou typická množství asi do 5 mg, typičtěji od 0,01 mg do 3 mg aktivního enzymu na gram detergentní kompozice.

Jinak řečeno, takové kompozice budou typicky obsahovat od 0,001 % do 5 % , přednostně 0,01 % až 1 % hmotn. na hmotnost komerčního enzymatického přípravku. Proteázové enzymy jsou obvykle v komerčních přípravcích přítomny v takové úrovni, aby zajistily od 0,005 do 0,1 Ansonových jednotek (AU) aktivity na gram kompozice.

Vhodné příklady proteáz jsou subtilisiny, které se získávají z kmenů *B.subtilis* a *B.licheniformis*. Jedna vhodná proteáza, získaná z kmene *Bacillus*, má maximum aktivity v rozmezí pH 8-12, je vyvinutá a prodávána jako ESPERASE<sup>®</sup> firmou Novo Industries A/S , Denmark, dále jen "Novo". Přípravy těchto enzymů a enzymů analogických jsou popsány v GB 1.243.784, pro Novo.

Jiné vhodné proteázy jsou ALCALASE<sup>®</sup> a SAVINASE<sup>®</sup> od firmy Novo a MAXATASE<sup>®</sup> od firmy International Bio-Synthetics, Inc., Holandsko, jakož i Protease A, uváděná v EP 130.756 a Protease B, uváděná v EP 303.761 a v EP 130.756. Viz též proteáza vysokého pH od *Bacillus* sp. NCIMB 40338, popsaná v WO 9318140 A pro Novo. Enzy-



matické detergenty obsahující proteázu, jeden nebo více jiných enzymů a reverzibilní inhibitor proteázy, jsou uváděny v WO 9203529 A pro Novo. Jiné preferované proteázy jsou popsány v WO 9510591 A pro Procter & Gamble. Jestliže se to požaduje, pak je k dispozici proteáza s sníženou adsorpcí a se zvýšenou hydrolyzou, jak je uvedeno v WO 9507791 pro Procter & Gamble. Rekombinant proteázy tripsinového typu pro detergenty, které jsou vhodné pro tento vynález, je popisován ve WO 9425583 pro Novo. Podrobněji je popisována zvláště preferovaná proteáza, zmiňovaná jako "Protease D" v patentových přihláškách autorů A.Baek et al, s názvem "Protease-Containing Cleaning Composition", pod číslem US Serial No.08/322.676, a autorů C.Ghosh, et al, s názvem "Bleaching Compositions Comprising Protease Enzymes", pod číslem US Serial No.08/322.677, obě přihlášky byly vydány 13.října 1994.

Amylázy, vhodné pro tento vynález, zahrnují např.  $\alpha$ -amylázy, popisované v GB 1.296.839 pro Novo, RAPIDASE<sup>®</sup>, International Bio-Synthetics, Inc. a TERMAMYL<sup>®</sup>, Novo. Zvláště vhodný je FUNGAMYL<sup>®</sup> od Novo. Technické postupy pro zlepšení stability enzymů, tj. oxidační stability, jsou známy. Viz např. J.Biological Chem., Vol. 260. No. 11, červen 1985, str.6518 - 6521. Určité preferované úpravy uvedených kompozic mohou používat amy lázy se zlepšenou stabilitou v takových detergitech, jako jsou typy pro automatické myčky nádobí, zvláště ty, které mají zlepšenou oxidační stabilitu, jak bylo změřeno vzhledem k referenčnímu přípravku TERMAMYL<sup>®</sup> při komerčním použití v roce 1993.

Tyto preferované amy lázy, dle vynálezu, jsou charakterizovány "zvýšenou stabilitou", vyznačující se, minimálně, měřitelným zlepšením v jednom nebo ve více parametrech, jako je oxidační stabilita, tj. vzhledem ke směsi peroxid vodíku/tetraacetyl-ethylendiamin v pufovaném roztoku při pH 9-10. Dale tepelná stabilita, tj. za obvyklé teploty prání, která je kolem 60 °C, alkalická stabilita, tj. při pH od asi 8 do asi 11, měřeno vzhledem ke shora zmíněné referenční amy láze. Stabilita se může měřit některou technickou zkouškou, v tomto oboru používanou. Viz např. odkazy, uvedené ve WO 9402597. Amy lázy se zlepšenou stabilitou lze získat u firem Novo a Genencor International. Jedna třída zde vysoce preferovaných amy láz má čas-



tost, získanou od jedné nebo více amyláz *Bacillus*, užitím polohově směřované mutagenese, zvláště od *Bacillus*  $\alpha$ -amylazy, bez ohledu na to, zda jeden, dva nebo mnohonásobné kmeny jsou bezprostředními prekurzory. Amylázy se zlepšenou oxidační stabilitou vzhledem ke shora zmíněné referenční amyláze, jsou zde preferovány, zvláště při užití v bělicích detergentních kompozicích, více preferovány jsou v kompozicích kyslíkového bělení, na rozdíl od kompozic chlorového bělení. Takovými preferovanými amylázami jsou a) amylázy podle dříve zmíněného patentu WO 9402597, Novo, 3. března 1994, jak je dále ilustrováno mutantem, ve kterém byla provedena substituce, užitím alaninu nebo threoninu, přednostně threoninu, methioninovým zbytkem v poloze 197 *B. licheniformis*  $\alpha$ -amylazy, známe jako TERMAMYL<sup>®</sup>, nebo homologická polohová varianta podobné materské amylázy, jako je *B. amyloliquefaciens*, *B. subtilis* nebo *B. stearothermophilus*, b) amylázy se zlepšenou stabilitou, popsané firmou Genecor International v práci nazvané " $\alpha$ -Amylázy odolné oxidaci", prezentované C. Mitchinsonem na 207. setkání Americké národní chemické společnosti, ve dnech 13.-17. března 1994. Uvádí se tam, že bělicí prostředky v detergentech pro automatické myčky nádobí inaktivují  $\alpha$ -amylázy, ale že zlepšení oxidační stability amyláz dosáhla firma Genecor užitím *B. licheniformis* NCIB8061. Methionin (Met) byl identifikován jako nejpravděpodobnější zbytek k modifikaci. Met byl substituován vždy v jedné z poloh 8, 15, 197, 256, 304, 366 a 438, vedoucí ke specifickým mutantům, zvláště důležité jsou M197L a M197T, výslovně nejstabilnější variantou je varianta M197T. Stabilita byla měřena u CASCADE<sup>®</sup> a SUNLIGHT<sup>®</sup>, c) zvláště preferovanými amylázami jsou varianty amyláz s dodatečnou modifikací bezprostředního materského enzymu, jak je popsáno ve WO 9510603 A a jsou dostupné u zástupce firmy Novo, jako DURAMYL<sup>®</sup>. Jiné zvláště preferované amylázy se zlepšenou oxidační stabilitou jsou uváděny ve WO 9418314 pro Genecor International a ve WO 9402597 pro Novo.

Mohou být použity jakékoli další amylázy se zlepšenou oxidační stabilitou, např. deriváty, získané polohově směřovanou mutagenesí známých chimerických, hybridních nebo jednoduchých materských mutantních forem dostupných amyláz. Jsou dostupné i jiné preferované modifikace enzymů. Viz WO 9509909 pro Novo.

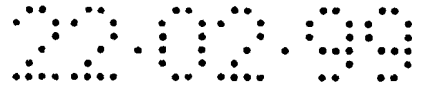
2009

Další enzymy typu amyláz jsou popisovány ve WO 95/26397 a v současně projednávané přihlášce firmy Novo Nordisk PCT/DK96/00056. Specifické enzymy typu amyláz pro použití v detergentních kompozicích, podle předloženého vynálezu, zahrnují  $\alpha$ -amylázy, charakterizované specifickou aktivitou alespoň o 25 % vyšší, než je specifická aktivita Termamylu<sup>®</sup> v teplotním rozmezí od 25 °C do 55 °C a při hodnotě pH v rozmezí 8 až 10, měřeno stanovením aktivity  $\alpha$ -amylázy Phadebas<sup>®</sup>. (Takové měření aktivity  $\alpha$ -amylázy Phadebas<sup>®</sup> je popsáno na str.9-10, ve WO 95/26397.)

Těž je zde možno uvést  $\alpha$ -amylázy, které jsou alespoň z 80 % homologické se sekvencemi aminokyselin, uvedené v seznamu SEQ ID v odkazech. Tyto enzymy se přednostně přidávají do pracích detergentních kompozic v množství od 0,00018 % do 0,060 % hmotn. čistého enzymu na celkovou hmotnost kompozice, s vyšší preferencí od 0,00024 % do 0,048 % čistého enzymu hmotn. na celkovou hmotnost kompozice.

Cellulázy, zde použitelné, zahrnují jak bakteriální tak plísňové typy, přednostně s optimem pH mezi 5 a 9,5. U.S.Patent 4.435.307, Barbesgaard et al, 6.března 1984, uvádí vhodné plísňové cellulázy z kmenů *Humicola insolens* nebo *Humicola DSM1800* nebo cellulázu 212, produkující plíseň náležející genu *Aeromonas* a cellulázu extrahovanou z hepatopankreatu mořských mekkýšů, *Dolabella Auricula Solander*. Vhodné cellulázy jsou také uváděny v GB-A-2.075.028, GB-A-2.095.275 a DE-OS-2.247.832. Zvláště použitelné jsou CAREZYMER<sup>®</sup> a CELLUZYMER<sup>®</sup> (Novo). Viz též WO 9117243 pro Novo.

Vhodné enzymy typu lipáz, pro použití v detergitech, zahrnují enzymy, produkované mikroorganismy skupiny *Pseudomonas*, jako jsou *Pseudomonas stutzeri* ATCC 19.154, jak je uvedeno v GB 1.372.034. Viz také lipázy v japonské patentové přihlášce 53.20487, otevřená 24.unora 1978. Tato lipáza je dostupná u Amano Pharmaceutical Co. Ltd., Nagoya, Japan, pod obchodním názvem Lipase P "Amano", nebo "Amano-P". Jiné vhodné komerčně dostupné lipázy jsou: Amano-CES, lipázy ex *Chromobacter viskosum*, tj. *Chromobacter viskosum* var. *lipolyticum* NRRLB 3673 od



Toyo Jozo Co., Tagata, Japan, lipazy Chromobacter viskosum od U.S. Biochemical Corp., U.S.A. a Disoynt Co., The Netherlands, a lipazy ex Pseudomonas gladioli. Enzym LIPOLASER<sup>®</sup>, odvozeny od Humicola lanuginosa a komerčně dostupný u Novo, viz také EP 341.947, je, dle tohoto vynalezu, preferovanou lipázou.

Varianty lipáz a amyláz, stabilizované proti enzymu peroxidázy, jsou popsány ve WO 9414951 A pro Novo. Viz také WO 9205249 a RD 94359044. Přes velký počet publikací o enzymech lipáz, pouze lipaza, odvozená od Humicola lanuginosa a produkovaná v Aspergillus oryzae jako hostiteli, našla dosud rozšířenou aplikaci jako aditivum pro textilní prací prostředky. Je dostupná u Novo Nordisk pod obchodním názvem Lipolase<sup>™</sup>, jak bylo výše uvedeno. Aby se proces odstraňování skvrn Lipolase optimalizoval, firma Novo Nordisk připravila velký počet variant. Jak je popsáno ve WO 92/05249, varianta D96L přírodní lipázy Humicola lanuginosa zlepšuje účinnost odstranění skvrn od vepřového sádla o faktor 4,4 ve srovnání s divokým typem lipázy (srovnávání enzymů provedeno v množství od 0,075 do 2,5 mg proteinu na litr). Výsledek výzkumu No. 35944, publikovaný 10. března 1994 firmou Novo Nordisk, odhalil, že varianta lipázy (D96L) může být přidána v množství, odpovídající 0,001-100 mg (5-500.000 LU/litr) varianty lipázy na litr prací roztoku. Enzymy kulinární, vhodné pro tento vynález jsou popsány ve WO 8809367 A pro Genecor.

Enzymy peroxidázy se mohou používat v kombinaci se zdrojem kyslíku, tj. perkarbonáty, perboritany, peroxid vodíku atd., k "bělení v roztoku" nebo k prevenci přenosu barviv nebo pigmentů ze substrátu během praní na jiné přítomné substráty v prací roztoku. Známé peroxidázy zahrnují peroxidázu z křenu, ligninázu, a haloperoxidázu, jako je chloro- nebo bromo-peroxidáza. Detergentní kompozice, obsahující peroxidázu jsou uvedeny ve WO 89099813 A, 19. října 1989 pro Novo a WO 8909813 A pro Novo.

Řada enzymatických materiálů a způsoby jejich zpracování do syntetických detergentních kompozic jsou též obsahem WO 9307263 A a WO 9307260 A pro Genecor International, WO 8908694 A pro Novo a U.S. 3.553.139, 5. ledna 1971 pro McCarty et al. Enzymy jsou dále uvedeny v U.S. 4.101.457, Place et al, 18. července



1978 a v U.S. 4.507.219, Hughes, 26.března 1985. Enzymatické materiály, použité pro kapalně detergentní formulace, a jejich zpracování do takových formulací, jsou obsahem patentu U.S. 4.261.868, Hora et al, 14.dubna 1981. Enzymy pro použití v detergitech mohou být stabilizovány různými technikami. Stabilizační techniky enzymů i s příklady jsou obsaženy v patentech U.S. 3.600.319, 17.srpna 1971, Gedge et al, EP 199.405 a EP 200.586, 29.října 1986, Venegas. Stabilizační systémy enzymů jsou též popisovány např. v U.S. 3.519.570. Použitelný *Bacillus* sp.AC13, poskytující proteazy, xyilanázy a cellulázy, je popsán ve WO 9401532 A pro Novo.

#### Polymerní disperzní činidla

Polymerní disperzní činidla se mohou, v kompozicích dle vynálezu, používat v množství od 0,5 % do 8 % hmotn., zvláště v přítomnosti zeolitu a/nebo vrstevnatých silikátových aktivacních přísad. Vhodná polymerní disperzní činidla zahrnují polymerní polykarboxyláty a polyethylenglykoly, ačkoliv lze použít jiná činidla v oboru známa.

Polymerní polykarboxylátové materiály se mohou připravit polymerací nebo kopolymerací vhodných nenasycených monomerů, přednostně ve formě kyselin. Nenasycené monomerní kyseliny, které je možno zpolymerovat za vzniku vhodných polymerních polykarboxylátů, je možno vybrat z kyselin akrylové, maleinové (nebo maleinanhydridu), fumarové, itakonové, akonitové, mesakonové, citrakonové a methylenmaleinové. Přítomnost monomerních segmentů v polymerních karboxylátech, neobsahující žádné karboxylátové radikály, jako je vinylmethylether, styren, ethylen a pod. je vhodná, za předpokladu, že těchto segmentů nebude více než 40 % hmotn. Polymerní karboxylátový materiál může také volitelně obsahovat další monomerní jednotky jako neiontové prostorové jednotky. Takovými jednotkami mohou být např. vinylalkohol nebo vinylacetát.

Zvláště preferované polymerní polykarboxyláty jsou kopolymery, odvozené od monomerů kyseliny akrylové a maleinové. Průměrná molekulová hmotnost takových polymerů ve formě kyselin je přednostně v rozmezí od 2.000 do 10.000, s vyšší předností od 4.000 do 7.000 a s nejvyšší předností od 4.000 do 5.000.



Vodorozpustné soli takových akrylových /maleinových kyselin mohou zahrnovat, např. soli alkalické, amonné a substituované amonné soli. Rozpustné polymery tohoto typu jsou dobře známé materiály. Použití polyakrylátů tohoto typu v detergentních kompozicích bylo již popsáno, např. v U.S. Patent 3.308.067, Diehl, vydany 7.března 1967. Poměr segmentů akrylátových a maleinátových v těchto kopolymerech je obecně v rozmezí od 30:1 do 1:1, s vyšší předností od 10:1 do 2:1. Rozpustné akrylátové/maleinátové kopolymerem tohoto typu jsou známé materiály, které jsou popsány v EP 66915, jakož i v EP 193.360, kde se rovněž popisují takové polymery jako hydroxypropylakryláty. Z těchto kopolymerů na bázi akrylátů a maleinátů jsou preferované vodorozpustné soli kopolymerů kyselin akrylové a maleinové.

Jiné třídy polymerních sloučenin typu polykarboxylových kyselin, vhodné pro použití dle vynálezu, jsou homopolymery typu polykarboxylových kyselin, odvozené od kyseliny akrylové. Průměrná molekulová hmotnost těchto homopolymerů ve formě kyselin je přednostně v rozmezí od 2.000 do 100.000, s vyšší předností od 3.000 do 75.000, s nejvyšší předností od 4.000 do 65.000. Další příklad polymerních polykarboxylových sloučenin, které zde mohou být použity, zahrnuje terpolymery malein/akryl/vinyl alkoholů. Takové materiály jsou rovněž uvedeny v EP 193.360, včetně, např. 45/45/10 terpolymer akryl/malein/vinyl alkoholů. Jiný příklad polymerní polykarboxylové sloučeniny, která může být, dle tohoto vynálezu použita, jsou biodegradabilní kyseliny polyaspartová a polyglutamová.

#### Regulatory pěnivosti

Široká rozmanitost materiálů, použitelných jako regulatory pěnivosti je v odborných kruzích dobře známá. Viz např. Kirk Othmer Encyklopedia of Chemical Technology, třetí vydání, svazek 7, str.430-447 (John Wiley & Sons, Inc., 1979). Jedna kategorie regulátorů pěnivosti, zvláštěho zájmu, zahrnuje monokarboxylové mastné kyseliny a jejich rozpustné soli. Viz U.S. 2.954.347. Monokarboxylové mastné kyseliny a jejich soli, používané jako regulatory pěnivosti, mají typicky hydrokarbylový řetězec o 10 až 24 uhlíkových atomech, přednostně o 12 až 18



uhlíkových atomech. Vhodnými solemi jsou soli alkalické, jako sodné, draselné a lithné, soli amonné a alkanolamonné.

Detergentní kompozice, podle vynálezu, mohou obsahovat regulátory penivosti netenzidového charakteru. Ty zahrnují např.:

vysokomolekulární uhlovodíky jako je parafin, estery mastných kyselin (tj. triglyceridy mastných kyselin), estery mastných kyselin a jednomocných alkoholů, alifatické ketony C<sub>18</sub>-C<sub>40</sub> (tj. stearony), atd. Jiné inhibitory pěny zahrnují N-alkylované aminotriaziny, jako tri- až hexaalkylmelaminy nebo di- až tetraalkyldiaminchlorotriaziny, vytvořené reakcí kyanurchloridu se dvěma nebo třemi moly primárních nebo sekundárních aminů, obsahujících 1 až 24 uhlíkových atomů, propylenoxid a monostearylfosfiáty, jako monostearylalkoholfosfiátové estery a monostearyldi-alkalifosfiáty (tj. K, Na a Li) a fosfiátové estery.

Uhlovodíky, jako parafin a haloparafin, je možno používat v kapalné formě. Také je známo používání voskovitých uhlovodíků, přednostně s bodem tání pod 100 °C. Uhlovodíky představují pro detergentní kompozice preferovanou kategorii regulátorů penivosti. Uhlovodíkové inhibitory pěny jsou popsány, např. v U.S. 4.265.779. Uhlovodíky tak zahrnují alifatické, alicyklické, aromatické a heterocyklické nasycené nebo nenasycené uhlovodíky s 12 až 70 uhlíkovými atomy. Termínem "parafin", používaném v této diskusi o regulátorech penivosti, je myšlená směs skutečných parafinů a cyklických uhlovodíků.

Jinou preferovanou kategorií netenzidových regulátorů penivosti představují silikonové inhibitory. Tato kategorie zahrnuje používání polyorganosiloxanových olejů, jako je polydimethylsiloxan, disperze nebo emulze polyorganosiloxanových olejů nebo pryskyřic a kombinace polyorganosiloxanu s křemennými částicemi, kde polyorganosiloxan je chemicky sorbován nebo nataven na křemenných částicích. Silikonové regulátory penivosti jsou v odborných kruzích dobře známy a jsou uváděny např. v U.S. 4.265.779 a v EP 354016.

Jiné silikonové regulátory penivosti jsou obsaženy v U.S. 3.455.839, který se týká kompozic a procesů pro odpěňování vodných roztoků přidávkem malého množství kapaliny polydimethylsiloxanu.



Směsi silikonu a silanovaného kremeně jsou popsány např. v německé patentové přihlášce DOS 2.124.526. Silikonové odpeňovače a prostředky pro regulaci penění v granulovaných detergentních kompozicích jsou uváděny v U.S. 3.933.672 a v U.S. 4.652.392.

Příkladný silikonový regulátor pěnivosti, pro užití v tomto vynálezu, je činidlo regulující pěnu, použité v účinném množství, složeno v podstatě z:

- a) kapaliny polydimethylsiloxanu, o viskozitě od 20 cs. do 1.500 cs. při 25 °C,
- b) 5 až 50 dílů hmotn. siloxanové pryskyřice, složené z jednotek  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  a jednotek  $\text{SiO}_2$  v poměru od 0,6:1 do 1,2:1, na 100 dílů složky a), a
- c) 1 až 20 dílů hmotn. pevného silikagelu na 100 dílů složky a).

V preferovaném silikonovém regulátoru pěnivosti, zde použitém, je rozpouštědlem pro kontinuální fázi polyethylenglykol nebo kopolymer polyethylen-polypropylen nebo jejich směsi (preferováno), nebo z polypropylenglykolu. Primární silikonový regulátor pěnivosti je větvený/sitovaný a přednostně nelineární.

Silikonový regulátor pěnivosti, zde použitý, obsahuje přednostně polyethylenglykol a kopolymer polyethylenglykol/polypropylenglykol, všechny o průměrné molekulové hmotnosti menší než 1.000, přednostně mezi 100 a 800. Polyethylenglykol a kopolymer polyethylenglykol/polypropylenglykol mají rozpustnost ve vodě při pokojové teplotě větší než 2 hmotn.%, přednostně větší než 5 hmotn.%.

Preferované rozpouštědlo je polyethylenglykol o průměrné molekulové hmotnosti menší než 1.000, s vyšší předností mezi 100 a 800, s nejvyšší předností mezi 200 a 400 a kopolymer polyethylenglykol/polypropylenglykol, přednostně PPG 200/PEG 300. Preferovaný hmotnostní poměr polyethylenglykol:kopolymer polyethylenglykol/polypropylenglykol je mezi 1:1 a 1:10, s nejvyšší předností mezi 1:3 a 1:6.

Preferované silikonové regulátory pěnivosti, zde používané, neobsahují polypropylenglykol výslovně molekulové hmotnosti 4.000. Také přednostně neobsahují blokové kopolymery ethyleno-



xidu a propylenoxidu, jako PLURONIC L101.

Jine regulatory penivosti, zde pouzitelne, obsahuji sekundarni alkoholy (tj.2-alkylaikanol) a smesi takovych alkoholů se silikonovymi oleji, jako jsou silikon, uvedene v U.S. 4.798.679, 4.075.118, a EP 150.872. Sekundarni alkoholy zahrnuji alkylaikoholy C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub> s retězcem C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>. Preferovany alkohol je 2-butyloktanol, je dostupny u firmy Condea pod obchodnim nazvem ISOFOL 12. Smesi sekundarnich alkoholů jsou dostupne pod obchodnim nazvem ISALCHEM 123 u firmy Enichem. Smisené regulatory penivosti typicky obsahuji smesi alkohol + silikon v hmotnostnim pomeru 1:5 až 5:1.

Pro vsechny detergentni kompozice, pouzivané v automatickych prackach plati, ze peny by se nemelo tvorit tolik, aby pretékala z pracky. Regulatory penivosti, jsou-li pouzity, jsou prednostne v pracim roztoku pritomny v "mnozstvi, potlacujicim penu". Tim je mineno to, ze zhotovitel kompozice muze volit mnozstvi tohoto regulatoru tak, aby ucinne reguloval penu s vysledkem dosazeni nizekopenicneho pracniho detergentu pro pouziti v automatickych prackach.

Kompozice, dle vynalezu, obecné obsahuji od 0 % do 5 % regulatoru penivosti. Monokarboxylove kyseliny a jejich soli, pouzite zde jako regulatory penivosti, jsou v detergentni kompozici pritomny v typickém množstvi do 5 % hmotn, prednostne od 0,5 % do 3 %.

Silikonove regulatory penivosti se v detergentnich kompozicich pouzivaji typicky v množstvi do 2 % hmotn., i kdyz je mozne pouzit i vetsi množstvi. Horni limit je prakticky predevsim proto, ze minimalizuje naklady a zvyšuje efektivitu, neboť pro ucinne rizeni penivosti staci nizsi množstvi detergentni kompozice.

Silikonoveho regulatoru penivosti se prednostne pouziva od 0,01 % do 1 %, s vyssi prednosti od 0,25 % do 0,5 %. Tyto hodnoty hmotnostnich procent se tykaji vsech regulatorů na bazi oxidu kremiciteho, které se mohou pouzivat v kombinaci s polyorganosiloxany, jakož i s primesi jakéhokoliv jineho materialu, ktereho lze pouzit.



Regulatory pěnivosti na bázi monostearylfosfátů se obecně používají v množství v rozmezí od 0,1 % do 2 % na hmotnost kompozice. Uhlovodíkové regulatory pěnivosti se typicky používají v množství od 0,01 % do 5,0 %, i když lze též použít vyšší dawkování. Alkoholové regulatory pěnivosti se typicky používají v množství 0,2 % až 3 % na hmotnost hotové kompozice.

#### Polymerní prostředky uvolňující špinu

Polymerní prostředky uvolňující špinu jsou charakterizovány tím, že mají v molekule jak hydrofilní segmenty, které hydrofilizují povrch hydrofobních vláken, např. polyesterových nebo nylonových, tak i hydrofobní segmenty. Ty se ukládají na hydrofobní vlákna a drží se na nich po celou dobu prání a máchání, a tak slouží jako kotva pro hydrofilní segmenty. To umožňuje, aby se skvrny mohly snáze při následné práci proceduře vyčistit.

Polymerní prostředky uvolňující špinu, zde použitelné, zahrnují takové látky, které mají: a) jednu nebo více neionogenních hydrofilních složek, obsahující v podstatě i) polyoxyethylenové segmenty o polymeračním stupni alespon 2, nebo ii) oxypropylenové nebo polyoxypropylenové segmenty o polymeračním stupni od 2 do 10, přičemž zminěný hydrofilní segment nemá žádnou oxypropylenovou jednotku, která by nebyla vázána na sousední skupinu na každém konci etherovým můstkem, nebo iii) směs oxyalkylenových jednotek s oxyethylenem a 1 až 30 oxypropylenovými jednotkami, přičemž zminěná směs obsahuje dostatečný počet oxyethylenových jednotek, aby hydrofilní složka byla natolik hydrofilní a byla schopna zvýšit hydrofilnost povrchů obvyklých polyesterových syntetických vláken natolik, aby se špinu uvolňující prostředky mohly na takovém povrchu usadit. Zminěné hydrofilní segmenty přednostně obsahují alespon 25 % oxyethylenových jednotek a s vyšší preferencí, zvláště pro komponenty s obsahem 20 až 30 oxypropylenových jednotek, alespon 50 % oxyethylenových jednotek, nebo b) jednu nebo více hydrofobních jednotek, obsahujících i)  $C_3$  oxyalkylentereftalátové segmenty, přičemž, jestliže zminěná hydrofobní složka obsahuje také oxyethylentereftalát, pak poměr jednotek oxyethylentereftalátu :  $C_3$  oxyalkylentereftalátů je 2:1 nebo nižší, ii)  $C_4$ - $C_6$  alkylen



nebo oxy C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> alkylenevé segmenty nebo jejich směsi, iii) polyvinylesterové segmenty, přednostně polyvinylacetát, o polymeračním stupni alespoň 2, nebo iv) substituenty C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyletherů nebo C<sub>4</sub> hydroxyalkyletherů nebo jejich směsi, přičemž zmíněné substituenty jsou přítomny ve formě C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyletherových nebo C<sub>4</sub> hydroxyalkyletherových derivátů celulózy, nebo jejich směsi, a tyto deriváty celulózy jsou amfifilní, neboť mají dostatečný počet jednotek C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyletherových a/nebo C<sub>4</sub> hydroxyalkyletherových k tomu, aby se usadily na povrchu vláken obvyklých syntetických polyesterových vláken a udržely na nich potřebný počet hydroxylů, které na povrchu těchto vláken uipěly, a tím zvýšily jejich hydrofilitu. Prostředky uvolňující špínu mohou též zahrnovat i kombinace případů a) a b).

Polyoxyethylenové segmenty ad a) i) mají typicky polymerační stupeň od 200, ačkoliv mohou být použity i segmenty s polymeračním stupněm vyšším, přednostně od 3 do 150, s vyšší předností od 6 do 100. Vhodné oxyalkylen hydrofobní segmenty C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> zahrnují, není to však nijak omezeno, koncové struktury polymerních prostředků uvolňujících špínu, jako je  $\text{MO}_3\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  kde M je sodík a n je celé číslo od 4 do 6, jak je uvedeno v U.S. 4.721.580.

Polymerní prostředky uvolňující špínu, použitelné v tomto vynálezu, zahrnují také deriváty celulózy, jako jsou polymery hydroxyethercelulózy, blokové kopolymery ethylentereftalátu nebo propylentereftalátu, s tereftaláty polyethylenoxidu nebo polypropylenoxidu a pod.

Takové prostředky jsou komerčně dostupné a zahrnují hydroxyethery celulózy, jako je METHOCEL (Dow) a karboxyalkylcelulóza, jako je Metolose (Shin Etsu). Celulózové prostředky uvolňující špínu, zde použitelné, také zahrnují C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl a C<sub>4</sub> hydroxyalkylcelulózy, viz U.S. 4.000.093.

Prostředky uvolňující špínu, charakterizované polyvinylesterovými segmenty, zahrnují roubované kopolymery polyvinylesteru, tj. C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> vinylestery, přednostně polyvinylacetát, roubovaný na hlavní řetězec polyalkylenoxidu, jako jsou hlavní řetězce noxidové (viz EP 0 219 048). Tento druh komerčně dostupných prostředků, uvolňujících špínu, zahrnují materiál typu SOKALAN,



tj. SOKALAN HP-22, od firmy BASF (West Germany).

Jedním typem preferovaného prostředku uvolňující, špinu je kopolymer s nahodilými bloky ethylentereftalátu a polyethylenoxid (PEO) tereftalátu. Molekulová hmotnost tohoto prostředku je v rozmezí od 25.000 do 55.000. Viz U.S. 3.959.230 a U.S. 3.893.929.

Jiný preferovaný polymerní prostředek uvolňující špinu, je polyester s opakujícími se jednotkami ethylentereftalátu, které obsahují 10-15 % hmotn. ethylentereftalátových jednotek a 90-80 % jednotek polyoxyethylentereftalátu, odvozeného od polyoxyethylenglykolu, o průměrné molekulové hmotnosti 300-5.000. Příklady takového polymeru jsou komerčně dostupné materiály ZELKON 5126 (Dupont) a MILEASE T (ICI). Viz také U.S. 4.702.857.

Dalším preferovaným polymerním prostředkem, uvolňujícím špinu, je sulfonovaný produkt oligomeru, v podstatě lineárního esteru, který obsahuje oligomerní esterový hlavní řetězec s opakujícími se jednotkami tereftaloyl a oxyalkylenoxy a koncové skupiny, kovalentně vazané k hlavnímu řetězci. Tyto špinu uvolňující prostředky jsou popsány v U.S. 4.986.451. Další takovéto prostředky zahrnují polyestery tereftalátové, viz U.S. 4.711.730, anionaktivní oligomerní estery s koncovými strukturami, viz U.S. 4.721.580 a oligomerní blokové polyestery, viz U.S. 4.702.857.

Další preferovaný prostředek uvolňující špinu, je oligomer s opakujícími se tereftaloylovými jednotkami, sulfotereftaloylovými jednotkami, oxyethylenoxy a oxy-1,2-propylenovými jednotkami. Opakující se jednotky tvoří hlavní řetězec oligomeru a jsou přednostně ukončeny modifikovanými isethionátovými koncovými strukturami. Zvláště preferovaný špinu uvolňující prostředek tohoto typu má jednu sulfoisofthaloylovou jednotku, 5 tereftaloylových jednotek, jednotky oxyethylenoxy a oxy-1,2-propylenoxy v poměru od 1,7 do 1,8, a dvě koncové jednotky 2-(2-hydroxyethoxy)-ethansulfonátu sodného. Zmíněný špinu uvolňující prostředek obsahuje od 0,5 % do 20 % hmotn. oligomeru stabilizátoru, omezujícího krystalizaci, přednostně vybraný ze sloučenin jako jsou xylensulfonáty, kumensulfonáty,

toluensulfonáty a jejich směsi.

Preferované polymerní prostředky, uvolňující špinu, také zahrnují prostředky, uváděné v U.S. 4.877.896, jsou to anionaktivní, zvláště sulfoaroylovou skupinou ukončené tereftalátové estery. Jsou-li použity, pak se tyto prostředky obecně dávají do uváděných kompozic v množství od 0,01 % do 10,0 % hmotn., typicky od 0,1 % do 5 % , přednostně od 0,2 % do 3,0 %.

Přísady k odstraňování zemité špiny /antiredepoziční přísady

Granulované detergentní kompozice, které obsahují tyto sloučeniny, jsou typicky složeny z 0,01 % až 10,0 % hmotn. aminoethoxylátů, kapalně detergentní kompozice je obsahují typicky 0,01 % až 5 % hmotn.

Nejvíce preferovaná přísada k odstraňování zemité špiny a anti-redepoziční přísada je ethoxylovaný tetraethylenpentamin. Příkladné ethoxylované aminy jsou dále popsány v U.S. 4.597.898. Jiné skupiny preferovaných odstraňovačů zemité špiny - antiredepozičních přísad jsou kationaktivní sloučeniny, uvedené v EP 111.965. Další přísady tohoto typu, které mohou být použity, zahrnují polymery ethoxylovaných aminů, uváděné v EP 111.984, polymery s oběma ionty v EP 112.592, aminooxidy v U.S. 4.548.744 a materiály na bázi karboxymethylcelulózy (CMC). Tyto materiály jsou v oboru dobře známé.

Přísady inhibující přenos barviv

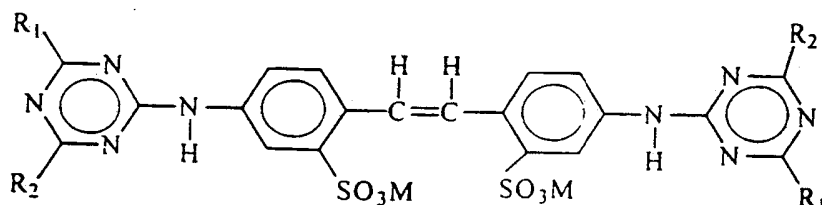
Obecně takové přísady k inhibici přenosu barviv zahrnují polymery jako polyvinylpyrrolidon, polyamin N-oxid, kopolymery N-vinylpyrrolidonu a N-vinylimidazolu, italcyanin manganu, peroxidazy a jejich směsi. Jsou-li použity, pak takové kompozice obsahují typicky od 0,01 % do 10 % hmotn. těchto přísad, přednostně od 0,01 % do 5 % a s vyšší předností od 0,05 % do 2 %.

Zjasňovací prostředky

Detergentní kompozice, dle vynálezu, mohou také volitelně obsahovat od 0,005 % do 5 % hmotn. určitých typů hydrofilních optických zjasňovacích prostředků, které rovněž působí jako inhibitory přenosu barviv. Jsou-li použity, pak kompozice, dle vynálezu, budou přednostně obsahovat od 0,01 % do 1,2 % hmotn.

takových optických zjasňovacích prostředků.

Hydrofilní optické zjasňovací prostředky, podle předloženého vynálezu, jsou látky strukturního vzorce:



kde  $R_1$  je volen z ze skupin anilino, N-2-bis-hydroxyethyl a NH-2-hydroxyethyl,  $R_2$  je vybrán ze skupin N-2-bis-hydroxyethyl, N-2-hydroxyethyl-N-methylamino, morfolino, chloro, a amino. M je kation, vytvářející sůl, jako sodík nebo draslík.

Je-li  $R_1$  ve výše uvedeném vzorci anilino,  $R_2$  je N-2-bis-hydroxyethyl a M je kation, jako je sodík, pak optická zjasňovací látka je 4,4'-[(4-anilino-6-(N-2-bis-hydroxyethyl)-s-triazin-2-yl)amino]-2,2'-stilbendisulfonová kyselina nebo dvojsodná sůl. Tyto zvláštní zjasňovací látky jsou komerčně dostupné pod obchodním názvem Tinopal-UNPA-GX od firmy Ciba-Geigy Corporation.

Jestliže  $R_1$  ve výše uvedeném vzorci je anilino,  $R_2$  je N-2-hydroxyethyl-N-2-methylamino a M je sodíkový kation, zjasňovací prostředek je pak 4,4'-bis[(4-anilino-6-(N-2-hydroxyethyl-N-methylamino)-s-triazin-2-yl)amino]2,2'-stilbendisulfonová kyselina, dvojsodná sůl. Tento zvláštní typ zjasňovacího prostředku je komerčně dostupný pod obchodním názvem Tinopal 5BM-GX od firmy Ciba-Geigy Corporation.

Jestliže je ve zmíněném vzorci  $R_1$  anilino,  $R_2$  morfolino a M je sodíkový kation, pak zjasňovací látka je 4,4'-bis[(4-anilino-6-morfolino-s-triazin-2-yl)amino]2,2'-stilbendisulfonová kyselina, sodná sůl. Tento zvláštní typ zjasňovací látky je komerčně dostupný pod obchodním názvem Tinopal AMS-GX od firmy Ciba Geigy Corporation.

Konvenční optické zjasňovací prostředky nebo bělicí přísady, známe v oboru, se mohou dávkovat do detergentní kompozice, dle vynálezu, v množství od 0,005 % do 5 %, přednostně od 0,01 % do 1,2 % a s nejvyšší předností od 0,05 % do 1,2 % hmotn. Komerční



optické zjasňovací prostředky, které mohou být použity, lze zařadit do podskupin, které zahrnují, ale není to nezbytně omezující, deriváty stilbenu, pyrazolinu, kumarinu, karboxylové kyseliny, methincyaninů, dibenzothiofen-5,5-dioxidu, azolů, 5- a 6-ti členných heterocyklů a jiných různorodých látek. Příklady takových zjasňovacích prostředků jsou obsahem práce M.Zahradníka "The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents", vydáno u John Wiley & Sons, New York (1982). Další optické zjasňovací prostředky, které mohou být použity, jsou naftalimid, benzoxazol, benzofuran, benzimidazol a jakékoli jejich směsi.

#### Změkčovací tkanin

Různé změkčovací prostředky, používané při praní tkanin, zvláště jemně rozemleté smektické jíly, uvedené v patentu U.S. 4.062.647, jakož i další jílovité změkčovače, známé v oboru, mohou být, volitelně, použity v uváděných kompozicích v množství od 0,5 % do 10 %, přednostně od 0,5 % do 2 % hmotn. Změkčovače tkanin tak působí prospěšně během jejich čištění. Jílovité změkčovače mohou být použity v kombinaci s aminy a kationaktivními změkčovači, popsanými, např. v U.S. 4.375.416 a U.S. 4.291.071.

#### Ostatní přísady

Široký výběr dalších funkčních přísad, použitelných v detergentních kompozicích, může být obsažen i v kompozicích dle tohoto vynálezu. Takové látky zahrnují ostatní aktivní přísady, nosiče, hydrotropy, zpracovatelská aditiva, barviva nebo pigmenty, rozpouštědla pro kapaliné směsi, pevná plniva pro tyčinkovité kompozice. Detergentní kompozice, dle tohoto vynálezu, budou přednostně formulovány tak, aby při jejich užití během vodných čistících procesů, měl prací roztok hodnotu pH mezi 6,5 a 11, přednostně mezi 7,5 a 10,5. Techniky pro regulování pH spočívají v užití pufrů, zásad, kyselin atd. a jsou velmi dobře v oboru známy.



#### Jiné volitelné přísady

Jiné volitelné přísady, vhodné pro užití v kompozicích dle vynálezu, představují barvy a plnicí přísady, jako jsou soli, přednostně je to siran sodný.

#### Formy kompozic

Detergentní kompozice, dle vynálezu, se mohou připravovat v jakékoli požadované formě, jako jsou prášek, granule, pasty, kapaliny a gely.

#### Gelové kompozice

Detergentní kompozice, dle předloženého vynálezu, se mohou vyskytovat také ve formě gelů. Takové kompozice se typicky připravují s polyakeny/polyetherem o molekulové hmotnosti od 750.000 do 4.000.000.

#### Kompozice v pevné formě

Detergentní kompozice, dle vynálezu, mohou mít také formu pevnou, jako jsou prášky a granuláty.

Střední velikost částic složek v granulovaných kompozicích, by měla být přednostně taková, aby ne více než 5 % částic mělo větší průměr než 1,4 mm a ne více než 5 % částic mělo menší průměr než 0,15 mm.

Údaj "střední velikost částic" jak je zde definováno, se stanovuje prosevaním vzorku kompozice do řady frakcí (typicky do 5 frakcí) na řadě Tylerových sít. Hmotnostní frakce, takto získané, se zanesou do grafu proti velikosti oka jednotlivých sít. Střední velikost částice je taková velikost oka, kterým by prošlo 50 % hmotn. vzorku.

Sypná hmotnost granulovaných detergentních kompozic, ve shodě s předloženým vynálezem, je zvláště užitečná u koncentrovaných granulovaných detergentních kompozic, které se vyznačují relativně vysokou hustotou, ve srovnání s konvenčními pracími detergentními kompozicemi. Takové kompozice o vysoké hustotě mají sypnou hmotnost alespoň 400 g/l, s vyšší preferencí od 650 g/l do 1200 g/l, s nejvyšší preferencí od 800 g/l do 1000 g/l.

## Způsoby výroby granulovaných kompozic

Obecně se mohou granulované detergentní kompozice, ve shodě s předloženým vynálezem, vyrábět různými způsoby, včetně suchého mísení, sušení rozprašováním, aglomerace a granulace.

Tento vynález je dále objasněn následujícími nelimitujícími příklady, ve kterých jsou uváděny všechny procentuální údaje na bázi hmotnosti, pokud není stanoveno jinak.

V detergentních kompozicích, podle vynálezu, použité zkratky složek, mají následující význam:

XYAS	:	alkylsulfát sodný $C_{1x} - C_{1y}$
XYEZ	:	převažně lineární primární alkohol $C_{1x} - C_{1y}$ , kondenzovaný průměrně se Z moly ethylenoxidu
XYEZS	:	alkylsulfát sodný $C_{1x} - C_{1y}$ , kondenzovaný průměrně se Z moly ethylenoxidu na mol
TFAA	:	alkyl N-methylglukamid $C_{16} - C_{18}$
CEQ	:	$R_1COOCH_2CH_2.N+(CH_3)_3$ kde $R_1 = C_{11} - C_{13}$
QAS	:	$R_2.N+(CH_3)_2(C_2H_4OH)$ kde $R_2 = C_{12} - C_{14}$
LAS	:	lineární $C_{12}$ alkylbenzensulfonat sodný
TAS	:	alkoholsulfát sodný (mastný alkohol odvozený od hovězího loje)
Mýdlo	:	lineární alkylkarboxylát sodný, odvozený od směsi hov.loje a kokosového oleje v poměru 80/20
STPP	:	bezvodý tripolyfosfát sodný
Zeolit A	:	hydrát aluminosilikátu sodného vzorce $Na_{12}(AlO_2SiO_2).27H_2O$ ma primární velikost částic v rozmezí od 0,1 do 10 mikrometrů
NaSKS-6	:	krystalický vrstevnatý silikát vzorce $\delta-Na_2Si_2O_5$
Uhlícitan	:	bezvodý uhličitan sodný o velikosti částic mezi 200 $\mu m$ a 900 $\mu m$
Silikát	:	amorfní silikát sodný ( $SiO_2 : Na_2O$ , poměr 2,0)

Síran	:	bezvodý síran sodný
Citrát	:	dihydrát citrátu trojsodného aktivity 86,4 % o distribuci velikosti částic mezi 425 μm a 850 μm
MA/AA	:	kopolymer kyselin maleinové/akrylové 1:4, průměrná molekulová hmotnost kolem 70.000
CMC	:	sodná sůl karboxymethylcelulózy
Savinase	:	proteolytický enzym aktivity 4KNPU/g
Carezym	:	cellulytický enzym aktivity 1000 CEVU/g
Termamyl	:	amylolytický enzym aktivity 60KNU/g
Lipolase	:	lipolytický enzym aktivity 100kLU/g
vše prodávané firmou NOVO Industries A/S o aktivitách, zmíněných výše, pokud neuvedeno jinak		
PB4	:	perboritan sodný tetrahydrát vzorce $\text{NaBO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$
PB1	:	bezvodý perboritan sodný bleach vzorce $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$
Perkarbonát	:	perkarbonát sodný, sumárního vzorce $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$
TAED	:	tetraacetylethylendiamin
NACA-OBS	:	(6-nonanamidokaproyl)oxybenzensulfonát
NOBS	:	nonanoyloxybenzensulfonát ve formě sodné soli
DTPMP	:	diethylentriaminpenta(methylenfosfonát), prodávány firmou Monsanto pod obchodním názvem Dequest 2060
Fotoaktivovaný	:	sulfonovaný italcyanin zinku, zapouzd- řený do dextrinového rozpustného polymeru
Zjasnovač 1	:	disodium 4,4'-bis(2-sulfostyryl)bifenyl
Zjasnovač 2	:	disodium 4,4'-bis(4-anilino-6-morfolino- 1,3,5-triazin-2-yl)amino)stilben-2,2- -disulfonát
HEDP	:	1,1-hydroxyethandifosfonová kyselina
STS	:	toluensulfonát sodný
SRP	:	estery ukončene sulfobenzoyl skupinou se skupinami oxyethylenoxy a tereftaloyl v hlavním řetězci



Silikonový

odpěnovač : polydimethylsiloxanový regulátor  
pěnivosti s kopolymerem siloxan-  
oxyalkylen jako disperzní činidlo  
s poměrem zmíněného regulátoru pěny  
k disperznímu činidlu 10:1 až 100:1

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Byly připraveny následující vzorky směsi bělicího prekurzoru:

Vzorek	1	2	3	4	5	6	7	8
NACA-OBS	65	65	-	-	65	38	74.5	65
NOBS	-	-	65	-	-	-	-	-
TAED	-	-	-	65	-	27	-	-
LAS	9.8	-	-	9.8	9.8	9.8	10	10
28AS	-	9.8	9.8	-	-	-	-	-
24E3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.5	0.5	0.5
STS	0.96	0.96	0.96	0.96	-	0.9	1.0	1.0
Kys.citron.	11.3	11.3	11.3	11.3	-	11.3	10	10
CMC	6.2	6.2	6.2	6.2	-	6.2	2.0	10
Voda do 100 %								

V každém ze vzorků 1-6 byl bělicí prekurzor (tj. NACA-OBS a/nebo TAED nebo NOBS) předmíchán s CMC a pak byla přidána voda, s (vzorek 2 až 7) nebo bez (vzorek 1) neionogenního tenzidu. Zbývající přísady byly přidávány a míchány v mixeru Loedige FM. Předsměs pak byla dávána do dome-extruderu (Fuji Paudal Model DGL-1) s tryskou o velikosti otvoru 0,8 mm a následně vytlačována za tlaku asi 20 bar. Výsledný extrudát pak byl plněn do sféronizeru s rotujícím diskem (Fuji Paudal QJ-400) kde byl extrudát rozřezán do krátkých délek, čímž se vytvořily v podstatě kulovité částice. Tyto částice byly dále sušeny ve

vibrační sušičce Niro na fluidním loži. Výsledným materiálem byly sypké, volně tekoucí prachové částice o velikosti částic v rozmezí od 0,25 mm do 2,00 mm a hodnota prašnosti dle Heubachova testu byla pod 100 mg/g.

Byl odebrán vzorek směsi č.1 z příkladu 1 a v bubnovém mixeru potažen tenzidem 24E3 a pak dále poprášen 1 dílem Zeolitu v druhém bubnovém mixeru. Výsledné částice zůstávají sypké a volně tekoucí a vykazují zvýšenou odolnost k vytváření prachu, jak bylo dokázáno snížením hodnoty prašnosti dle Heubachova testu z 35 mg/g (nepotažené) na 12 mg/g.

Byl odebrán vzorek směsi č.7 a v bubnovém mixeru potažen 0,4 díly tenzidu 24E3 a pak dále poprášen 1 dílem Zeolitu v druhém bubnovém mixeru. Výsledné částice zůstávají sypké a volně tekoucí a vykazují zvýšenou odolnost k vytváření prachu, jak bylo dokázáno snížením hodnoty prašnosti dle Heubachova testu z 35 mg/g (nepotažené) na 12 mg/g.

Vzorek bělicí směsi č.8 byl připraven tak, že byl nejprve předmíchán bělicí prekurzor s CMC a pak přidáno 20 dílů vody. Tato směs byla míchána 5 minut v mixeru Loedige FM. Byly přidány zbyvající přísady a míchání pokračovalo po dalších 5 minut. Výsledný mokry aglomerát pak byl sušen v sušičce na fluidním loži, po odstranění vody vznikly sypké a volně tekoucí částice.

#### Příklad 2

Byly připraveny následující detergentní směsi, podle předloženého vynálezu, A je detergentní kompozice s obsahem fosforu, směs B je detergentní kompozice s obsahem zeolitu a C je kompaktní detergentní kompozice

	A	B	C
--	---	---	---

Foukany prášek			
STPP	24.0	-	24.0
Zeolite A	-	24.0	-
Síran	9.0	6.0	13.0
MA/AA	2.0	4.0	2.0
LAS	6.0	8.0	11.0
TAS	2.0	-	-
Silikat	7.0	3.0	3.0
CMC	1.0	1.0	0.5
Zjasňovací prostředek	0.2	0.2	0.2
Mýdlo	1.0	1.0	1.0
DTPMP	0.4	0.4	0.2
Rozprašovač			
C45E7	2.5	2.5	2.0
C25E3	2.5	2.5	2.0
Silikonový odpěňovač	0.3	0.3	0.3
Parfém	0.3	0.3	0.3
Suchá aditiva			
Uhličitan	6.0	13.0	15.0
PB4	18.0	18.0	10
PB1	4.0	4.0	-
Směs bělicího prekurzoru (*)	3.0	3.0	1.0
Fotoaktivované bělidlo	0.02%	0.02%	0.02%
Savinase	1.0	1.0	1.0
Lipolase	0.4	0.4	0.4
Termamyl	0.25	0.30	0.15
Síran	3.0	3.0	5.0
Bilance (vlhkost a jiné složky) do 100			
Hustota (g/l)	630	670	670

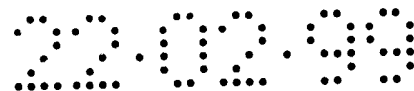
(\*) Kterákoli směs bělicího prekurzoru, z tabulky vzorků 1-8

## Příklad 3

Byly připraveny následující detergentní směsi D a E podle předloženého vynálezu:

	D	E
LAS	20.0	14.0
QAS	0.7	1.0
TFAA	-	1.0
C25E5/C45E7	-	2.0
C45E3S	-	2.5
STPP	30.0	18.0
Silikát	9.0	5.0
Uhličitan	13.0	7.5
Bikarbonát	-	7.5
DTPMP	0.7	1.0
SRP 1	0.3	0.2
MA/AA	2.0	1.5
CMC	0.8	0.4
Savinase	0.8	1.0
Termamyl	0.8	0.4
Lipolase	0.2	0.1
Carezyme (5T)	0.15	0.05
Fotoaktivované bělidlo (ppm)	70ppm	45ppm
Zjasňovací prostředek 1	0.2	0.2
PB1	6.0	2.0
Směs bělicího prekurzoru (*)	2.0	1.0
Bilance (vlhkost a různé složky) do 100		

(\*) Kterákoli směs bělicího prekurzoru, z tabulky vzorků 1-8



## Příklad 4

Byly připraveny následující detergentní směsi F až H podle předloženeho vynalezu:

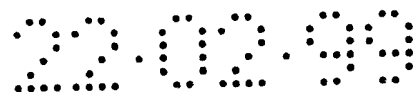
	F	G	H
Foukaný prášek			
Zeolite A	30.0	22.0	6.0
Síran	19.0	10.0	7.0
MA/AA	3.0	3.0	6.0
LAS	14.0	12.0	22.0
C45AS	8.0	7.0	7.0
Silikát	-	1.0	5.0
Mýdlo	-	-	2.0
Zjasňovací prostředek 1	0.2	0.2	0.2
Uhličitan	8.0	16.0	20.0
DTPMP	-	0.4	0.4
Rozprašovač			
C45E7	1.0	1.0	1.0
Suchá aditiva			
PVPVI/PVNO	0.5	0.5	0.5
Savinase	1.0	1.0	1.0
Lipolase	0.4	0.4	0.4
Termamyl	0.1	0.1	0.1
Carezyme	0.1	0.1	0.1
Směs bělicího prekurzoru (*)	-	6.1	4.5
PB1	1.0	5.0	6.0
Síran	-	6.0	-
Bilance (vlhkost a jiné složky) do 100			

(\*) Kterakoli směs bělicího prekurzoru, z tabulky vzorků 1-8

## Příklad 5

Byly připraveny následující detergentní směsi I až K o vysoké hustotě a s obsahem bělidla, dle předloženého vynálezu:

	I	J	K
Foukaný prášek			
Zeolite A	15.0	15.0	15.0
Síran	-	5.0	-
LAS	3.0	3.0	3.0
QAS	-	1.5	1.5
DTPMP	0.4	0.4	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	2.0
Silikát	3.0	3.0	4.0
Zeolite A	8.0	8.0	8.0
Uhličitan	8.0	8.0	4.0
Rozprašovač			
Parfém	0.3	0.3	0.3
C45E7	2.0	2.0	2.0
C25E3	2.0	-	-
Suchá aditiva			
Citrát	5.0	-	2.0
Bikarbonát	-	3.0	-
Uhličitan	8.0	15.0	10.0
Směs bělicího prekurzorů(*)	6.0	2.0	5.0
PB1	14.0	7.0	10.0
Polyethylenoxid o molekul.hmotnosti 5.000.000		-	0.2
Bentonit	-	-	10.0
Savinase	1.0	1.0	1.0
Lipolase	0.4	0.4	0.4
Termamyl	0.6	0.6	0.6
Carezyme	0.6	0.6	0.6



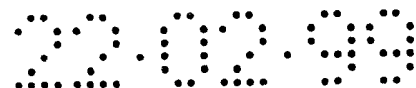
Granule silik. odpěňovače	5.0	5.0	5.0
Suchá aditiva			
Širan	-	3.0	-
Bilance (vlhkost a jiné složky) do 100			
Hustota (g/l)	850	850	850

(\*) Kterakoli směs bělicího prekurzoru, z tabulky vzorků 1-8

#### Příklad 6

Byly připraveny následující detergentní směsi I až K o vysoké hustotě a s obsahem bělidia, dle předloženého vynálezu:

	L	M
Aglomerát		
C45AS	11.0	14.0
Zeolite A	15.0	6.0
Uhlíčitan	4.0	8.0
MA/AA	4.0	2.0
CMC	0.5	0.5
DTPMP	0.4	0.4
Rozprašovač		
C25E5	5.0	5.0
Parfém	0.5	0.5
Suchá aditiva		
HEDP	0.5	0.3
SKS 6	13.0	10.0
Citrat	3.0	1.0
Směs bělicího prekurzoru (*)	5.0	7.0
PC	20.0	20.0
SRP 1	0.3	0.3
Savinase	1.4	1.4
Lipolase	0.4	0.4
Carezyme	0.6	0.6
Termamyl	0.6	0.6
Částice silikon. odpěňovače	5.0	5.0



Zjasňovací prostředek 1	0.2	0.2
Zjasňovací prostředek 2	0.2	-
Bilance (vlhkost a jiné složky) do 100		
Hustota (g/l)	850	850

(\*) Kterákoli směs bělicího prekurzoru, z tabulky vzorků 1-8

#### Příklad 7

Byly připraveny následující prací detergentní kompozice N a O ve shodě s tímto vynálezem:

	N	O
LAS	8.0	8.0
C25E3	3.4	3.4
CEQ	0.8	-
QAS	-	0.8
Zeolite A	18.1	18.1
Uhličitan	13.0	13.0
Silikát	1.4	1.4
Síran	26.1	26.1
PB4	9.0	9.0
Směs bělicího prekurzoru (*)	1.5.	1.5
DTPMP	0.25	0.25
HEDP	0.3	0.3
Protease	0.26	0.26
Amylase	0.1	0.1
MA/AA	0.3	0.3
CMC	0.2	0.2
Fotoaktivované bělidlo (ppm)	15 ppm	15 ppm
Zjasňovací prostředek 1	0.09	0.09
Parfém	0.3	0.3
Silikonový odpěňovač	0.5	0.5
Různé/menšinové složky do 100 %		
Hustota v g/l	850	850

(\*) Kterákoli směs bělicího prekurzoru, z tabulky vzorků 1-8

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Pevná kompozice bělicího prekurzoru, vyznačující se tím, že se skládá z:
  - a) bělicího prekurzoru a
  - b) systému tenzidů, obsahujícího neethoxylovaný anionaktivní tenzid a neionogenní tenzid,kde zmíněný systém tenzidů a zmíněný prekurzor jsou v těsné fyzikální blízkosti.
2. Kompozice podle nároku 1, vyznačující se tím, že zmíněný systém tenzidů je přítomen v kompozici bělicího prekurzoru v množství od 0,1 % do 50 % hmotn.
3. Kompozice podle jednoho z nároků 1 nebo 2, vyznačující se tím, že zmíněný bělicí prekurzor je přítomen v kompozici bělicího prekurzoru v množství od 10 % do 99 % hmotn.
4. Kompozice podle kteréhokoliv z nároků 1-3, vyznačující se tím, že zmíněný anionaktivní tenzid je vybrán ze skupiny, obsahující sulfátové tenzidy, sulfonátové tenzidy, karboxylátové tenzidy, sarkosinátové tenzidy a jejich směsi.
5. Kompozice podle nároku 4, vyznačující se tím, že zmíněný anionaktivní tenzid je sůl lineárního alkybenzensulfonátu C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>.
6. Kompozice podle kteréhokoliv z nároků 1-5, vyznačující se tím, že zmíněný neionogenní tenzid je vybrán ze skupiny, sestávající se z tenzidů, jako jsou ethoxylované alkoholy, ethoxylované/propoxylované mastné alkoholy, kondenzáty ethylenoxidu/propylenoxidu s propylenglykolem, kondenzační produkty ethylenoxidu s adukty propylenoxidu/ethylendiaminu a jejich směsi.
7. Kompozice podle nároku 6, vyznačující se tím, že zmíněný neionogenní tenzid je kondenzační produkt alkoholu s alkylem o počtu uhlíkových atomů od 8 do 20 s 2 až 10 moly ethylenoxidu na mol alkoholu, přednostně lineární primární alkohol C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>,



kondenzovaný průměrně s 3 moly ethylenoxidu.

8. Kompozice podle kteréhokoliv z nároků 1-7, vyznačující se tím, že zmíněný bělicí prekurzor je vybrán ze skupiny, sestávající se z nonanoyloxybenzensulfonátu, (6-oktanamidokaproyl)oxybenzensulfonátu, (6-nonanamidokaproyl)oxybenzensulfonátu, (6-dekanamidokaproyl)oxybenzensulfonátu a z jejich směsí.

9. Kompozice podle kteréhokoliv z nároků 1-8, vyznačující se tím, že zmíněná kompozice dále obsahuje hydrotrop, přednostně vybraný ze skupiny sestávající se ze soli kumensulfonátu, xyliensulfonátu, toluensulfonátu a z jejich směsí.

10. Kompozice podle kteréhokoliv z nároků 1-9, vyznačující se tím, že zmíněná kompozice dále obsahuje vodorozpustnou organickou kyselinu, přednostně kyselinu citronovou.

11. Kompozice podle kteréhokoliv z nároků 1-10, vyznačující se tím, že zmíněná kompozice dále obsahuje film polymerní látky.

12. Kompozice podle kteréhokoli z nároků 1-11, vyznačující se tím, že zmíněná kompozice je ve formě aglomerátu nebo sfionizovaného extrudátu.

13. Granulovaná detergentní kompozice s obsahem kompozice pevného bělicího prekurzoru, jak je definována v kterémkoliv z nároků 1-12.