

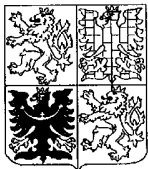
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 1809

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **20.11.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **21.11.1997 02.06.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/066344 1998/087709**

(33) Země priority: **US US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14.11.2001**
(Věstník č. 11/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/US98/24853**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/27058**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 11 D 3/37

C 11 D 3/30

(71) Přihlašovatel:

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

(72) Původce:

**Kasturi Chandrika, Cincinnati, OH, US;
Schafer Michael Gayle, Alexandria, KY, US;
Sivik Mark Robert, Fairfield, OH, US;
Kluesener Bernard William, Harrison, OH, US;
Scheper William Michael, Lawrenceburg, IN, US;**

(74) Zástupce:

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

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Detergentní kompozice obsahující polymer pro
zvýšení pěnivosti a jejích použití**

(57) Anotace:

Řešení se týká detergentních kompozic obsahujících polymery pro zvýšení objemu a stabilitu pěny. Tyto polymerní materiály poskytují zvýšený objem a stabilitu pěny při ručním mytí obvyklého stolního nádobí, hrnců a pánví. Toto řešení se také týká způsobů pro užívání detergentních kompozic, které mají trvalý objem a stabilitu pěny při ručním mytí nádobí výše uvedeného.

CZ 2000 - 1809 A3

Detergentní kompozice obsahující polymer pro zvýšení pěnivosti a jejich použití

Oblast techniky

Vynález se týká polymerů a jejich směsí, které v detergentních kompozicích vhodných pro ruční mytí stolního a kuchyňského nádobí zvyšují objem a trvalost pěny. Vynález se také týká polymerů, které díky dostatečně velkému kladnému náboji při pH v rozmezí 4 až 12, zvyšují objem a trvalost pěny.

Dosavadní stav techniky

Kapalná detergentní kompozice vhodná pro ruční mytí nádobí musí splňovat několik podmínek, aby byla účinná. Tyto kompozice musí účinně odstraňovat mastnotu a mastné zbytky potravin a zabránit jejich opětovnému usazení na umývaném nádobí.

Přítomnost pěny při ručním mytí se již dlouho považuje za signál, že používaný detergent je stále účinný, ačkoliv, v závislosti na podmínkách, nemá přítomnost nebo absence pěny žádný vliv na účinnost používaného detergentu. Tudíž se spotřebitel spoléhá na tento trochu nesprávný signál a nedostatek nebo nepřítomnost pěny řeší přidáním dalšího detergentu. V mnoha případech spotřebitel přidává dodatečné množství detergentu, které vysoce přesahuje množství nutné k důkladnému umytí nádobí. Toto plýtvání detergentem je zvláště obvyklé při ručním mytí, protože špinavé nádobí bývá zpravidla umýváno v určitém pořadí podle stoupající obtížnosti mytí. Například, sklo a hrnky, které obvykle nejsou v kontaktu s mastnotou, následují je talíře a porcelán a na konec hrnce a pánve, které obsahují nejvíce nečistot a mastnoty a jsou proto "nejmastnější."

Nedostatek pěny v mycí vodě, když se obvykle myjí hrnce a pánve společně s vizuálním zjištěním množství zbytků potravin na povrchu mytého nádobí, obvykle přinutí spotřebitele k přidání dalšího množství detergentu, i když v roztoku je stále dost účinného mycího prostředku k odstranění nečistot a mastnoty z povrchu nádobí. Účinné odmašťovací materiály ještě nemusí nutně vytvořit velké množství pěny.

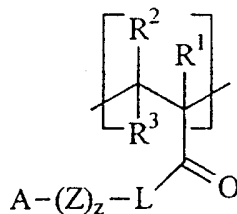
Ve spojitosti s tím zde existuje potřeba kapalných detergentů na mytí nádobí, vhodných pro ruční mytí, které zajišťují trvalou úroveň pěnivosti a zachovávají odmašťovací účinek. Existuje potřeba kompozicí, které mohou zachovat vysokou úroveň pěnivosti po celou dobu jejich mycí účinnosti. Ve skutečnosti zde je dlouho pocíťovaná potřeba kompozice pro ruční mytí, kterou bude spotřebitel využívat efektivně tak, že použije pouze nezbytné množství detergentu pro úplné vyčištění nebo umytí.

Podstata vynálezu

Tento vynález řeší shora uvedené potřeby tím, že se překvapivě zjistilo, že určité polymery zvyšují objem a životnost pěny. Tyto účinné polymery podle vynálezu, poskytují jak zvýšení objemu, tak trvalosti pěny, jsou-li součástí tekutého detergentu při pH v rozmezí od 4 do 12, měřeno ve formě 10% vodného roztoku.

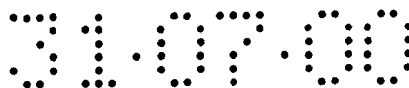
První aspekt uváděného vynálezu se vztahuje k detergentní kompozici vhodné pro ruční mytí, jmenovitě tato kompozici obsahuje:

a) účinné množství polymerního stabilizátoru pěny obsahujícího nejméně jednu monomerní jednotku obecného vzorce I,

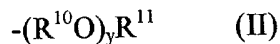


(I)

kde každé R^1 , R^2 a R^3 je nezávisle zvolené ze skupiny obsahující vodík, C_1 - C_6 alkyl a jejich směsi; L je ze skupiny obsahující vazbu, O, NR^6 , SR^7R^8 a jejich směsi, kde R^6 je vybráno ze skupiny obsahující vodík, C_1 - C_8 alkyl a jejich směsi; R^7 a R^8 jsou nezávisle vodík, O, C_1 - C_8 alkyl a jejich směsi, nebo SR^7R^8 tvoří heterocyklický kruh obsahující 4 až 7 uhlíkových atomů, případně obsahující další heteroatomy a případně substituované heteroatomy; Z je vybráno ze skupiny obsahující: $-(CH_2)-$, $(CH_2-CH=CH)-$,



- (CH₂-CHOH)-, -(CH₂-CHNR⁶)-, -(CH₂-CHR¹⁴-O)- a jejich směsi, kde R¹⁴ je vybráno ze skupiny obsahující vodík, C₁-C₆alkyl a jejich směsi; z je celé číslo od 0 do 12; A je NR⁴R⁵, kde každé R⁴ a R⁵ jsou libovolně zvoleny ze skupiny obsahující vodík, lineární nebo rozvětvený C₁-C₈alkyl, alkylenoxy obecného vzorce II,



kde R¹⁰ je lineární nebo rozvětvený C₂-C₄alkylen a jejich směsi; R¹¹ je vodík, C₁-C₄alkyl; y je číslo od 1 do 10; popřípadě NR⁴R⁵ vytvoří heterocyklický kruh obsahující 4 až 7 uhlíkových atomů, někdy další heteroatomy, někdy kondenzovaný benzenový kruh a někdy substituovaný uhlovodíkovým zbytkem s jedním až osmi atomy uhlíku; a tento polymerní stabilizátor pěny má molekulovou hmotnost od 1000 do 2 000 000 daltonů.

b) účinné množství povrchově aktivní látky a

c) nosiče rovnováhy a přídavné ingredience; poskytující pH 10% roztoku této kompozice v rozmezí 4 až 12.

Tento vynález se také vztahuje k metodám poskytujícím zvýšenou pěnivost a trvalost pěny při ručním mytí nádobí obsahujícím jako první krok rozpuštění kompozice podle vynálezu ve vodě, aby se vytvořil roztok pro ruční mytí a po té vlastní ruční mytí nádobí v takto vzniklém roztoku.

Tyto a ostatní aspekty, znaky a výhody se objasní každému znalému v oboru po přečtení podrobného popisu vynálezu a připojených nároků.

Všechna procenta a poměry jsou hmotnostní, není-li uvedeno jinak. Všechny teploty jsou ve stupních Celsia, není-li uvedeno jinak. Veškeré relevantní citáty jsou doplněny referencemi.

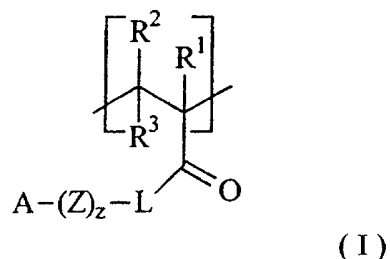
Podrobný popis vynálezu

Tento vynález se týká polymerů, které zvyšují objem a trvalost pěny detergentu během ručního mytí nádobí. Tento vynález se také týká kapalné detergentní kompozice obsahující polymery pro zvýšení objemu a trvalosti pěny bez ztráty schopností těchto detergentních kompozic odstraňovat mastnotu.

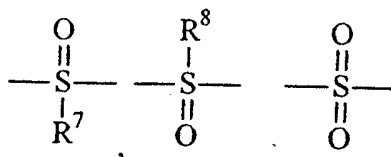
Navíc, polymery podle vynálezu účinkují společně s povrchově aktivními sloučeninami a dalšími ingrediencemi, obzvláště diaminy, k účinnému odmašťování a zabránění jejího opětovného ulpění na povrchu omývaného předmětu.

Polymery pro stabilizaci pěny

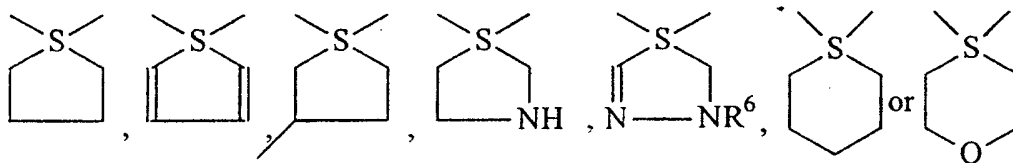
Polymery pro stabilizaci pěny v tomto vynálezu jsou takové, které obsahují nejméně jednu monomerní jednotku obecného vzorce I,



kde každé R^1 , R^2 a R^3 je nezávisle zvolené ze skupiny obsahující vodík, C_1 - C_6 alkyl a jejich směsi, s výhodou vodík, C_1 - C_3 alkyl, ještě výhodněji vodík nebo methyl. L je ze skupiny obsahující vazbu, O, NR^6 , SR^7R^8 a jejich směsi, s výhodou, O, NR^6 , kde R^6 je vybráno ze skupiny obsahující vodík, C_1 - C_8 alkyl a jejich směsi, s výhodou vodík, C_1 - C_3 alkyl a jejich směsi, ještě výhodněji vodík, methyl; R^7 a R^8 jsou nezávisle vodík, O, C_1 - C_8 alkyl a jejich směsi, s výhodou vodík, C_1 - C_3 alkyl a jejich směsi, ještě výhodněji vodík, methyl. Pojmem "O" se rozumí kyslíkový atom spojený dvojnou vazbou, takový jako je karbonylová skupina. Navíc se tím rozumí, že jestliže jeden nebo oba SR^7R^8 jsou "O", SR^7R^8 může mít následující struktury,

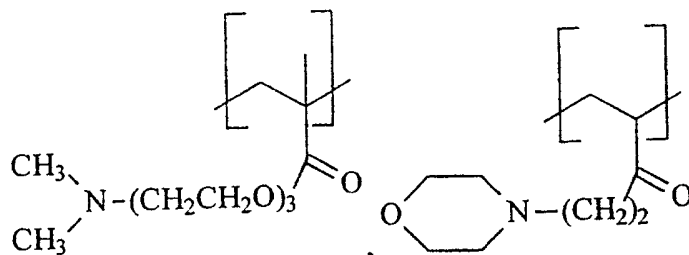


Alternativně tvoří SR^7R^8 heterocyklický kruh obsahující 4 až 7 uhlíkových atomů, případně obsahujících další heteroatomy a případně substituované heteroatomy. Například SR^7R^8 může být,



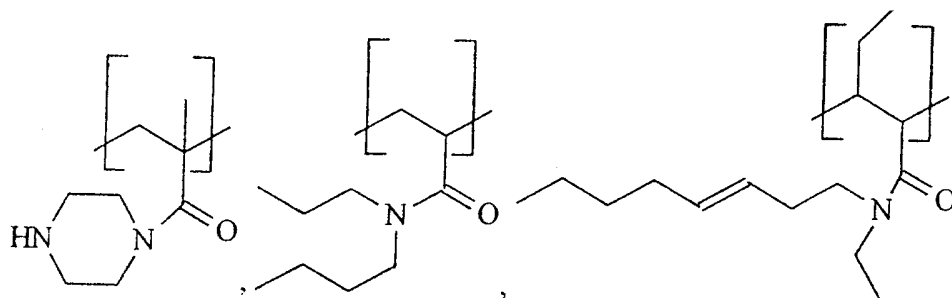
Je ovšem lépe, když SR^7R^8 , je-li přítomno, není heterocyklus.

Je-li L vazba znamená to, že Z je přímo vázáno na karbonylový atom, když z není rovno nule. Například,



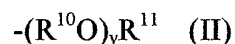
Je-li L vazba a z je rovno nule znamená to, že L je vazba od karbonylu k atomu A.

Například,



Z je vybráno ze skupiny obsahující : $-(CH_2)-$, $-(CH_2-CH=CH)-$, $-(CH_2-CHOH)-$, $-(CH_2-CHNR^6)-$, $-(CH_2-CHR^{14}-O)-$ a jejich směsi, s výhodou $-(CH_2)-$. R^{14} je vybráno ze skupiny obsahující vodík, C_1-C_6 alkyl a jejich směsi, s výhodou vodík methyl, ethyl, a jejich směsi; z je celé číslo od 0 do 12, s výhodou od 2 do 10, ještě výhodněji od 2 do 6.

A je NR^4R^5 , kde každé R^4 a R^5 jsou libovolně zvoleny ze skupiny obsahující vodík, lineární nebo rozvětvený C_1-C_8 alkyl, alkylenoxy obecného vzorce II,



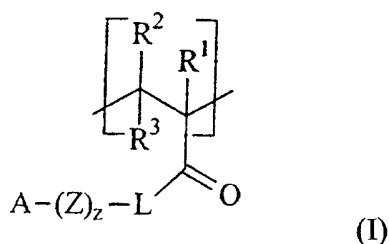
kde R^{10} je lineární nebo rozvětvený C_2-C_4 alkylen a jejich směsi; R^{11} je vodík, C_1-C_4 alkyl a jejich směsi; y je číslo od 1 do 10. S výhodou R^4 a R^5 jsou nezávisle vodík, C_1-C_4 alkyl.

Popřípadě NR^4R^5 vytvoří heterocyklický kruh obsahující 4 až 7 uhlíkových atomů, popřípadě další heteroatomy, popřípadě kondenzovaný benzenový kruh a popřípadě substituovaný uhlovodíkovým zbytkem s jedním až osmi atomy uhlíku. Příklady vhodného substituovaného i nesubstituovaného heterocyklu jsou: indolyl, isoindolyl, imidazolyl, imidazolyl, piperidyl,

pyrazolyl, pirazoliny, pyridinyl, pirrolidinyl, guanidino, amidino, quinidinyl, thiazoliny, morfolinyl a jejich směsi, přičemž morfolinyl a piperazinyl jsou preferovány.

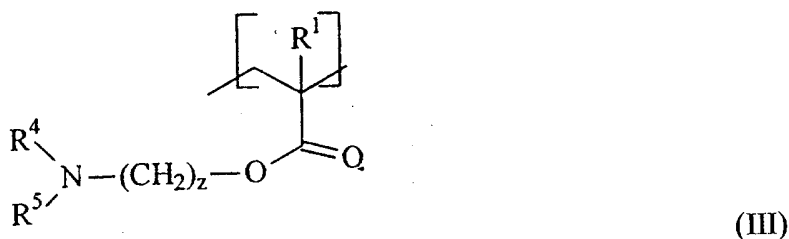
Navíc tento polymerní stabilizátor pěny má molekulovou hmotnost od 1000 do 2 000 000, s výhodou od 5000 do 1 000 000, ještě výhodněji od 10 000 do 750 000, ještě výhodněji od 20 000 do 50 000 a ještě výhodněji od 35 000 do 300 000 daltonů. Molekulová hmotnost polymerních stabilizátorů pěny se dá určit standardní gelovou permeační chromatografií.

Polymerní stabilizátory pěny jsou polymery obsahující nejméně jednu monomerní jednotku obecného vzorce I,



S výhodou se polymery pro zvýšení trvalosti pěny vybírají z homopolymerů, kopolymerů, terpolymerů, ostatních polymerů (nebo multimerů) s nejméně jednou monomerní jednotkou, polymerní stabilizátory pěny mohou být také znázorněny polymerací nejméně jedné monomerní jednotky s širším výběrem monomerů. To je, že všechny polymerní stabilizátory pěny mohou být homopolymery, kopolymery, terpolymery atd. nejméně jedné monomerní jednotky nebo tyto polymery mohou být kopolymery, terpolymery atd. obsahující jednu, dvě nebo více nejméně jedné monomerní jednotky a jednu, dvě nebo více monomerních jednotek jiných než té předchozí.

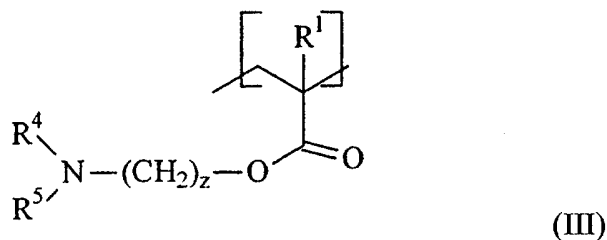
Vhodný homopolymer obecného vzorce III, je například,



kde R^1 , R^4 , R^5 a z jsou stejně definované jak je uvedeno výše.

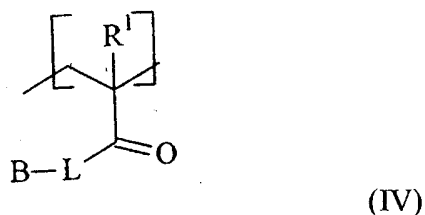
Vhodným kopolymerem obecných vzorců III a IV, jsou například,

i)



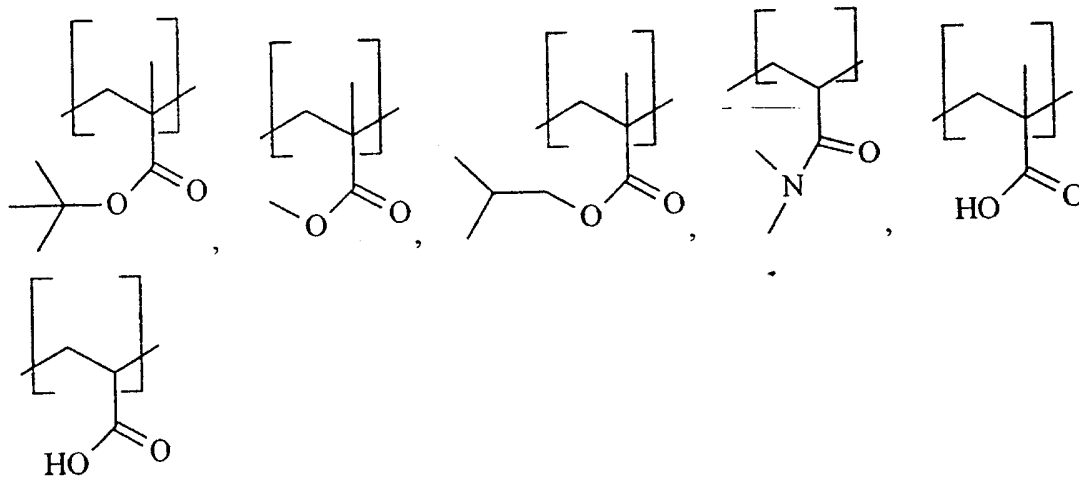
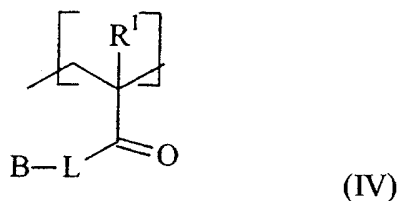
kde R^1 , R^4 , R^5 a z jsou stejně definované jak je uvedeno výše; a

ii)



kde R^1 a L jsou stejně definované jak je výše uvedeno a B se vybírá ze skupiny obsahující vodík, C_1 - C_8 alkyl, NR^4R^5 a jejich směsi; kde každé R^4 a R^5 se libovolně vyberou ze skupiny obsahující vodík, C_1 - C_8 alkyl a jejich směsi, nebo NR^4R^5 vytvoří heterocyklický kruh obsahující 4 až 7 uhlíkových atomů, popřípadě další heteroatomy, popřípadě kondenzovaný benzenový kruh a popřípadě substituovaný uhlovodíkovým zbytkem s jedním až osmi atomy uhlíku; kde poměr mezi i) a ii) je od 99:1 do 1:10.

Výhodné příklady látky obecného vzorce IV jsou,



Například, kopolymer se dá sestavit z monomerů G a H, tak že G a H jsou náhodně rozloženy v kopolymeru, jako například,



Nebo se monomery G a H mohou pravidelně opakovat, jako například,



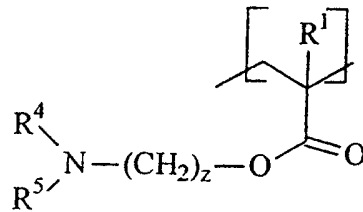
nebo



To samé platí u terpolymerů, rozdělení tří monomerů může být nahodilé nebo opakující se.

Například vhodný polymerní stabilizátor pěny, který je kopolymer obecných vzorců III, V a VI,

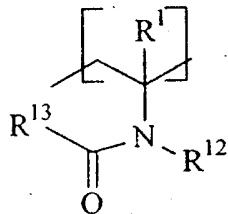
i)



(III)

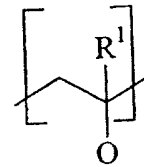
kde R^1 , R^4 , R^5 a z jsou stejně definovány jak je uvedeno výše; a

ii)



bud'

(V)

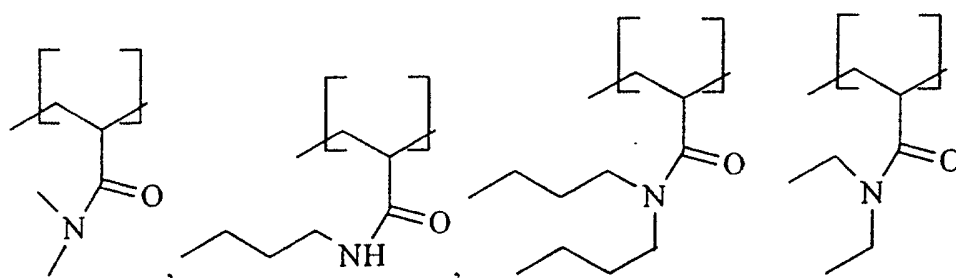
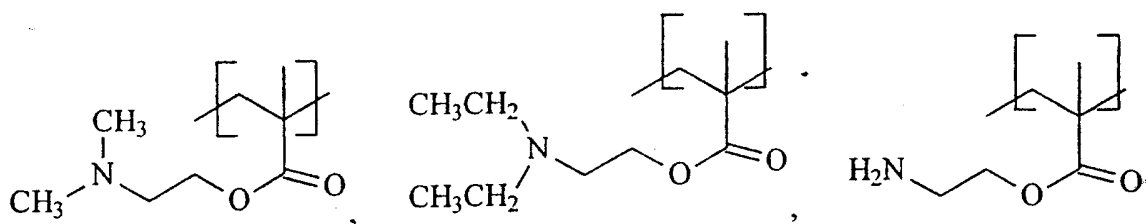


nebo

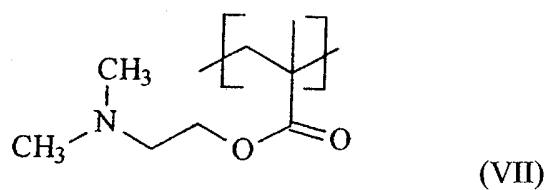
$R^{15}-(Z)_z$ (VI)

kde R^1 , Z a z jsou stejně definovány jak je uvedeno výše, každé z R^{12} a R^{13} je nezávisle zvolené ze skupiny obsahující vodík, C_1 - C_8 alkyl a jejich směsi, výhodně vodík, C_1 - C_3 alkyl a jejich směsi, ještě výhodněji vodík a methyl, případně může R^{12} a R^{13} utvořit heterocyklický kruh obsahující 4 až 7 uhlíkových atomů, R^{15} je vybráno ze skupiny obsahující vodík, C_1 - C_8 alkyl a jejich směsi, výhodně vodík, C_1 - C_3 alkyl a jejich směsi, ještě výhodněji vodík a methyl, kde poměr mezi i) a ii) je od 99:1 do 1:10.

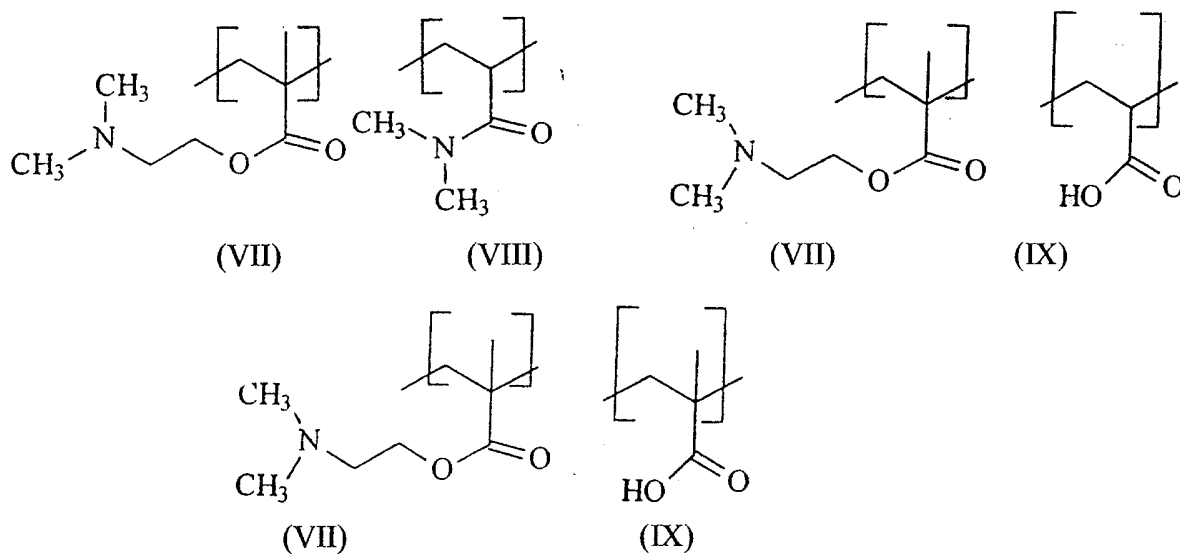
Některé preferované monomerní jednotky, které se mohou kombinovat za vzniku kopolymeru a terpolymeru zahrnují,



Příkladem preferovaného homopolymeru je 2-dimethylaminoethyl metakrylát (DMAM) vzorce VII,



Některé upřednostněné kopolymery vzorců VII, VIII a IX zahrnují,



Alkyl sulfátové povrchově aktivní látky jsou dalším důležitým typem aniontových povrchově aktivních látek, zde použitých. Poskytují výborné celkové čisticí schopnosti jsou-li kombinovány s amidy polyhydroxymastných kyselin (dále uvedených) a dobře odstraňují mastnotu a olej v širokém rozmezí teplot, mycích koncentrací a mycích časů. Rozpuštěním alkyl sulfátu lze získat zlepšení formulovatelnosti v kapalně detergentní formulaci, kde jsou ve vodě rozpustné soli nebo kyseliny vzorce ROSO_3M , kde R je s výhodou $\text{C}_{10}\text{-C}_{24}$ uhlovodík, s výhodou alkyl nebo hydroxyalkyl mající $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ alkyl, ještě výhodněji $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ alkyl nebo hydroxyalkyl a M je H nebo kation, například alkalické kovy (IA skupina - např. lithium, sodík, draslík), substituovaný nebo nesubstituovaný amonný kation jako je methyl-, dimethyl-, trimethyl amonný a kvarterní amoniové kationty, například tetramethyl-amonný, dimethyl piperidiniový a kationty odvozené od alkanolaminů jako je ethanolamin, diethanolamin, triethanolamin a jejich směsi. Obvykle alkylový řetězec C_{12-16} je výhodnější pro nižší mycí teploty (například níže než $50\text{ }^\circ\text{C}$) a C_{16-18} alkylové řetězce jsou výhodné pro vyšší mycí teploty (například nad $50\text{ }^\circ\text{C}$).

Alkyl alkoxylované sulfátové povrchově aktivní látky jsou další kategorií užitečných aniontových povrchově aktivních látek. Tyto povrchově aktivní látky jsou ve vodě rozpustné soli nebo kyseliny obvykle obecného vzorce $\text{RO(A)}_m\text{SO}_3\text{M}$, kde R je nesubstituovaný $\text{C}_{10}\text{-C}_{24}$ alkyl, nebo $\text{C}_{10}\text{-C}_{24}$ hydroxyalkyl, s výhodou $\text{C}_{12}\text{-C}_{20}$ alkyl nebo hydroxyalkyl, ještě výhodněji $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ alkyl nebo hydroxyalkyl, A je ethoxylová nebo propoxylová skupina, m je větší než nula obvykle od 0,5 do 6, výhodněji od 0,5 do 3, M je H nebo kation, který může být například kovový kation (lithný, sodný, draselný atd.), amonný nebo substituovaný amonný kation. Alkyl ethoxylované sulfáty stejně jako alkyl propoxylované sulfáty jsou zde uvažovány. Specifický příklad substituovaných amonných kationtů zahrnuje methyl-, dimethyl-, trimethyl-amonný kation a kvarterní amonný kation jako je tetramethyl amonný kation a dimethyl piperidinový kation a kationty odvozené od alkanolaminů, například monoethanolamin, diethanolamin, triethanolamin a jejich směsi. Příkladné povrchově aktivní látky jsou $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ alkyl polyethoxylované (1,0) sulfáty, $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ alkyl polyethoxylované (2,25) sulfáty, $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ alkyl polyethoxylované (3,0) sulfáty a $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ alkyl polyethoxylované (4,0) sulfáty, kde M je vhodně vybraný sodík nebo draslík. Povrchově aktivní látky zde použité, se mohou vyrábět z přírodních nebo syntetických alkoholů. Délka řetězců prezentuje průměr zastoupení uhlovodíků, zahrnující větvení.

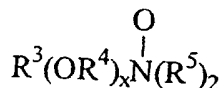
Příklady vhodných aniontových povrchově aktivních látek jsou popsány v " Surface Active Agents and Detergents " (Vol. I and II by Schwartz, Perry and Berch). Variace takových povrchově aktivních látek jsou také obecně popsány v U.S. Patent 3,929,678, vydaném 30. prosince, 1975 v Laughlin, odstavec 23 řádka 58 do odstavce 29 řádka 23.

Sekundární povrchově aktivní látky - sekundární povrchově aktivní látky mohou být vybrány ze skupiny neionogenních, kationtových, amfolytických, obojetných a jejich směsí. Výběrem typu a množství povrchově aktivní látky, společně s ostatními přídatnými ingrediencemi zde popsanými, může tato detergentní kompozice být formulována pro použití ve spojitosti s praním nebo s jinými čistícími postupy, obzvláště mytím nádobí. Množství povrchově aktivní látky, může proto být v širokém rozmezí podle předpokládaného konečného použití. Vhodné povrchově aktivní látky jsou níže popsány. Příklady vhodných neionogenních, kationtových, amfolytických a obojetných povrchově aktivních látek jsou uvedeny v „ Surface Active Agents and Detergents,, (Vol. I and II by Schwartz, Perry, Berch).

Neionogenní detergentní povrchově aktivní látky – vhodné neionogenní detergentní povrchově aktivní látky se obecně popisují v U.S Patent 3,929,678, Laughlin, vydáno 30. prosince 1975, odstavec 13, řádka 14 do odstavce 16, řádka 6, zapsaný zde v odkazu. Příkladné bezlimitní třídy užitečných neionogenních povrchově aktivních látek zahrnují: aminoxidy, alkyl ethoxyláty, alkanoyl glukosamidy, alkyl betainy, sulfobetainy a jejich směsi.

Aminoxidy jsou semipolární neionogenní povrchově aktivní látky a zahrnují ve vodě rozpustné aminoxidy obsahující jednu alkylovou skupinu mající 10 až 18 uhlíkových atomů a dvě skupiny vybrané ze skupiny obsahující alkylové a hydroxyalkylové skupiny obsahující od 1 do 3 uhlíkových atomů; ve vodě rozpustné fosfinoxidy obsahující jednu alkylovou skupinu mající 10 až 18 uhlíkových atomů a skupinu vybranou ze skupiny obsahující alkylovou a hydroxyalkylovou skupinu mající 1 až 3 uhlíkové atomy.

Semipolární neionogenní detergentní povrchově aktivní látky zahrnující aminoxidové povrchově aktivní látky obecného vzorce X,



(X)

kde R^3 alkylová, hydroxyalkylová nebo alkylfenylová skupina a jejich směsi obsahující od 8 do 22 uhlíkových atomů. R^4 je alkylenová nebo hydroxyalkylenová skupina obsahující od 2 do 3 uhlíkových atomů a jejich směsi; x nabývá hodnot 0 až 3; a každé R^5 je alkylová nebo hydroxyalkylová skupina obsahující jeden až tři uhlíkové atomy nebo polyethylen oxidová skupina obsahující jednu až tři ethylenové skupiny. R^5 skupiny se mohou vázat jedna k druhé, například pomocí kyslíkového nebo dusíkového atomu a vytvořit cyklickou strukturu.

Tyto aminosidové povrchově aktivní látky obzvláště zahrnují C_{10} - C_{18} alkyl dimethyl aminosidy a C_8 - C_{12} alkoxyethyl dihydroxyethylaminosidy. Výhodné je když jsou aminosidy v této kompozici v účinném množství, ještě výhodněji od 0,1 % do 20 %, ještě výhodněji od 0,1 % do 15 %, ještě výhodněji od 0,5 % do 10 %, hmotnostních.

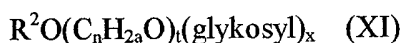
Polyethylen, polypropylen a polybutylenoxidy, kondenzáty alkylfenolů, obecně polyethylenoxidové kondenzáty jsou preferovány. Tyto roztoky zahrnují kondenzované produkty alkyl fenolů mající alkylové skupiny obsahující 6 až 12 uhlíkových atomů v rovném řetězci nebo ve větvené konfiguraci s alkylen oxidem. Ve výhodnějším případě je ethylen oxid přítomen v množství, které je od 5 do 25 molů ethylen oxidu na mol alkylfenolu. Komerčně dostupné neionogenní povrchově aktivní látky tohoto typu zahrnují: Igepal[®] CO-630, prodávány GAF Corporation; a Triton[®] X-45, X-114, X-100 a X-102, všechny prodávány Rohm & Haas Company. Tyto roztoky se běžně označují jako alkylfenol alkoxyláty (např. alkyl fenol ethoxyláty).

Produkty kondenzace alifatických alkoholů s 1 až 25 moly ethylenoxidu. Alkylové řetězce alifatických alkoholů mohou být buď přímé nebo rozvětvené, primární nebo sekundární a obecně obsahují 8 až 22 uhlíkových atomů. Obzvláště výhodné jsou produkty kondenzace alkoholů, které mají alkylovou skupinu obsahující 10 až 20 uhlíkových atomů s 2 až 8 moly ethylenoxidu na mol alkoholu. Příklady komerčně dostupných neionogenních povrchově aktivních látek tohoto typu zahrnují Tergitol[®] 15-S-9 (produkty kondenzace C_{11} - C_{15} lineárního sekundárního alkoholu s 9 moly ethylen oxidu), Tergitol[®] 24-L-6 NMW (produkty kondenzace C_{12} - C_{14} primárních alkoholů s 6 moly ethylenoxidu s úzkým rozdělením molekulových hmotností), oba prodávány Union Carbide Corporation;

Neodol[®] 45-9 (produkty kondenzace C_{14} - C_{15} lineárních alkoholů s 9 moly ethylenoxidu), Neodol[®] 23-6,5 (produkty kondenzace C_{12} - C_{13} lineárního alkoholu s 6,5 moly ethylenoxidu), Neodol[®] 45-7 (produkt kondenzace C_{14} - C_{15} lineárního alkoholu se 7 moly ethylenoxidu), Neodol[®] 45-4 (produkt kondenzace C_{14} - C_{15} lineárního alkoholu se 4 moly ethylenoxidu),

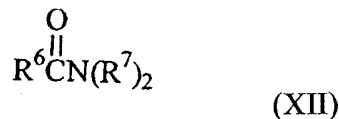
prodáváno Shell Chemical Company, and Kyro[®] EOB (produkt kondenzace C₁₃-C₁₅alkoholu s 9 moly ethylenoxidu), prodáváno Procter & Gamble Company. Ostatní komerčně dostupné neionogenní povrchově aktivní látky zahrnují Dobanol 91-8[®] prodáváno společností Hoechst. Tato kategorie neionogenních povrchově aktivních látek se obecně označuje jako "alkyl ethoxyláty".

Preferované alkympolyglykosidy obecného vzorce XI,



kde R² je vybráno ze skupiny obsahující alkyl, alkyl-fenyl, hydroxyalkyl, hydroxyalkylfenyl a jejich směsi, ve kterých alkylová skupina obsahuje 10 až 18, výhodněji 12 až 14 uhlíkových atomů; n je 2 nebo 3, výhodněji 2; t je 0 až 10, výhodněji 0; a x je 1,3 až 10, výhodněji 1,3 až 3, ještě výhodněji 1,3 až 2,7. Glykosyl je přednostně odvozen od glukózy. K přípravě těchto roztoků, se alkohol nebo alkympolyethoxy alkohol tvoří první a pak reaguje s glukózou nebo zdrojem glukózy za vzniku glukosidu (vazba přes 1-pozici). Další glykosyl se může vázat mezi svou první 1-pozici a předcházející glykosylovou jednotku v 2-, 3-, 4- a 6-pozici, přednostně převládá 2-pozice.

Povrchově aktivní látky typu amidu mastné kyseliny mají obecný vzorec XII,



kde R⁶ je alkylová skupina obsahující 7 až 21 (s výhodou 9 až 17) uhlíkových atomů a každé R⁷ je vybráno ze skupiny obsahující vodík, C₁-C₄alkyl, C₁-C₄hydroxyalkyl a -(C₂H₄O)_xH, kde x se mění mezi 1 až 3.

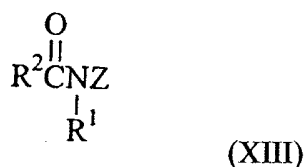
Preferované amidy jsou C₈-C₂₀amonné amidy, monoethanol amidy, diethanol amidy a isopropanol amidy.

S výhodou u neionogenních povrchově aktivních látek, přítomných v této kompozici, je jejich účinné množství, výhodně 0,1 % až 20 %, ještě výhodněji 0,1 % až 15 %, ještě výhodněji 0,5 % až 10 %, hmotnostních.

Povrchově aktivní látky amidů polyhydroxy mastných kyselin - detergentní kompozice zde zmíněná může také obsahovat jako povrchově aktivní látky amidy polyhydroxymastných kyselin. Výrokem „účinné množství se míní, že formulátor kompozice může vybírat z mnoha amidů polyhydroxymastných kyselin k připojení k této kompozici a tím zlepšit čistící

schopnosti detergentní kompozice. Obecně pro obvyklé úrovně, přidání již 1 % hmotnostního amidu polyhydroxymastných kyselin zvýší čistící schopnosti.

Tato detergentní kompozice obvykle obsahuje 1 % hmotnostního základu povrchově aktivních amidů polyhydroxy mastných kyselin, s výhodou 3 % až 30 % amidů polyhydroxy mastných kyselin. Komponenty povrchově aktivních látek amidů mastných kyselin obsahují látky obecného vzorce XIII,



kde R^1 je H, C_1 až C_4 uhlovodíkový zbytek, 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl a jejich směsi, s výhodou C_1 - C_4 alkyl, ještě výhodněji C_1 nebo C_2 alkyl, ještě výhodněji C_1 alkyl (např. methyl); a R^2 je C_5 - C_{31} uhlovodíkový zbytek, s výhodou přímý řetězec C_9 - C_{17} alkyl nebo alkenyl, výhodněji přímý řetězec C_{11} - C_{15} alkyl nebo alkenyl a jejich směsi; a Z je polyhydroxyuhlovodíkový zbytek mající lineární uhlíkatý řetězec s nejméně třemi hydroxyly přímo připojenými do řetězce nebo alkoxylovaný derivát (s výhodou ethoxylovaný nebo propoxylovaný). Z je s výhodou odvozené od redukovaných cukrů redukční aminací; s výhodou je Z glycityl. Vhodné redukující cukry jsou glukosa, fruktosa, maltosa, laktosa, galaktosa, manosa a xylosa. Jako surový materiál se dá využít obilný sirup s vysokým obsahem dextrosy, fruktosy, nebo maltosy, stejně jako jednotlivé cukry výše uvedené. Tyto obilné cukry mohou poskytovat směs cukerných komponent pro Z. Mělo by být rozuměno, že v žádném případě nezamýšlíme vyloučit další vhodné surové materiály. Z je s výhodou vybráno ze skupiny obsahující: $-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_n-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}-(\text{CH}_2\text{OH})-(\text{CHOH})_{n-1}-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_2(\text{CHOR}')(\text{CHOH})-\text{CH}_2\text{OH}$ a jejich alkoxylované deriváty, kde n je celé číslo od 3 do 5 včetně a R' je H nebo cyklický či alifatický monosacharid. Nejvíce preferované jsou glycityly, kde n je 4, obzvláště $-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$.

R' může například být N-methyl, N-ethyl, N-propyl, N-isopropyl, N-2-hydroxy ethyl nebo N-2-hydroxy propyl.

$\text{R}^2\text{-CO-N}<$ může být například kokamid, stearamid, oleamid, lauramid, myristamid, kaprinamid, palmitamid, taloamid, atd.

Z může být 1-deoxyglucityl, 2-deoxyfructityl, 1-deoxymaltityl, 1-deoxylaktityl, 1-deoxygalaktityl, 1-deoxymannityl, 1-deoxymaltotriotityl, atd.

Způsoby přípravy amidů polyhydroxymastných kyselin jsou známy. Obecně se dají připravit reakcí alkyl aminu s redukujícím cukrem redukční aminací a vzniká odpovídající

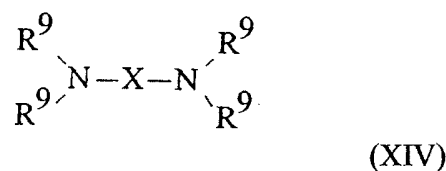
N-alkyl polyhydroxyamin, načež jeho reakcí s esterem alifatické mastné kyseliny nebo s glycerolem vzniká produkt N-alkyl, N-polyhydroxyamid mastné kyseliny. Způsob přípravy kompozice obsahující amidy polyhydroxymastných kyselin je popsán například v G.B. Patent Specification 809,060, vydáno 18. Února, 1959, od Thomase Hedley & Co., Ltd., U.S. Patent 2,703,798, Anthony M. Schwartz, vydáno 8. Března, 1955, a U.S. Patent 1,985,424, vydán 25. prosince, 1934, Piggot, každý z nich je zde připojen v referenci.

Diaminy

Preferovaná kapalná detergentní kompozice podle tohoto vynálezu dále obsahuje jeden nebo více diaminů, s výhodou je množství diaminů vyjádřeno poměrem mezi aniontovými povrchově aktivními látkami a diaminem od 40 : 1 do 2 : 1. Diaminy poskytují zvýšení schopnosti odstranit mastnotu a mastné zbytky jídla, zatímco zachovávají vhodnou úroveň tvorby pěny.

Kapalná detergentní kompozice obsahuje s výhodou 0,1 % až 15 %, výhodněji 0,5 % až 10 %, ještě výhodněji 0,5 % až 6 % a ještě výhodněji 0,5 % až 1,5 % hmotnostních diaminu.

Diaminy vhodné pro využití v kompozici podle tohoto vynálezu mají obecný vzorec XIV,



kde každé R^9 je nezávisle vybráno ze skupiny obsahující vodík, C_1 - C_4 lineární nebo rozvětvený alkyl, alkylenoxy obecného vzorce II,



kde R^{10} je C_2 - C_4 lineární nebo rozvětvený alkylen a jejich směsi; R^{11} je vodík, C_1 - C_4 alkyl a jejich směsi; y je 1 až 10; X je jednotka vybraná z:

i) C_3 - C_{10} lineární alkylen, C_3 - C_{10} rozvětvený alkylen, C_3 - C_{10} cyklický alkylen, C_3 - C_{10} rozvětvený cyklický alkylen, alkylenoxyalkylen obecného vzorce XV,



kde R^{10} a y jsou stejně definované jak je uvedeno výše.

ii) C_3 - C_{10} lineární, C_3 - C_{10} rozvětvený lineární, C_3 - C_{10} cyklický, C_3 - C_{10} rozvětvený cyklický alkylen, C_6 - C_{10} arylen, kde řečená jednotka obsahuje jednu nebo více

elektrony poskytujících nebo elektrony přitahujících skupin, která poskytuje diamin s pK_a větší než 8; a

iii) kombinace i) a ii)

Preferované diaminy podle tohoto vynálezu mají pK_1 a pK_2 , které jsou v rozsahu od 8 do 11,5 výhodněji od 8,4 do 11, ještě výhodněji od 8,6 do 10,75. Pro účely tohoto vynálezu výraz " pK_a " je shodný s výrazy " pK_1 " a " pK_2 " a to jak individuálně tak dohromady. Výraz pK_a se zde používá během celé specifikace stejným způsobem jako je vědecky běžně užíván. Hodnoty pK_a se snadno získají ze standardních literárních zdrojů například, "Critical Stability Constants: Volume 2, Amines" od Smith and Martel, Plenum Press, N.Y. and London, (1975).

Jako aplikovaná definice zde, hodnoty pK_a diaminů jsou specificky měřené ve vodném roztoku při 25 °C mající iontovou sílu od 0,1 do 0,5 M. Hodnota pK_a užitá zde je rovnovážná konstanta závislá na teplotě a iontové síle, proto hodnoty uvedené v literatuře, neměřené výše popsaným způsobem, nemusí být úplně shodné s hodnotami a rozsahy, které obsahuje tento vynález. Aby došlo k vyloučení dvojznačnosti relevantní podmínky a/nebo reference použité pro pK_a tohoto vynálezu jsou definovány stejně jako v "Critical Stability Constants: Volume 2, Amines". Jeden typický postup měření je potenciometrická titrace kyseliny hydroxidem sodným a určení pK_a vhodnou metodou jak popsáno v "The Chemist's Ready Reference Handbook" od Shugar a Dean, McGraw Hill, NY, 1990.

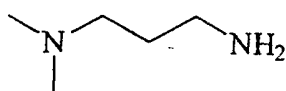
Preferované diaminy pro jejich účinnost a dostupnost jsou,

1,3-bis(methylamino)cyklohexan, 1,3-diaminopropan ($pK_1=10,5$; $pK_2=8,8$),
1,6-diaminohexan ($pK_1=11$; $pK_2=10$), 1,3-diaminopenthan (Dytek EP) ($pK_1=10,5$; $pK_2=8,9$),

2-methyl-1,5-diaminopenthan (Dytek A) ($pK_1=11,2$; $pK_2=10$). Ostatní preferované materiály jsou primární/primární diaminy mající alkylénové spacery v rozsahu C_4-C_8 . Obecně primární diaminy mají přednost před sekundárními a terciárními diaminy.

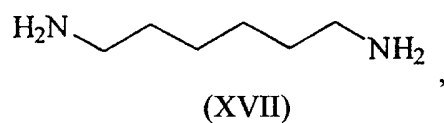
Následují bezlimitní příklady diaminů vhodných pro použití v tomto vynálezu.

1-N,N-dimethylamino-3-aminopropan vzorce XVI,

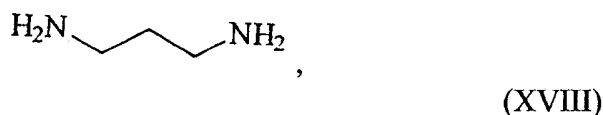


(XVI)

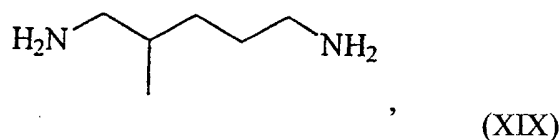
1,6-diaminohexan vzorce XVII,



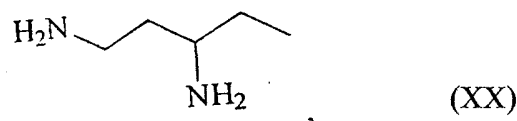
1,3-diaminopropan vzorce XVIII,



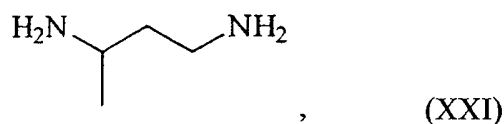
2-methyl-1,5-diaminopentan vzorce XIX,



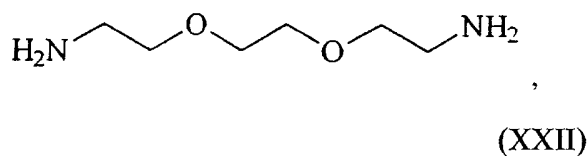
1,3-diaminopentan, dostupný pod obchodním názvem Dytek EP, vzorce XX,



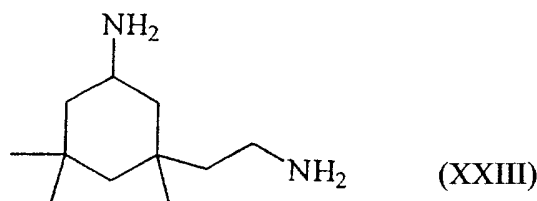
1,3-diaminobutan vzorce XXI,



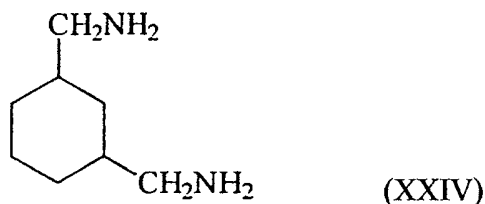
Jeffamine EDR 148, diamin mající alkylenoxidovou kostru, vzorce XXII,



3-methyl-3-aminoethyl-5,5-dimethyl-1-aminocyklohexan (isoforon diamin) vzorce XXIII,



1,3-bis(aminomethyl)cyklohexan, vzorce XXIV,



Přídavné ingredience

Plnidlo - kompozice podle tohoto vynálezu může dále obsahovat systém plnidel. Jakýkoliv běžný systém plnidel je zde vhodný pro použití, včetně hlinitokřemičitých materiálů, křemičitanů, polykarboxylátů a mastných kyselin, materiály jako ethylendiamin tetraacetát, jako látky odstraňující kovové ionty jako jsou aminopolyfosfonáty, obzvláště ethylendiamin tetramethylenfosfonová kyselina a diethylen triamin pentanmethylenfosfonová kyselina. Ačkoliv jsou méně preferovány kvůli vlivu na životní prostředí, fosfátová plnidla se zde dají také použít.

Vhodná polykarboxylátová plnidla pro použití zde jsou, kyselina citrónová, s výhodou ve formě ve vodě rozpustné soli, deriváty kyseliny jantarové obecného vzorce XXV,



kde je C10-20alkyl nebo alkenyl, s výhodou C12-16, nebo kde R je substituováno hydroxylem, sulfo, sulfoxyl nebo sulfonovým substituentem. Zvláštní případ zahrnuje lauryl sukcinát, myristil sukcinát, palmityl sukcinát, 2-dodecenylyl sukcinát, 2-tetradecenylyl sukcinát. Sukcinátová plnidla jsou s výhodou ve formě jejich ve vodě rozpustných solí, zahrnující sodnou, draselnou, amonnou a alkanolamonnou sůl.

Další vhodné polykarboxyláty jsou oxidosukcináty a směsi tartrát monojantarové a tartrát dijantarové kyseliny jako je popsána v US 4,663,071.

Pro kapalně provedení jsou obzvláště vhodné jako plnidla mastné kyseliny, které jsou nasycené nebo nenasycené C10-18 mastné kyseliny, stejně jako jejich odpovídající mýdla. Výhodné nasycené druhy mají od 12 do 16 uhlíkových atomů v alkylovém řetězci. Výhodná nenasycená mastná kyselina je kyselina olejová. Další vhodné systémy plnidel pro kapalnou kompozici jsou založeny na dodecenylyl jantarové a citrónové kyseliny.

Detergentní soli plnidel jsou obvykle obsaženy v množství od 3 % do 50 % hmotnostních v kompozicích, s výhodou od 5 % do 30 % a nejčastěji od 5 % do 25 % hmotnostních.

Další možné detergentní ingredience

Enzymy - Detergentní kompozice podle tohoto vynálezu může dále obsahovat jeden nebo více enzymů, které poskytují užitek v čistícím procesu. Řečené enzymy zahrnují enzymy vybrané z celulas, hemicelulas, peroxidas, proteas, glukoamylas, amylas, lipas, kutinas, pektinas, xylanas, reduktas, oxidas, fenoloxidas, lipooxygenas, ligninas, pullulanas, tannas, pentosanas, malanas, β -glukanas, arabinosidas a jejich směsí. Výhodná směs je detergentní kompozice mající koktejl ze všech běžně aplikovaných enzymů jako jsou proteasy, amylasy, lipasy, kutinasy nebo celulasy. Jsou-li enzymy přítomné v kompozici je jejich množství 0,0001 % až 5 % hmotnostních aktivního enzymu na detergentní kompozici.

Proteolytické enzymy - proteolytické enzymy mají původ z živočichů, rostlin nebo s výhodou z mikroorganismů. Proteasy pro použití zde v detergentních kompozicích zahrnují (nejen tyto) trypsin, subtilisin, chymotrypsin a proteasy typu elastas. Výhodné pro použití zde jsou proteolytické enzymy typu subtilisinu. Obzvláště výhodný je serin proteolytický enzym získaný z *Bacillus subtilis* a/nebo z *Bacillus licheniformis*.

Vhodné proteolytické enzymy zahrnují Novo Industri A/S Alkalase[®] (výhodné), Esperase[®], Savinase[®] (Copenhagen, Denmark), Gist-brocades' Maxatase[®], Maxacal[®] a Maxapem 15[®] (protein sestavený Maxacal[®]) (Delft, Netherlands), a subtilisin BPN a BPN' (výhodnější), který je komerčně dostupný. Výhodné proteolytické enzymy jsou také modifikované bakteriální serin proteasy, jako ty vyrobené Genencor International, Inc. (San Francisco, California), která je popsána v European Patent 251,446B, vydaném 28.prosince, 1994 (obzvláště strany 17, 24, 98) a které jsou zde také nazývány "Proteasy B". U.S. Patent 5,030,378, Venegas, vydáno 9.července, 1991, pojednává o modifikovaných bakteriálních serin proteolytických enzymech (Genencor International), které se zde nazývají "Proteasy A" (stejně jako BPN'). Hlavně v odstavcích 2 a 3 v U.S. Patent 5,030,378 pro úplný popis, zahrnuje aminosekvence Proteasy A a její variace. Další proteasy se prodávají pod obchodními jmény: Primase, Durazym, Opticlean a Optimase. Výhodné proteolytické enzymy se potom vybírají ze skupiny obsahující Alcalase[®] (Novo Industry A/S), BPN', Proteasa A a Proteasa B (Genencor) a jejich kombinace. Proteasa B je nejvýhodnější.

Zvláštní význam pro použití zde mají proteasy popsané v U.S. Patent No.5,470,733.

Také proteasy popsané v naší připojené žádosti USSN 08/136,797 může být zahrnuta do detergentní kompozice tohoto vynálezu.

Další výhodná proteasa známá jako "Proteasa D" je varianta karbonyl hydrolasy mající sekvenci aminokyseliny nenalezenou v přírodě, která je odvozená od prekurzoru karbonyl hydrolasy substitucí jiné aminokyseliny pro prularitu aminokyselinových zbytků do pozice v karbonyl hydrolasy rovné +76, s výhodou také ve směsi s jedním nebo více aminokyselinovými zbytky v pozici vybrané z skupiny obsahující +99, +101, +103, +104, +107, +123, +27, +105, +109, +126, +128, +135, +156, +166, +195, +197, +204, +206, +210, +216, +217, +218, +222, +260, +265 a/nebo +274 podle číslování *Bacillus amyloliquefaciens subtilisin*, jako je popsán v WO 95/10615 vydaném 20.dubna, 1995 Genencon International (A.Baek nazvané "Protease - Containing Cleaning Compositions" mající U.S. Seriál No. 08/322,676 vydáno 13.října, 1994).

Využitelné proteasy jsou také popsány v PCT publikacích: WO 95/30010 publikováno 9.listopadu, 1995 společností Procter & Gamle; WO 95/30011 publikováno 9.listopadu, 1995 společností Procter & Gamle; WO 95/29979 publikováno 9.listopadu, 1995 společností Procter & Gamle.

Enzymy proteasy jsou součástí kompozic podle vynálezu v úrovni od 0,0001 % do 2 % hmotnostních, aktivního enzymu v kompozici.

Amylasy - Amylasy (α a/nebo β) mohou být zahrnuty pro odstranění skvrn na bázi cukrů. Vhodné amylasy jsou Termamyl[®] (Novo Nordisk), Fungamyl[®] a BAN[®] (Novo Nordisk). Enzymy mohou mít jakýkoliv vhodný původ, jako je rostlinný, živočišný, bakteriální, kvasinkový a enzymy hub. Enzymy amylasy jsou běžně obsaženy v detergentní kompozici v úrovních od 0,0001 % do 2 %, výhodněji od 0,0001 % do 0,5 %, ještě výhodněji od 0,0005 % do 0,1 %, ještě výhodněji od 0,001 % do 0,05 % hmotnostních aktivního enzymu v detergentní kompozici.

Enzymy amylasy také zahrnují ty popsané v WO95/26397 a v připojené aplikaci Novo Nordisk PCT/DK96/00056. Další specifické amylasy použitelné v detergentní kompozici tohoto vynálezu zahrnují:

a) α -amylasy charakterizované tím, že mají specifickou aktivitu nejméně o 25 % vyšší než specifická aktivita Termamyl[®] v teplotním rozmezí od 25 °C do 55 °C a hodnotu pH v rozmezí

od 8 do 10, měřeno Phadebas[®] α -amylase activity assay. Aktivita α -amylase je popsána v α -amylase activity assay Phadebas[®] na stranách 9 až 10, WO95/26397.

b) α -amylasy podle a) obsahují amino sekvenci ukázanou v SEQ ID seznam ve výše citované referenci nebo α -amylasy, které jsou nejméně z 80 % homologenní s aminokyselinovými sekvencemi ze seznamu SEQ ID.

c) α -amylasy podle a) získaných z alkalofilických druhů Bacillus, obsahující následující amino sekvenci v N-terminalu: His-His-Asn-Gly-Thr-Asn-Gly-Thr-Met-Met-Gln-Tyr-Phe-Glu-Trp-Tyr-Leu-Pro-Asn-Asp.

Polypeptid je považován za X% homologický k mateřské amylase, když srovnání jednotlivých aminokyselinových sekvencí, provedených podle algoritmu, jako je ten popsán Lipman a Pearson v Science 227, 1985, p. 1435, odhaluje identitu X %.

d) α -amylasy podle a-c), kde α -amylasa je získatelná z alkalofilických druhů Bacillus; a obzvláště z jakéhokoli druhu NCIB 12289, NCIB 12512, NCIB 12513 a DSM 935.

V kontextu tohoto vynálezu termín „získatelná z“, určuje nejen amylasy produkované rodem Bacillus, ale také amylasy kódované sekvencemi DNA izolovaných z rodu Bacillus a produkovaných hostitelským organismem transformovaným přesunem řečené DNA sekvence.

(e) α -amylasa vykazující pozitivní imunitní cross-reaktivitu s protilátkami vzniklými proti α -amylasám mající aminokyselinovou sekvenci odpovídající α -amylasám v a-d).

(f) Varianty následujících mateřských α -amylas, které i) mají jednu z aminokyselinových sekvencí odpovídajících α -amylasám popsaných v a-e) nebo ii) vykazují nejméně 80% homologii s jednou nebo více z uvedených aminokyselinových sekvencí a/nebo vykazují imunologickou cross-reaktivitu protilátkami vzniklými proti α -amylase mající jednu z uvedených aminokyselinových sekvencí a/nebo je kódována DNA sekvencí, která hybridyzuje se stejným vzorkem jako DNA sekvence kódovaná α -amylasou mající jednu z řečených aminokyselinových sekvencí; v těchto jejich variantách:

1. nejméně jeden aminokyselinový zbytek mateřské α -amylasy byl vymazán; a/nebo
 2. nejméně jeden aminokyselinový zbytek mateřské α -amylasy byl nahrazen jiným aminokyselinovým zbytkem; a/nebo
 3. nejméně jeden aminokyselinový zbytek byl vložen vzhledem k řečené α -amylase ;
- řečené varianty aktivity α -amylasy vykazují nejméně jednu z následujících vlastností k řečené mateřské α -amylase: zvýšenou termostabilitu, zvýšenou stabilitu vůči oxidaci, sníženou závislost na Ca iontu, zvýšenou stabilitu a/nebo α -amylolytickou aktivitu od neutrálního do

relativně vysoké hodnoty pH, zvýšenou α -amylolytickou aktivitu při relativně vysoké teplotě a zvýšený nebo snížený izoelektrický bod (pI) tak, že se hodnota pI lépe shoduje s pH media.

Tyto změny jsou popsány v patentové aplikaci PCT/DK96/00056.

Ostatní vhodné amylasy, které se hodí zahrnout jsou například: α -amylolasy popsané v GB 1,296,839 to Novo; RAPIDASE[®], International Bio-Synthetics, Inc. and TERMAMYL[®], Novo. FUNGAMYL[®] je obzvláště použitelný. Enzymové inženýrství s lepší stabilitou například stabilita vůči oxidaci je známo. Prostudujte např. J. Biological Chem., Vol. 260, číslo 11, červen 1985, pp. 6518-6521. Určení zástupci této kompozice mohou používat amylasy se zlepšenou stabilitou v detergentech jako jsou typy pro automatické mytí nádobí, obzvláště se zlepšenou stabilitou vůči oxidaci měřeno proti referenčnímu bodu TERMAMYL[®] při komerčním použití v roce 1993. Tyto amylasy zde sdílejí charakteristiku jako amylasy se zvýšenou stabilitou, charakterizováno při nejmenším měřitelném zlepšení jednoho nebo více faktorů z: stabilita vůči oxidaci, např. vůči peroxidu vodíku/tetraacetyl ethylendiaminu v pufovaném roztoku při pH 9 až 10, tepelná stabilita, např. při běžných mycích teplotách 60 °C; alkalická stabilita, např. při pH od 8 do 11, měřeno vůči výše zmíněnému referenčnímu bodu amylas. Stabilita se dá měřit jakýmkoliv vědecky popsaným testem. Prostudujte např. zprávu popsanou v WO 9402597. Amylasy se zvýšenou stabilitou se mohou získat z Novo nebo z Genencor Internationale. Jedna z vysoce preferovaných tříd amylas zde má společný znak, že se odvozuje cílenou mutagenasou od jedné či více Bacillus amylas, obzvláště od Bacillus α -amylas, bez hledu na to, jestli jeden, dva nebo více rodů amylas jsou skutečnými prekurzory. Amylasy se zvýšenou stabilitou vůči oxidaci ve srovnání s výše zmíněnými amylasami jsou výhodnější obzvláště při bělení, ještě výhodnější při bělení kyslíkem, jako odlišení od bělení chlorem, v této detergentní kompozici. Takové amylasy zahrnují a) amylasa dle výše připojené WO 9402597, Novo, 3. února, 1994, jako další ilustrace mutantů od druhu, ve které se substituce provádí, použitím alaninu a threoninu, s výhodou threoninu, methioninového zbytku nacházející ho se v pozici 197 B. licheniformis alpha-amylase, známá jako TERMAMYL[®] nebo změna homologické pozice podobné rodičovské amylase, jako je B. amyloglucosyltransferase, B. subtilis nebo B. stearothermophilus; b) amylasy se zvýšenou stabilitou popsané Genencor Internationale v práci nazvané „Oxidatively Resistant alpha-Amylases“, uveřejněno na 207. American Chemical Society National Meeting, 13.-17. března 1994, C. Mitchinson. Tam bylo zaznamenán bělicí účinek α -amylas v detergentech pro automatické mytí nádobí, ale zlepšení stability vůči oxidaci bylo provedeno společností Genecor z B.

licheniformis NCIB8061. Methionin (Met) byl určen jako nejpravděpodobnější zbytek k modifikaci. Methionin byl substituován jednou z pozic 8, 15, 197, 256, 304, 366 a 438 vedoucím ke specifickým mutantům, obzvláště důležitá je existence M197L a M197T s M197T varianty, které jsou nejstabilnější. Stabilita byla měřená v CASCADE[®] a SUNLIGHT[®];

c) zvláště preferovaná amylasa zde zahrnuje amylasní variace mající další modifikaci v základu jak je popsáno v WO 9510603 A a jsou dostupné jako od zplnomocněnce společnosti Novo, jako DURAMYL[®]. Další zvláště preferované amylasy stabilní vůči oxidaci zahrnují ty popsané v WO 9418314 od Genencor International a WO 9402597 od Novo. Jakékoliv další amylasy stabilní vůči oxidaci mohou být použity, například jako derivované cílenou mutagenasou ze známých chimerických, hybridních nebo jednoduchých mutantních matečných forem dostupných amylas. Další enzymatické modifikace jsou dosažitelné. Prostudujte za tímto účelem WO 9509909 A od společnosti Novo.

Různé enzymy karbohydrasy, které vykazují antimikrobiální aktivitu se mohou zahrnout do tohoto vynálezu. Takové enzymy zahrnují endoglykosidasy, Typ II endoglykosidasy a glukosidasy jako popsané v U.S. Patent Nos. 5,041,236, 5,395,541, 5,238,843 a 5,356,803 jejich popisy jsou připojeny v referenci.

Samozřejmě ostatní enzymy, které mají antimikrobiální aktivitu mohou být také použity, hlavně jsou to peroxidasy, oxidasy a další různé enzymy.

Je také možné zahrnout enzymový stabilizační systém do kompozice podle tohoto vynálezu, jestliže jakýkoliv enzym je přítomný v kompozici.

Parfémy - Parfémy a parfémové ingredience použitelné v této kompozici a procesu obsahuje širokou řadu přírodních nebo syntetických chemických ingrediencí, mimo jiné aldehydy, ketony, estery. Také zahrnují různé přírodní extrakty a esence, které mohou obsahovat směs příměsí jako je, pomerančový olej, citrónový olej, růžový extrakt, levandule, pižmo, pačuli, balzámová esence, santálový olej, borovicový olej, cedr a podobné. Hotové parfémy mohou obsahovat velkou směs takových ingrediencí. Hotové parfémy jsou obvykle obsaženy v detergentních kompozicích od 0,01 % do 2 % hmotnostních a jednotlivé parfémové ingredience jsou obsaženy v hotovém parfému od 0,0001 % do 90 % .

Příklady parfémových ingrediencí, které se dají zde použít zahrnují:

7-acetyl-1,2,3,4,5,6,7,8-oktahydro-1,1,6,7-tetramethyl naftalen; methyl jonon; gama methyl jonon; methyl cedrylon; methyl dihydrojasmonát;
 methyl-1,6,10- trimethyl-2,5,9-cyklo dodekatrien-1-yl keton;
 7-acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl tetralin; 4-acetyl-6-tertc-butyl-1,1-dimethyl indan;
 para-hydroxyfenyl-butanon; benzofenon; methyl betanaftyl keton;
 6-acetyl-1,1,2,3,3,5-hexamethyl indan;
 5-acetyl-3-isopropyl-1,1,2,6-tetramethyl indan; 1-dodokanal;
 4-(4-hydroxy--4-methylpentyl)-3-cyklohexen-1-karbaldehyd; 7-hydroxy-3,7dimethyl oktanal;
 10-undecen-1-al; izo-hexenyl cyklohexyl karboxaldehyd; formyl tricyclodekan, produkty kondenzace hydroxycitronellalu a methyl antranilátu, produkty kondenzace hydrxycitronellalu a indolu, produkty kondenzace fenylacetaldehydu a indolu;
 2-methyl-3-(para-tertc-butylfenyl)-propionaldehyd; ethyl vanilin; heliotropin; hexyl cinnamyl aldehyd; amyl cinnamyl aldehyd; 2-methyl-2-(para-izo-propylfenyl)-propionaldehyd; kumarin; gama dekalakton; cyklopntadekanolid;
 lakton kyseliny 16-hydroxy-9-hexadecenové;
 1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyklopenta- gama-2-benzopyran; beta-naftol methyl ether; ambroxan; dodekahydro-3a,6,6,9a-tetramethyl-nafto[2,1b]furan; cedrol,
 5-(2,2,3-trimethylcklopent-3-ennyl) -3-methylpentan-2-ol;
 2-ethyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyklopenten-1-yl)-2-buten-1-ol; kariofyllen alkohol;
 tricyklodecenyl propionát; tricyklodecenyl acetát; benzyl salicilát; cedryl acetát;
 a para-(tertc-butyl)cyklohexyl acetát.

Obzvláště preferované parfémové materiály jsou ty, které poskytují největší zlepšení vůně hotových kompozicích obsahujících cellulásy. Tyto parfémy zahrnují mimo jiné: hexyl cinnamyl aldehyd; 2-methyl-3-(para-tertc-butylfenyl)-propionaldehyde;
 7-acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl tetralin;
 7-acetyl-1,2,3,4,5,6,7,8-oktahydro-1,1,6,7-tetramethyl naftalen; benzyl salicilát;
 para-tertc-butyl cyklohexyl acetát; methyl dihydrojasmonát; beta-naftol methyl ether; methyl beta-naftyl keton; 2-methyl-2-(para-izo-propylfenyl)-propionaldehyd;
 1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl-cyklopenta-gama-2-benzopyran;
 dodekahydro-3a,6,6,9a-tetramethylnafto[2,1b]furan; anisaldehyd; kumarin; cedrol; vanilin;
 cyklopentadekanolid; tricyklodecenyl acetát; a tricyklodecenyl propionát.

Další parfémové materiály obsahují esenciální oleje, pryskečičnaté látky a pryskyřice ze všech možných zdrojů mimo jiné: Peruánský balzám, pryskyřice Olibanum, sturačová pryskyřice, pryskyřice labdanum, muškát, kasiový olej, benzoinová pryskyřice, koriandr a lavandin. Další parfémové chemikálie zahrnují fenyl ethyl alkohol, terpineol, linalool, linalyl acetát, geraniol, nerol, 2-(1,1-dimethylethyl)-cyklohexanolacetát, benzyl acetát a eugenol. Nosiče jako např. diethylftaláty se dají použít v hotové parfémové kompozici.

Chelatační činidla

Zde zmíněná detergentní kompozice může také příležitostně obsahovat jeden nebo více železo nebo/a mangan chelatujících činidel. Takové chelatační činidlo se vybírá ze skupin obsahujících amino karboxyláty, amino fosfonáty, polyfunkčně substituovaná aromatická chelatační činidla a jejich směsi, stejně jako u všech výše uvedených. Bez nějaké vazby k teorii, se věří, že užitek těchto materiálů spočívá v jejich zvláštní schopnosti odstranit ionty železa a manganu z mycího roztoku a vytvořit z nich rozpustné cheláty. Amino karboxyláty používané jako příležitostná chelatační činidla zahrnují ethylendiamintetraacetáty, N-hydroxyethylethylendiamintriacetát, nitril-3-acetát, ethylendiamin tetrapro-prionát, triethyltetraaminhexacetát, diethyltriaminpentacetát a ethanol diglyciny, alkalické kovy amonné soli a substituované amonné soli a jejich směsi.

Amino fosfonáty jsou také vhodná chelatační činidla v kompozici vynálezu, když je nízká úroveň celkového fosforu, je jejich přítomnost povolena v detergentní kompozici a zahrnují ethylendiamintetrakis (methyenefosfonáty) jako DEQUEST. Předností těchto amino fosfonátů je, že neobsahují alkylovou nebo alkenylovou skupinu s více než šesti atomy uhlíku.

Polyfunkčně-substituovaná aromatická chelatační činidla jsou také použitelná v této kompozici. Prostuduj U.S. Patent 3,812,044, vydáno 21. Května, 1974, v Connor. Preferované složení tohoto typu v kyselé formě jsou dihydroxydisulfobenzeny jako je 1,2-dihydroxy-3,5-disulfobenzen.

Preferované bio-rozložitelné chelatační činidlo zde použitelné je ethylendiamin disukcinát ("EDDS"), obzvláště [S,S] izomer popsáný v U.S. Patent 4,704,233, 3. listopadu, 1987, Hartman and Perkins.

Zde zmíněná kompozice může také obsahovat vodou rozpustnou methyl glycin dioctovou kyselinu (MGDA) jako volnou kyselinu nebo její sůl jako chelatační činidlo nebo plnidlo. Podobně tak zvaná slabá plnidla jako citráty se také používají jako chelatační činidla.

Při použití, tato chelatační činidla obvykle obsahují od 0,1 % do 15 % hmotnostních detergentní kompozice. S výhodou, obsahují chelatační činidla při použití od 0,1 % do 3 % hmotnostních detergentní kompozice.

pH kompozice

Kompozice pro mytí nádobí podle tohoto vynálezu je během mytí podrobena kyselým stresům vzniklým zbytky jídla. Aby kompozice s pH větším než 7 byla efektivnější, měla by obsahovat kapalné pufovací činidlo, které obecně poskytuje alkaličtější pH v kompozici a ve zředěném roztoku, od 0,1 % do 0,4 % hmotnostních vodného roztoku kompozice. Hodnota pK_a tohoto pufovacího činidla by měla být o 0,5 až 1,0 jednotek pH nižší než požadovaná hodnota pH kompozice (určení popsáno výše). S výhodou by pH pufovacího činidla mělo být 7 až 10. Za těchto podmínek pufovací činidlo neefektivněji kontroluje pH při použití jeho nejmenšího množství.

Pufovací činidlo může být samo aktivním detergentem nebo to může být nízkomolekulární organický či anorganický materiál, který je použit v kompozici a samovolně udržuje alkalické pH. Preferovaná pufovací činidla pro kompozici tohoto vynálezu jsou sloučeniny obsahující dusík. Některé příklady mohou být aminokyseliny jako je lysin nebo nižší alkohol aminy jako mono-, di- a triethanolamin. Další preferovaná pufovací činidla obsahující dusík jsou tri(hydroxymethyl)amino methan ($(HOCH_2)_3CNH_3$ (TRIS), 2-amino-2-ethyl-1,3-propandiol, 2-amino-2-methyl propanol, 2-amino-2-methyl-1,3-propadiol, glutamát disodný, N-methyl diethanolamid, 1,3-diamino-propanol, N,N'-tetra-methyl-1,3-diamino-2-propanol, N,N-bis(2-hydroxyethyl)glycin (bicin) a N-tris (hydroxymethyl)methyl glycin (tricin). Směs jakékoliv výše uvedené látky je také přijatelná. Užitečné anorganické zdroje alkalických pufrů zahrnují alkalické fosfáty kovů a alkalické karbonáty kovů např., karbidonát sodný, polyfosfát sodný. Pro další pufrů prostuduj McCutcheonův EMULSIFIERS AND DETERGENTS, North America Edition, 1997, McCutcheon Division, MC Publishing Company Kirk and WO 95/07971 oba jsou připojeny v referenci.

Pufovací činidla jsou-li používána, je jejich podíl v kompozici tohoto vynálezu od 0,1 % do 15 %, výhodněji od 1 % do 10 %, ještě výhodněji od 2 % do 8 % hmotnostních v kompozici.

Ionty vápníku a hořčíku

Přítomnost (divalentních) iontů vápníku a/nebo hořčíku zvyšuje schopnost odstraňování mastnoty u různých kompozic, např. u kompozic obsahujících alkylethoxy sulfáty a/nebo amidy polyhydroxy mastných kyselin. Toto je obzvláště pravda je-li kompozice použita v měkčené vodě obsahující málo divalentních iontů. Věří se, že ionty vápníku a/nebo hořčíku zvyšují aktivitu povrchově aktivních látek na rozhraní voda/olej, tak snižují povrchové napětí a zlepšují odstraňování mastnoty.

Kompozice podle tohoto vynálezu obsahující ionty vápníku a/nebo hořčíku vykazuje dobré odstraňování mastnoty, jemnost k pokožce a poskytuje dobrou stabilitu při uskladnění. Tyto ionty mohou být přítomny v kompozici v aktivní úrovni od 0,1 % do 4 %, výhodněji od 0,3 % do 3,5 %, ještě výhodněji od 0,5 % do 1 % hmotnostních.

Přednostně se ionty vápníku a/nebo hořčíku přidávají ve formě hydroxidu, chloridu, acetátu, formátu, oxidu nebo nitrátu do kompozice podle tohoto vynálezu. Ionty vápníku se dají také přidat ve formě soli kyseliny hydrátropové.

Množství iontů vápníku a hořčíku přítomných v kompozici tohoto vynálezu závisí na celkovém množství povrchově aktivní látky v kompozici. Jsou-li ionty vápníku přítomné v kompozici vynálezu, molární poměr iontů vápníku k aniontové povrchově aktivní látce by měl být od 0,25:1 do 2:1.

Formulace takových divalentní ionty obsahujících kompozic v alkalické pH matici je složitá díky nekompatibilitě divalentních iontů, obzvláště hořčíku s hydroxidovými ionty. Když se oba divalentní ionty a alkalické pH zkombinují s povrchově aktivní směsí vynálezu, odstranění mastnoty je zvýšené a to jak alkalickým pH tak divalentními ionty. Během skladování se stabilita kompozice podstatně snižuje díky vzniku hydroxidových precipitátů. Proto může být nezbytné použití chelatačních činidel výše uvedených.

Ostatní ingredience

Detergentní kompozice bude dále obsahovat jeden nebo více čistících přípravků vybraných z následující skupiny: polymery uvolňující mastnotu, polymerní dispersanty, polysacharidy, abraziva, baktericidy, dehtové inhibitory, plnidla, enzymy, barviva, pufry, činidla proti houbám a plísním, hmyzí repelenty, parfémy, hydratropy, zahušťovače, pomocné materiály, tvůrci pěny, optické zjasňovače, anti-korozní prostředky, stabilizátory, antioxydanty a chelatační činidla. Velké množství dalších různých ingrediencí použitelných v detergentních kompozicích může být zahrnuto do této kompozice, zahrnující další aktivní

ingredience, nosiče, hydratropy, antioxydanty, pomocné materiály, barviva a pigmenty, rozpouštědla kapalných formulací, tuhá plnidla kompozicí atd. Je-li chtěná vyšší tvorba pěny, přidávají se do kompozice zvyšovače pěny jako je C₁₀-C₁₆alkanolamidy v množství 1 % až 10 %. C₁₀-C₁₄monoethanol a diethanol amidy ilustrují typickou třídu takových zvyšovačů. Použití takového zvyšovače tvorby pěny s vysokým přídavkem pěnicí povrchově aktivní látky jako jsou amino oxidy, betainy a sultainy výše uvedené je také výhodné.

Antioxydant může být také přidán do kompozice podle tohoto vynálezu. Může to být jakýkoliv běžně používaný antioxydant v detergentních kompozicích, jako je 2,6-di-terc-butyl-4-methylfenol (BHT), karbamáty, askorbáty, thiosulfáty, monoethanolamin(MEA), diethanolamin, triethanolamin atd. Je výhodné, aby antioxydant, je-li přítomen v kompozici, byl v množství 0,001 % až 5 % hmotnostních.

Různé čisticí ingredience použité v této kompozici se dají dále stabilizovat absorpcí ingredience na pórovitý hydrofóbní substrát, poté pokryt substrát hydrofóbní pokrývkou. Je výhodné, když jsou čisticí ingredience smíchány s povrchově aktivní látkou před absorpcí na pórovitý substrát. Při použití jsou čisticí ingredience uvolněny z substrátu do vodného mycího roztoku, kde uplatní svou čisticí schopnost.

Pro ukázkou této techniky podrobněji. Porézní hydrofóbní silika (obchodním názvem SIPERNAT D10, DeGussa) se smíchá se směsí proteolytického enzymu obsahujícího 3 % až 5 % C₁₃₋₁₅ethoxylovaného alkoholu (EO 7) neionogenní povrchově aktivní látky. Typicky tvoří roztok enzym/povrchově aktivní látka 2,5 násobek váha siliky. Výsledný prášek je rozptýlen mícháním v silikonovém oleji (mohou se použít různé silikonové oleje viskozity 500 až 12 500). Výsledná disperze silikonového oleje je emulgována nebo přímo přidána do finální detergentní matrice. V tomto případě ingredience jako barviva, flouresceiny, kondicionéry vláken, hydrolyzovatelné povrchově aktivní látky, výše zmíněné enzymy, bělidla, bělicí aktivátory a katalyzátory a fotoaktivátory mohou být chráněny pro použití v detergentech zahrnující kapalnou detergentní kompozice pro prádelny.

Dále tyto detergenty pro ruční mytí nádobí obsahují hydratropy. Vhodné hydratropy zahrnují sodné, draselné, amonné nebo ve vodě rozpustné amonné soli kyseliny toluen sulfonové, naftalen sulfonové, kumeno sulfonové a xylen sulfonové.

Detergentní kompozice tohoto vynálezu může mít jakoukoliv formu, to je granule, pasta, gel nebo kapalina. Nejvíce preferovaná je kapalná a gelová forma.

Kapalná detergentní kompozice může obsahovat vodu nebo jiné rozpouštědlo jako nosič. Nízkomolekulární primární či sekundární alkoholy např. methanol, ethanol, propanol a isopropanol jsou vhodné. Monohydroxy alkoholy jsou výhodné kvůli rozpouštění povrchových látek, ale polyalkoholy ty, které obsahují 2 až 6 uhlíkových atomů a 2 až 6 hydroxylových skupin (např. 1,3-propandiol, ethylen glykol, glycerin a 1,2-propandiol) se dají také použít. Kompozice obsahuje 5 % až 90 %, obvykle 10 % až 50 % takových nosičů.

Příkladem procesu na výrobu granulované detergentní kompozice je: lineární alkybenzensulfonát, kyselina citrónová, silikát sodný, síran sodný, parfém, diamin a voda se zahřeje, zamíchá a rozdrťí. Výsledná rozprášená tekutina se vysuší na granule.

Příklad procesu na přípravu kapalné detergentní kompozice je: citrát se přidá do čisté vody a rozpustí. K tomuto roztoku se přidá amin oxid, betain, ethanol, hydratrop a neionogenní povrchově aktivní látka. Není-li čistá voda dostupná, citrát se přidá k výše uvedenému roztoku a mícháním rozpustí. Teď se přidá kyselina pro neutralizaci formulace. Výhodné je vybrat některou z těchto organických kyselin maleinová a citrónová, anorganické minerální kyseliny se dají také použít. Výhodné je hned za kyselinou přidat diamin do formulace. AExS se přidává jako poslední.

Nevodné kapalné detergenty

Příprava kapalných detergentních kompozicí, kde voda není nosícím médiem, se dá provést dle následujících návodů v U.S. Patents 4,753,570; 4,767,558; 4,772,413; 4,889,652; 4,892,673; GB-A-2,158,838; GB-A-2,195,125; GB-A-2,195,649; U.S. 4,988,462; U.S. 5,266,233; EP-A-225,654 (6/16/87); EP-A-510,762 (10/28/92); EP-A-540,089 (5/5/93); U.S. 4,615,820; EP-A-565,017 (10/13/93); EP-A-030,096 (6/10/81), jsou připojené v referenci. Takové kompozice mohou obsahovat různé zvláštní čisticí ingredience stabilně suspendované. Takové nevodné kompozice obsahují KAPALNOU FÁZI a také případně s výhodou PEVNOU FÁZI, vše je popsáno podrobněji a citováno v referenci.

Kompozice podle tohoto vynálezu se dá použít pro vznik kapalného mycího roztoku pro ruční mytí nádobí. Obecně, účinné množství takové kompozice se přidává do vody, aby vznikl vodný mycí nebo namáčecí roztok. Vzniklý vodný roztok se poté dostává do kontaktu s nádobím.

Účinné množství detergentní kompozice zde přidané k vodě za vzniku vodného čisticího roztoku obsahuje množství dostatečné ke vzniku od 500 do 20 000 ppm kompozice ve vodném roztoku. Výhodněji od 800 do 5000 ppm detergentní kompozice ve vodném čisticím roztoku.

Způsoby použití vynálezu

Tento vynález se týká metod jak zvýšit objem a trvalost pěny během ručního mytí a čištění stolního nádobí i nádobí pro vaření, obsahující kontakt zmíněného nádobí s vodným roztokem detergentní kompozice vhodné pro ruční mytí nádobí, uvedená kompozice obsahuje:

- a) účinné množství polymerního stabilizátoru pěny, výše uvedeného;
- b) účinné množství povrchově aktivní látky; a
- c) nosiče rovnováhy a přídavné ingredience; za podmínky, že pH 10% vodného roztoku uvedené kompozice je od 4 do 12.

Tento vynález se také týká způsobů jak odstranit a zabránit znovu usazení mastnoty, oleje a špíny, obzvláště mastnoty, zpět z vodného roztoku na omývaném nádobí. Tento způsob obsahuje kontakt vodného roztoku kompozice podle tohoto vynálezu se špinavým nádobím a mytí nádobí v uvedeném vodném roztoku. Účinné množství detergentní kompozice přidané k vodě, aby vznikl vodný čisticí roztok, dle metod tohoto vynálezu obsahuje účinné množství ke vzniku od 500 do 20 000 ppm kompozice ve vodném roztoku. Výhodněji od 800 do 2500 ppm detergentní kompozice ve vodném čisticím roztoku.

Kapalné detergentní kompozice podle tohoto vynálezu jsou účinné při odstranění a zabránění znovu usazení mastnoty z mycího roztoku zpět na nádobí. Jedno měření efektivity kompozice tohoto vynálezu zahrnuje redepozitní testy. Následující test a další podobné se používají pro ověření vhodnosti výše popsaných kompozic.

Polyethylenový odměrný válec (2 litry) se naplní po značku jednoho litru vodným roztokem obsahujícím 500 až 20 000 ppm kapalné detergentní kompozice dle tohoto vynálezu. Syntetická mastná špína se poté přidá do válce a roztok se protřepe. Po určité době se roztok vylije z válce a vnitřní stěny válce se vypláchnou vhodným rozpouštědlem nebo směsí rozpouštědel, aby odstranily všechny zbytky mastnoty. Mastnota z rozpouštědla se určí jako rozdíl mezi původním množstvím mastnoty přidané do válce a jejím množstvím na konci testu.

Další čistící test zahrnuje ponoření talíře nebo jiného stolního nádobí a zjištění jakéhokoliv znovu usazené špíny.

Zmíněné testy mohou být dále modifikovány, aby určily zvýšený objem a trvalost pěny. Roztok se nejprve promíchá a následně se přidá několik dávek masné špíny s promícháním mezi každou dávkou. Objem pěny se dá snadno určit pomocí chybějícího objemu v dvoulitrovém válci jakožto vodítka.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Příprava Poly(DMAM-ko-DMA) (3:1) Kopolymeru

2-(dimethylamino)ethyl metakrylát (20,00 g, 127,2 mmol), N,N- dimethylakrylamid (4,20 g, 42,4 mmol), 2,2'-azobisisobutyronitril (0,14 g, 0,85 mmol), 1,4-dioxan (75 ml) a 2-propanol (15 ml) se dají do tříhrdlé kulaté baňky (250 ml) s topným hnízdem, magnetickým míchadlem, vnitřním teploměrem a nástavcem pro uvádění argonu. Směs se zbaví rozpuštěného kyslíku tak, že se třikrát za vakua nechá zmrznout a roztát. Směs se zahřívá 18 hodin při míchání a 65 °C. TLC (diethyl ether) ukazuje na spotřebovaný monomer. Směs se koncentruje za vakua na rotační odparce, aby se odstranilo rozpouštědlo. Voda se přidá ke vzniku 10% roztoku a směs se dialyzuje (3500 MWCO) proti vodě, lyofilizuje a práškuje, aby poskytla bílý prášek. NMR odpovídá požadované sloučenině.

Příklad 2

Příprava Poly(DMAM)Polymeru

2-(dimethylamino)ethyl metakrylát (3000,00 g, 19,082 mol), 2,2'-azobisisobutyronitril (15,67 g, 0,095 mol), 1,4-dioxan (10,5 l) a 2-propanol (2,1 l) se dá do tříhrdlé destilační baňky (22 litrů) opatřeným zpětným chladičem, topným hnízdem, mechanickým míchadlem, vnitřním teploměrem a přívodem argonu. Směs se 45 min.

probublává argonem za silného míchání, aby se odstranil rozpuštěný kyslík. Směs se poté zahřívá 18 hodin za míchání při teplotě 65 °C. TLC (diethyl ether) ukazuje na spotřebu monomeru. Směs se koncentruje za vakua na rotační odparce, aby se odstranila většina rozpouštědla. Směs voda:t-butanol 50:50 se přidá, aby rozpustila produkt a t-butanol se odstraní za vakua na rotační odparce. Voda se přidá ke vzniku 10% roztoku a směs se lyofilizuje a práškuje na bílý prášek. NMR odpovídá požadované sloučenině.

Příklad 3

Příprava Poly(DMAM-ko-AA) (2:1) Kopolymeru

2-(dimethylamino)ethyl metakrylát (90,00 g, 572,4 mmol), kyselina akrylová (20,63 g, 286,2 mmol), 2,2'-azobisisobutyronitril (0,70 g, 4,3 mmol), 1,4-dioxan (345 ml) a 2-propanol (86 ml) se dá do tříhrdlé destilační baňky (1000 ml) s topným hnízdem, magnetickým míchadlem, vnitřním teploměrem a přívodem argonu. Směs se 30 min. probublává dusíkem, aby se odstranil rozpuštěný kyslík. Směs se poté zahřívá 18 hodin za míchání při teplotě 65 °C. TLC (diethyl ether) ukazuje na spotřebu monomeru. Směs se koncentruje za vakua na rotační odparce, aby se odstranilo rozpouštědlo. Voda se přidá ke vzniku 10% roztoku a směs se lyofilizuje a práškuje na bíle-broskvový prášek. NMR odpovídá požadované sloučenině.

Příklad 4

Příprava Poly(DMAM-ko-MAA) (2:1) Kopolymeru

2-(dimethylamino)ethyl metakrylát (98,00 g, 623,3 mmol), kyselina metakrylová (26,83 g, 311,7 mmol), 2,2'-azobisisobutyronitril (0,77 g, 4,7 mmol), 1,4-dioxan (435 ml) a 2-propanol (108 ml) se dá do tříhrdlé destilační baňky (1000 ml) s topným hnízdem, magnetickým míchadlem, vnitřním teploměrem a přívodem argonu. Směs se 30 min. probublává dusíkem, aby se odstranil rozpuštěný kyslík. Směs se poté zahřívá 18 hodin za míchání při teplotě 65 °C. TLC (diethyl ether) ukazuje na spotřebu monomeru. Směs se koncentruje za vakua na rotační odparce, aby se odstranilo rozpouštědlo. Voda se přidá ke vzniku 10% roztoku a směs se lyofilizuje a práškuje na bílý prášek. NMR odpovídá požadované sloučenině.

Příklad 5

Poly(DMAM-ko-MAA-ko-AA) (4:1:1) Terpolymer

Poly(DMAM-ko-MAA-ko-AA) (4:1:1). Postup z příkladu 4 se opakuje za substituce ekvimolárního množství kyseliny metakrylové za směs 1:1 kyseliny akrylové a metakrylové.

Příklad 6

Poly(DMAM-ko-MAA-ko-DMA) (4:1:1) Terpolymer

Poly(DMAM-ko-MAA-ko-DMA) (4:1:1). Postup z příkladu 4 se opakuje za substituce ekvimolárního množství kyseliny metakrylové za směs 1:1 kyseliny metakrylové a N,N-dimethylakrylamidu.

Příklad 7

Příprava Poly(DMAM) Polymeru

Polyakrylová kyselina se esterifikuje s 2-(dimethylamino)ethanolem, použitím dobře známých postupů jako ty, které jsou popsány v Org. Syn. Coll. Vol. 3, 610 (1955).

Příklad 8

Příprava Poly(DMA-ko-DMAM) (3:1) Kopolymer

Postup z příkladu 1 se opakuje se změnou, že -(dimethylamino)ethyl metakrylát (6,67 g, 42,4 mmol), N,N-dimethylakrylamid (12,6 g, 127,2 mmol) se použije místo, aby poskytl poměr v polymeru DMA:DMAM 3:1.

Následují příklady kapalných detergentních kompozicí podle tohoto vynálezu obsahující polymerní zvyšovače objemu pěny.

Tabulka I

Ingredience	hmotnostní %		
	9	10	11
C ₁₂ -C ₁₅ Alkyl sulfát	-	28	25
C ₁₂ -C ₁₃ Alkyl (E _{0.6-3})sulfát	30	-	-
C ₁₂ Amin oxid	5	3	7
C ₁₂ -C ₁₄ Betain	3	-	1
C ₁₂ -C ₁₄ Amidy polyhydrxy mast. Kys.	-	1,5	-
C ₁₀ Alkohol ethoxylovaný E ₉ ¹	2	-	4
Diamin 2	1	-	7
Mg ²⁺ (jako MgCl ₂)	0,25	-	-
Citrát(cit2K3)	0,25	-	-
Polymerní zvyšovače pěny	1,25	2,6	0,9
Minoritní složky a voda ⁴	rovnováha	rovnováha	rovnováha
pH 10% vodného roztoku	9	10	10

1. E₉ Ethoxylovaný alkohol prodává Shell Oil Co.
2. 1,3-diaminopentan jak prodává jako Dytek EP.
3. 2-Dimethylaminoethyl metakrylát/dimethylakrylamid kopolymer (3:1) z příkladu 1
4. Zahrnuje parfémy, barviva, ethanol atd.

Tabulka II

Ingredience	hmotnostní %		
	12	13	14
C ₁₂ -C ₁₃ Alkyl(E _{0.6-3})sulfát	-	15	10
Parafin sulfonát	20	-	-
Na C ₁₂ -C ₁₃ lineární alkylbenzen sulfonát	5	15	12
C ₁₂ -C ₁₄ Betain	3	1	-
C ₁₂ -C ₁₄ Amid polyhydroxy mast. kys.	3	-	1
C ₁₀ Alkohol etoxylovaný E ₉ ¹	-	-	20
Diamin 2	1	-	7
DTPA ³	-	0,2	-

Mg ²⁺ (jako MgCl ₂)	1	-	-
Ca ²⁺ (jako Ca(citrát) ₂)	-	0,5	-
Proteasa ⁴	0,01	-	0,05
Amylasa ⁵	-	0,05	0,05
Hydratrop ⁶	2	1,5	3
Polymerní zvyšovač pěny	0,5	3	0,5
Minoritní složky a voda ⁸	rovnováha	rovnováha	rovnováha
pH 10% vodného roztoku	9,3	8,5	11

1. E₉ Ethoxylovaný alkohol jak prodává Shell Oil Co.
2. 1,3-bis(methylamino)cyklohexan.
3. Diethylentriaminopentaacetát.
4. Vhodné enzymy proteasy zahrnující Savinase[®]; Maxatase[®]; Maxacal[®]; Maxapem15[®]; subtilisin BPN a BPN'; Proteasa B; Proteasa A; Proteasa D; Primasa[®]; Durazym[®]; Opticlean[®]; Optimasa[®]; a Alkalasa[®].
5. Vhodné amylasní enzymy zahrnují Termamyl[®], Fungamyl[®], Duramyl[®], BAN[®]; a amylasy popsané v WO95/26397 a připojené v aplikaci od Novo Nordisk PCT/DK/96/00056.
6. Vhodné hydratropy zahrnující sodnou, draselnou, amonnou nebo ve vodě rozpustnou substituovanou amonnou sůl kyseliny toluen sulfonové, naftalen sulfonové, kumen sulfonové, xylen sulfonové.
7. Poly(DMAM-ko-MAA) (2:1) Polymer připravený podle příkladu 4.
8. Zahrnuje parfémy, barviva, ethanol atd.

Tabulka III

hmotnostních %

Ingredience	15	16	17	18
C ₁₂ -C ₁₅ Alkyl(E ₁)sulfát	-	30	-	-
C ₁₂ -C ₁₅ Alkyl(E _{1,4})sulfát	30	-	27	-
C ₁₂ -C ₁₅ Alkyl(E _{2,2})sulfát	-	-	-	15
C ₁₂ Amin oxid	5	5	5	3
C ₁₂ -C ₁₄ Betain	3	3	-	-
C ₁₀ Alkohol ethoxylovaný E ₉ ¹	2	2	2	2
Diamin 2	1	2	4	2

Mg ²⁺ (jako MgCl ₂)	-	0,4	-	-
Ca ²⁺ (jako Ca(citrát) ₂)	-	0,4	-	-
Polymerní zvyšovač pěny	0,5	1	0,75	5
Minoritní složky a voda ⁴	Rovnováh a	rovnováha	rovnováha	rovnováh
pH 10% vodného roztoku	7,4	7,6	7,4	7,8

1. E₉ Ethoxylovaný alkohol jak prodává Shell Oil Co.
2. 1,3-bis(methylamino)cyklohexan.
3. Poly(DMA-ko-DMAM) (3:1) Kopolymer připravený dle příkladu 8.
4. Zahrnuje parfémy, barviva, ethanol atd.

Tabulka IV

hmotnostní %

Ingredience	19	20	21
C ₁₂ -C ₁₃ Alkyl(E _{0,6-3})sulfát	-	15	10
Parafin sulfonát	20	-	-
Na C ₁₂ -C ₁₃ lineární alkylbenzen sulfonát	5	15	12
C ₁₂ -C ₁₃ Betain	3	1	-
C ₁₂ -C ₁₄ Amid polyhydroxy mast. Kys.	3	-	1
C ₁₀ Alkohol Ethoxylovaný E ₉ ¹	-	-	20
Diamin 2	1	-	7
Mg ²⁺ (jako MgCl ₂)	1	-	-
Ca ²⁺ jako Ca(citrát) ₂	-	0,5	-
Proteasa ³	0,1	-	-
Amylasa ⁴	-	0,02	-
Lipasa ⁵	-	-	0,025
DTPA ⁶	-	0,3	-
Citrát (cit2K3)	0,65	-	-
Polymerní zvyšovač pěny ⁷	1,5	2,2	3
Minoritní složky a voda ⁸	rovnováha	rovnováha	rovnováha
pH 10% vodného roztoku	9,3	8,5	11

1. Ethoxylovaný alkohol jak prodává Shell Oil Co.
2. 2,1,3-diaminopentan jak prodává Dytek EP.
3. Vhodné enzymy proteasy zahrnující Savinasa[®]; Maxatasa[®]; Maxacal[®]; Maxapem15[®]; subtilisin BPN a BPN'; Proteasa B; Proteasa A; Proteasa D; Primasa[®]; Durazym[®]; Opticlean[®]; Optimasa[®]; a Alkalasa[®].
4. Vhodné amylasní enzymy zahrnují Termamyl[®], Fungamyl[®], Duramyl[®], BAN[®]; a amylasy popsané v WO95/26397 a připojené v aplikaci od Novo Nordisk PCT/DK/96/00056.
5. Vhodné enzymy lipasy zahrnují Amano-P; M1 Lipasa[®]; Lipomax[®]; Lipolasa[®]; D96L- lipolitický enzym varianta přírodní lipasy odvozené od Humicola lanuginosa jak je popsáno v US Patent Application Serial No. 08/341,826; a Humicola lanuginosa rodové znaky DSM 4106.
6. Diethylentriaminpentaacetát
7. Poly(DMAM-ko-MAA-ko-AA) (4:1:1) Terpolymer připravený dle příkladu 5.
8. Zahrnuje parfémy, barviva, ethanol atd.

Tabulka V

hmotnostních %

Ingredience	22	23	24	25
C ₁₂ -C ₁₃ Alkyl(E _{0,6-3})sulfát	-	27	-	28,8
C ₁₂ -C ₁₄ Betain	2	2	-	-
C ₁₂ Amin oxid	2	5	7	7,2
C ₁₂ -C ₁₄ Amid polyhydroxy mast.kys.	2	-	-	-
C ₁₀ Alkohol ethoxylovaný E ₉ ¹	1	-	2	-
C ₁₁ Alkohol ethoxylévaný E ₉ ¹	-	-	-	3,33
Hydratrop	-	-	5	3,3
Diamin 2	4	2	5	0,55
Ca ²⁺ (jako Ca(citrát) ₂)	-	0,1	0,1	-
Proteasa ³	-	0,06	0,1	-
Amylasa ⁴	0,005	-	0,05	-
Lipasa ⁵	-	0,05	-	-
DTPA ⁶	-	0,1	0,1	-

Citrát (cit2K3)	0,3	-	-	3
Polymerní zvyšovač pěny	0,5	0,8	2,5	0,22
Parfémy	-	-	-	0,31
Minoritní složky a voda ⁸	rovnováha a	rovnováha	rovnováha	rovnováha
pH 10% vodného roztoku	10	9	9,2	9

1. E₉ Ethoxylovaný alkohol jak prodává Shell Oil Co.
2. 1,3-bis(methylamino)cyklohexan.
3. Vhodné enzymy proteasy zahrnující Savinasa[®]; Maxatasa[®]; Maxacal[®]; Maxapem15[®]; subtilisin BPN a BPN'; Proteasa B; Proteasa A; Proteasa D; Primasa[®]; Durazym[®]; Opticlean[®]; Optimasa[®]; a Alkalasa[®].
4. Vhodné amylasní enzymy zahrnují Termamyl[®], Fungamyl[®], Duramyl[®], BAN[®]; a amylasy popsané v WO95/26397 a připojené v aplikaci od Novo Nordisk PCT/DK/96/00056.
5. Vhodné enzymy lipasy zahrnují Amano-P; M1 Lipasa[®]; Lipomax[®]; Lipolasa[®]; D96L- lipolitický enzym varianta přírodní lipasy odvozené od Humicola lanuginosa jak je popsáno v US Patent Application Serial No. 08/341,826; a Humicola lanuginosa rodové znaky DSM 4106.
6. Diethylentriaminpentaacetát
7. 2-Dimethylaminoethyl metakrylát/dimethylakrylamid kopolymer (3:1) připraví se dle příkladu 1.
8. Zahrnuje parfémy, barviva, ethanol, pufrý atd.

Tabulka VI

hmotnostních %

Ingredience	26	27	28	29
C ₁₂ -C ₁₃ Alkyl(E _{1,4})sulfát	33,29	24	-	-
C ₁₂ -C ₁₃ Alkyl(E _{0,6})sulfát	-	-	26,26	27,7
C ₁₂ -C ₁₄ Amid polyhydroxy mast.kys	4,2	3	1,37	-
C ₁₂ Amin oxid	4,8	2	1,73	7,5
C ₁₁ Alkohol ethoxylovaný E ₉ ¹	1	4	4,56	3,5
C ₁₂ -C ₁₄ Betain	-	2	1,73	-
Diamin ²	-	-	-	0,5
MgCl ₂	0,72	0,47	0,46	-

Citrát vápenatý	0,35	-	-	3,33
Polymerní zvyšovač pěny ³	0,5	1	2	0,5
Minoritní složky a voda ⁴	rovnováha	rovnováha	rovnováha	rovnováha
	a		a	
pH 10% vodného roztoku	7,4	7,8	7,8	7,87

1. E₉ Ethoxylovaný jak alkohol prodává Shell Oil Co.
2. 1,3-bis(methylamino)cyklohexan.
3. Poly(DMA-ko-DMAM) (3:1) Kopolymer připravený dle příkladu 8.
4. Zahrnuje parfémy, barviva, ethanol atd.

Tabulka VII

hmotnostních %

Ingredience	30	31	32	33
C ₁₂ -C ₁₃ Alkyl (E _{1,5})sulfát	-	-	9	-
C ₁₂ -C ₁₄ Alkyl (E ₂)sulfát	17,4	-	-	22,4
C ₁₂ -C ₁₃ Alkyl (E ₃)sulfát	-	5,4	-	-
C ₁₂ -C ₁₄ Lineární alkyl benzen sulfonát	-	12,6	26,7	13,4
C ₁₂ -C ₁₄ Alkylpolyglykosid	-	-	1,5	11,2
C ₁₂ -C ₁₄ (E ₂)Alkohol ethoxylát	20,6	-	-	-
C ₁₂ -C ₁₄ Betain	5,4	-	-	-
Zahušťovač	-	-	0,5	-
Monoethanolamid	1,4	0,7	2	1,4
Hydratrop	1,1	-	3	2,31
NaCl	1,1	-	-	-
Na ₂ CO ₃	-	0,6	-	-
Na ₂ SO ₄	-	-	-	0,9
Mg ²⁺ ,	0,11	-	1,2	0,14
Polymerní zvyšovač pěny ³	1,5	1	0,5	0,75
Minoritní složky a voda ⁴	rovnov.	Rovnov.	rovnov.	rovno.
pH 10% vodného roztoku	4,9	6,67	7,5	7,47

1. E₉ Ethoxylovaný jak alkohol prodává Shell Oil Co.
2. 1,3-bis(methylamino)cyklohexan.
3. Poly(DMA-ko-DMAM) (3:1) Kopolymer připravený dle příkladu 8.
4. Zahrnuje parfémy, barviva, ethanol atd.

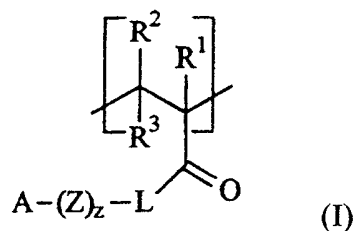
Průmyslová využitelnost

Polymery podle tohoto vynálezu se využívají v průmyslové výrobě detergentů. Zvláště však těch, které jsou vhodné pro ruční mytí nádobí.

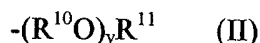
PATENTOVÉ NÁROKY

1. Detergentní kompozice pro použití při ručním mytí nádobí vyznačující se tím, že obsahuje,

a) účinné množství polymerního stabilizátoru pěny, který obsahuje nejméně jednu monomerní jednotku obecného vzorce I,



kde každé R^1 , R^2 a R^3 je nezávisle vybráno ze skupiny obsahující vodík, C_1 - C_6 alkyl a jejich směsi; L je ze skupiny obsahující vazbu, O, NR^6 , SR^7R^8 a jejich směsi, kde R^6 je vybráno ze skupiny obsahující vodík, C_1 - C_8 alkyl a jejich směsi, každé R^7 a R^8 je nezávisle vodík, O, C_1 - C_8 alkyl a jejich směsi, nebo SR^7R^8 tvoří heterocyklický kruh obsahující 4 až 7 uhlíkových atomů, případně obsahující další heteroatomy a případně substituované heteroatomy; Z je vybráno ze skupiny obsahující: $-(CH_2)-$, $(CH_2-CH=CH)-$, $-(CH_2-CHOH)-$, $-(CH_2-CHNR^6)-$, $-(CH_2-CHR^{14}-O)-$ a jejich směsi, kde R^{14} je vybráno ze skupiny obsahující vodík, C_1 - C_6 alkyl a jejich směsi, z je celé číslo od 0 do 12, A je NR^4R^5 , kde každé R^4 a R^5 je nezávisle vybráno ze skupiny obsahující vodík, lineární nebo rozvětvený C_1 - C_8 alkyl a alkylenoxy obecného vzorce II,

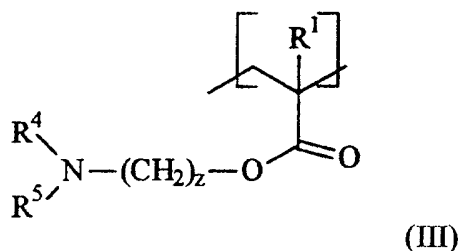


kde R^{10} je lineární nebo rozvětvený C_2 - C_4 alkylen a jejich směsi, R^{11} je vodík, C_1 - C_4 alkyl a jejich směsi, y je číslo od 1 do 10, popřípadě NR^4R^5 vytvoří heterocyklický kruh obsahující 4 až 7 uhlíkových atomů, případně další heteroatomy, případně kondenzované s benzenovým kruhem a případně substituované uhlovodíkovým zbytkem s jedním až osmi atomy uhlíku a tento polymerní stabilizátor pěny má molekulovou hmotnost od 1000 do 2 000 000 daltonů,

b) účinné množství povrchově aktivní látky a

c) nosiče rovnováhy a přídavné ingredience; za podmínky, že pH 10% roztoku této kompozice je v rozmezí 4 až 12.

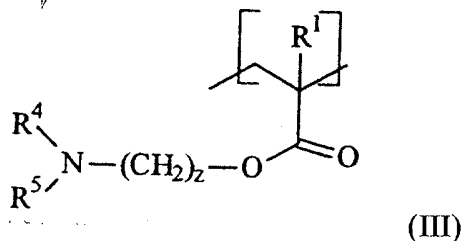
2. Detergent podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že polymerní stabilizátor pěny je homopolymer obecného vzorce III,



kde R^1 , R^4 , R^5 , z a x jsou stejně definované jak je uvedeno výše,

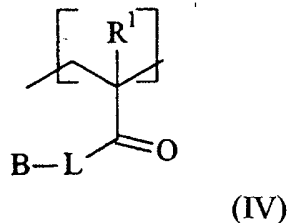
3. Detergent podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že polymerní stabilizátor pěny je kopolymer obecných vzorců III a IV,

i)

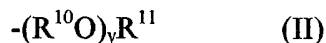


kde R^1 , R^4 , R^5 a z jsou stejně definované jak je uvedeno výše,

ii)



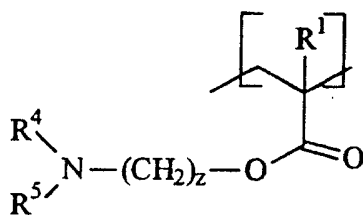
kde R^1 a L jsou stejně definované jak je uvedeno výše a B je vybráno ze skupiny obsahující vodík, C_1 - C_8 uhlovodíkový zbytek, NR^4R^5 a jejich směsi, kde každé R^4 a R^5 je nezávisle vybráno ze skupiny obsahující vodík, C_1 - C_8 lineární nebo rozvětvený alkyl a alkylenoxy obecného vzorce II,



kde R^{10} je lineární nebo rozvětvený C_2 - C_4 alkylen a jejich směsi, R^{11} je vodík, C_1 - C_4 alkyl a jejich směsi, y je číslo od 1 do 10. Nebo NR^4R^5 vytvoří heterocyklický kruh obsahující 4 až 7 uhlíkových atomů, případně další heteroatomy, případně kondenzované s benzenovým kruhem a případně substituované C_1 - C_8 uhlíkovým zbytkem, kde poměr mezi i) a ii) je 99:1 až 10:1.

4. Detergent podle nároku 1 nebo 3, vyznačující se tím, že polymerní stabilizátor pěny je kopolymer obecných vzorců III, V a VI,

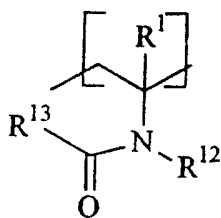
i)



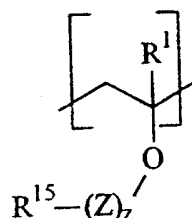
(III)

kde R^1 , R^4 , R^5 a z jsou stejně definované jak je uvedeno výše,

ii) nebo



(V)

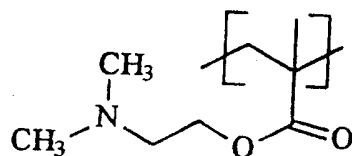


(VI)

kde R^1 a Z jsou stejně definované jak je uvedeno výše, každé R^{12} a R^{13} je nezávisle vybráno ze skupiny obsahující vodík, C_1 - C_8 alkyl a jejich směsi, nebo R^{12} a R^{13} vytvoří heterocyklický kruh obsahující 4 až 7 uhlíkových atomů a R^{15} je vybráno ze skupiny obsahující vodík, C_1 - C_8 alkyl a jejich směsi, kde poměr mezi i) a ii) je 99:1 až 1:10.

5. Detergent podle nároku 1 nebo 3, vyznačující se tím, že polymerní stabilizátor pěny je kopolymer obecných vzorců VII a VIII,

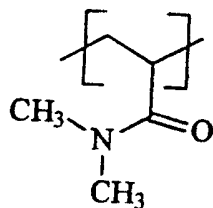
i)



(VII)

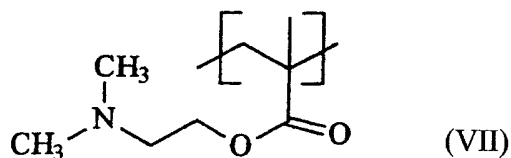
, a

ii)



(VIII)

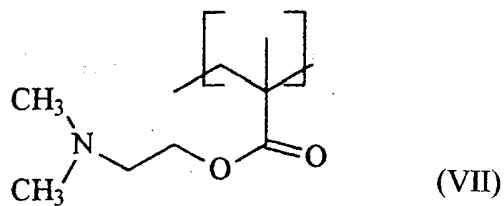
6. Kompozice podle nároku 1 nebo 2, vyznačující se tím, že polymerní stabilizátor pěny je homopolymer obecného vzorce VII,



(VII)

7. Kompozice podle nároku 1 nebo 3, vyznačující se tím, že polymerní stabilizátor pěny je kopolymer obecných vzorců VII a IX,

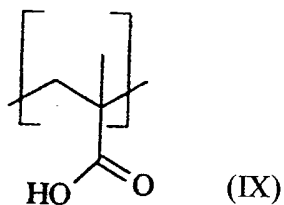
i)



(VII)

, a

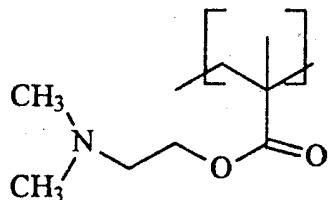
ii)



(IX)

8. Kompozice podle nároku 1 nebo 3, vyznačující se tím, že polymerní stabilizátor pěny je kopolymer obecných vzorců VII a IX,

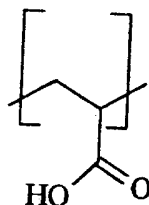
i)



(VII)

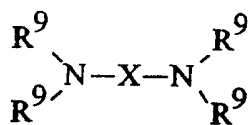
, a

ii)



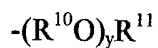
(IX)

9. Kompozice podle jakéhokoliv nároku 1 až 8, vyznačující se tím, že dále obsahuje od 0,1 % do 15 % diaminu obecného vzorce XIV,



(XIV)

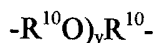
kde každé R⁹ je nezávisle vybráno ze skupiny obsahující vodík, C₁-C₄lineární nebo rozvětvený alkyl a alkylenoxy obecného vzorce II,



(II)

kde R^{10} je lineární nebo rozvětvený C_2 - C_4 alkylen a jejich směsi, R^{11} je vodík, C_1 - C_4 alkyl a jejich směsi, y je číslo od 1 do 10; X je jednotka, která je vybírána z,

- i) C_3 - C_{10} lineární alkylen, C_3 - C_{10} rozvětvený alkylen, C_3 - C_{10} cyklický alkylen, C_3 - C_{10} rozvětvený cyklický alkylen, alkylenoxyalkylen obecného vzorce XXV,



(XXV)

kde R^{10} a y jsou stejně definované jak je uvedeno výše,

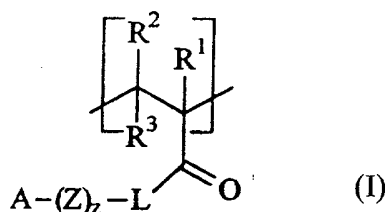
- ii) C_3 - C_{10} lineární, C_3 - C_{10} rozvětvený lineární, C_3 - C_{10} cyklický, C_3 - C_{10} rozvětvený cyklický alkylen, C_6 - C_{10} arylen, kde uvedená jednotka obsahuje jednu nebo více elektron poskytujících nebo elektron hledajících skupin, které poskytuje uvedený diamín s pK_a větší než 8, a
- iii) směs i) a ii) poskytuje diamín s pK_a nejméně 8.

10. Kompozice podle nároku 9, vyznačující se tím, že diamín je

1,3-bis(methylamin)cyklohexan.

11. Způsob, který poskytuje zvýšení objemu a trvalosti pěny během mytí a čištění stolního nádobí a hrnců, vyznačující se tím, že se kontaktuje nádobí s vodným roztokem detergentní kompozice vhodné k ručnímu mytí nádobí, přičemž použitý prostředek obsahuje,

- a) účinné množství polymerního stabilizátoru pěny, který obsahuje nejméně jednu monomerní jednotku obecného vzorce I,



kde každé R^1 , R^2 a R^3 je nezávisle vybráno ze skupiny obsahující vodík, C_1 - C_6 alkyl a jejich směsi, L je ze skupiny obsahující vazbu, O, NR^6 , SR^7R^8 a jejich směsi, kde R^6 je vybráno ze skupiny obsahující vodík, C_1 - C_8 alkyl a jejich směsi; každé R^7 a R^8 je nezávisle vodík, O, C_1 - C_8 alkyl a jejich směsi, nebo SR^7R^8 tvoří heterocyklický kruh obsahující 4 až 7 uhlíkových atomů, případně obsahující další heteroatomy a případně substituované heteroatomy; Z je vybráno ze skupiny obsahující : $-(CH_2)-$, $(CH_2-CH=CH)-$, $-(CH_2-CHOH)-$, $-(CH_2-CHNR^6)-$, $-(CH_2-CHR^{14}-O)-$ a jejich směsi, kde R^{14} je vybráno ze skupiny obsahující vodík, C_1 - C_6 alkyl a jejich směsi, z je celé číslo od 0 do 12, A je NR^4R^5 , kde každé R^4 a R^5 je nezávisle vybráno ze skupiny obsahující vodík, lineární nebo rozvětvený C_1 - C_8 alkyl a jejich směsi, nebo NR^4R^5 vytvoří heterocyklický kruh obsahující 4 až 7 uhlíkových atomů, případně obsahují další heteroatomy, případně kondenzované s benzenovým kruhem a případně substituován C_1 - C_8 uhlovodíkovým zbytkem; a v y z a č u j í c í s e t í m, že polymerní stabilizátor pěny má molekulovou hmotnost od 1000 do 2 000 000 daltnů.

b) účinné množství povrchově aktivní látky, a

c) nosiče rovnováhy a přídavné ingredience, za podmínky, že pH 10%roztoku této kompozice je v rozmezí 4 až 12.