

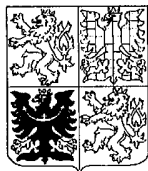
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

1999 - 3071

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **13.02.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **27.02.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/97870028**

(33) Země priority: **EP**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11.10.2000**
(Věstník č. 10/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/US98/02720**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO98/38272**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷ :

C 11 D 1/66

C 11 D 1/74

C 11 D 7/18

C 11 D 7/54

(71) Přihlašovatel:

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

(72) Původce:

Ardia Gabriella, Rome, IT;
Scialla Stefano, Rome, IT;

(74) Zástupce:

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

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Granulovaný namáčecí prostředek a způsob
namáčení látek**

(57) Anotace:

Podle předkládaného řešení se navrhuje granulovaný namáčecí prostředek, který obsahuje od 0,001 do 15 % hmotn. sorbitanového esteru obecného vzorce $C_6H_9O_2(C_2H_4O)_xR_1, R_2, R_3$, od 0,001 do 20 % hmotn. alkoxylovaného neiontového povrchově aktivního činidla obecného vzorce $RO-(A)_nH$ a kyslíkaté bělicí činidlo. Dalším řešením je způsob namáčení látek, podle kterého se látky na účinnou dobu ponoří do namáčecí kapaliny obsahující vodu a účinné množství prostředku, načež se z namáčecí kapaliny odstraní.

Granulovaný namáčecí prostředek a způsob namáčení látek

Oblast techniky

Předložený vynález se týká granulovaného čistícího prostředku a způsobu namáčení látek, tedy čištění látek za podmínek namáčení, tj. za podmínek, při nichž se látky nechají namáčet v namáčecí kapalině, která obsahuje vodu a detergentní složky, typicky bez toho, aby docházelo k mechanickému míchání, buď jako první stupeň před typickým praním nebo jako jediný stupeň.

Dosavadní stav techniky

Způsoby namáčení látek jsou v oblasti techniky popsány. Při tomto namáčení se látky nechají v kontaktu s namáčecí kapalinou po prodloužené době, typicky v rozmezí od několika minut do doby přes noc nebo dokonce až 24 hodin. Tento proces praní má výhodu v tom, že maximalizuje dobu kontaktu mezi látkami a klíčovými účinnými složkami namáčecí kapaliny. Výhodou je také to, že snižuje nebo odstraňuje potřebu typického praní, které zahrnuje potřebu mechanického míchání, nebo že zlepšuje účinnost následného typického praní.

Tyto postupy namáčení jsou typicky žádoucí pro odstranění znečištění látek pocházejícího z vnějšího prostředí, jako jsou částice země, jako je bláto, písek a/nebo hlíny. Například hlíny mají obvykle mikrokystalickou minerální strukturu (např. vodný křemičitan hlinitý, jako je illit, montmorillonit, kaolinit a podobné) s přítomností organického podílu. Organický podíl může obsahovat rozmanité sloučeniny (např. kyselinu humovou, kyselinu fulvovou, rostlinnou/živočišnou biomasu a podobné). Hlíny mohou obsahovat také některé druhy kovů (např. hořčík, vápník, draslík, železo a podobné). Tato ušpinění částicemi se však z látek zvláště obtížně odstraňují. Předpokládá se, že velmi jemná zrníčka špíny, jako jsou hlíny nebo písek, typicky o velikosti pod 0,002 mm, se mohou ukládat mezi vlákna látky a stabilně se do povrchu vláken zasunout. Tento problém je zvláště akutní u ponožek, které jsou většinu času

vystaveny působení písku a hlíny. Postupy namáčení také nejsou plně uspokojivé, pokud jde o provedení odstranění skvrn, které jsou enzymatické povahy, nebo dokonce bělitelných skvrn. Enzymatické skvrny typicky sestávají z cukerných a proteinových ušpinění, jako je krev. Nyní bylo zjištěno, že enzymové skvrny mohou na látkách působit jako lepidlo pro ušpinění částicemi. Odstranění těchto enzymatických skvrn tedy může usnadnit odstranění ušpinění částicemi z látek.

Předmětem předloženého vynálezu je tedy zlepšit odstranění ušpinění ve formě částíček, bláta a/nebo hlíny a také enzymatických skvrn a/nebo bělitelných skvrn.

Bylo zjištěno, že tohoto předmětu lze dosáhnout namočením látek ve vodné namáčecí kapalině, která obsahuje efektivní množství namáčecího detergentního prostředku, který obsahuje kyslíkaté bělicí činidlo a vysoce alkylované neiontové povrchově aktivní činidlo, jak je zde definováno. Bylo zjištěno, že vysoce alkoxylované neiontové povrchově aktivní činidlo a kyslíkaté bělicí činidlo v namáčecím prostředku u skvrn, jako jsou silné špíny pocházející z okolního prostředí, enzymatické skvrny a/nebo bělitelné skvrny, poskytuje zlepšené odstraňování skvrn, jestliže se použijí podmínky namáčení (t.j. jestliže se ponechají v kontaktu po prodlouženou dobu, typicky více než jednu hodinu až do 24 hodin), při srovnání s provedením odstraňování skvrn stejným prostředkem, který neobsahuje takové vysoce alkylované neiontové povrchově aktivní činidlo. V nejširším aspektu tedy předložený vynález zahrnuje způsob namáčení látek, při němž se uvedené látky ponoří na více než jednu hodinu do namáčecí kapaliny, která obsahuje vodu a účinné množství prostředku obsahujícího vysoce alkoxylované neiontové povrchově aktivní činidlo a kyslíkaté bělicí činidlo, jak shora uvedeno, načež se odstraní z namáčecí kapaliny.

Výhodou předloženého vynálezu je to, že odstranění skvrn, jestliže se látka namáčí v přítomnosti namáčecího prostředku, který obsahuje kyslíkaté bělicí činidlo a takové vysoce alkylované neiontové povrchově aktivní činidlo, jak zde shora uvedeno, se zlepší dokonce i v přítomnosti relativně vysokých množství iontů způso-

bujících tvrdost vody. Přítomnost těchto iontů (vápenatých nebo hořečnatých iontů), které se přirozeně vyskytují v namáčecí kapalině, může snižovat účinnost povrchově aktivního činidla a případně srážet povrchově aktivní činidla z namáčecí kapaliny jako vápenaté nebo hořečnaté soli. K tomuto jevu dochází méně, jestliže se používá shora uvedené alkoxylované neiontové povrchově aktivní činidlo. Výrobce namáčecího detergentu může tedy použít stavební složky, které už nemusí maskovat volné ionty způsobující tvrdost vody, a tak se mohou v takovém namáčecím prostředku používat méně drahé stavební složky.

Výhodou předloženého vynálezu je to, že se dosáhne nejen zlepšeného provedení odstranění skvrn, ale také se za podmínek prodlouženého namáčení zabrání opětovnému usazování ušpinění na látkách. Dále pak namáčecí prostředky podle předloženého vynálezu obsahující takové vysoce alkylované neiontové povrchově aktivní činidlo a kyslíkaté bělicí činidlo poskytují účinné provedení odstranění skvrn u dalších typů skvrn, jako jsou mastné skvrny, např. špína z motorového oleje a špagetová omáčka.

Evropská patentová přihláška A 736 594 popisuje namáčecí prostředky obsahující sorbitanový ester v kombinaci s vysokým množstvím stavebního systému a systému uvolňujícího ušpinění, které obsahují sloučeninu vybranou z kyseliny citronové nebo citrátů, křemičitanů, zeolitů, polykarboxylátů, fosforečnanů a jejich směsí. Kyslíkaté bělicí činidlo je zahrnuto mezi případné složky. Není popsáno ani v příkladech uvedeno žádné alkoxylované neiontové povrchově aktivní činidlo.

Podstata vynálezu

Předložený vynález zahrnuje granulovaný namáčecí prostředek, který obsahuje:

- od 0,001 do 15 % hmotn. z hmotnosti celého prostředku sorbitanového esteru obecného vzorce $C_6H_9O_2(C_2H_4O)_xR_1R_2R_3$, v němž x znamená číslo od 0 do 40, R_1 a R_2 nezávisle znamenají skupinu OH nebo

- $(C_nH_{2n+1})COO$ a R_3 znamená skupinu $(C_nH_{2n+1})COO$, při čemž n znamená číslo od 11 do 17,
- od 0,001 do 20 % hmotn. z hmotnosti celkového prostředku alkoxylovaného neiontového povrchově aktivního činidla obecného vzorce $RO-(A)_nH$, v němž R znamená substituovaný nebo nesubstituovaný, nasycený nebo nenasycený, lineární nebo rozvětvený uhlovodíkový řetězec se 6 až 40 atomy uhlíku, A znamená alkoxykupinu se 2 až 10 atomy uhlíku a n znamená číslo od 9 do 100, a
 - kyslíkaté bělicí činidlo.

Předložený vynález dále zahrnuje způsob namáčení látek, podle kterého se uvedená látka ponoří do namáčecí kapaliny obsahující vodu a účinné množství prostředku, jak bylo shora uvedeno, po účinnou dobu, načež se z namáčecí kapaliny odstraní.

V nejširším aspektu tedy předložený vynález zahrnuje způsob namáčení látek, při němž se uvedená látka ponoří na více než jednu hodinu do namáčecí kapaliny, která obsahuje vodu a účinné množství prostředku obsahujícího kyslíkaté bělicí činidlo a alkoxylované neiontové povrchově aktivní činidlo, jak shora uvedeno, načež se odstraní z namáčecí kapaliny.

V následující části tohoto spisu bude vynález popsán podrobně.

Předložený vynález se týká prostředku a způsobu namáčení látek. Tento prostředek, zde dále označovaný jako namáčecí prostředek, se používá v procesu namáčení.

A - Prostředek: Granulované prostředky podle vynálezu obsahují alespoň sorbitanový ester, shora uvedené syké alkoxylované neiontové povrchově aktivní činidlo a kyslíkaté bělicí činidlo.

Sorbitanový ester: První podstatnou složkou prostředků podle předloženého vynálezu je sorbitanový ester obecného vzorce $C_6H_9O_2(C_2H_4O)_xR_1R_2R_3$, v němž x znamená číslo od 0 do 40, R_1 a R_2 nezávisle znamenají skupinu OH nebo $(C_nH_{2n+1})COO$ a R_3 znamená skupinu $(C_nH_{2n+1})COO$, při čemž n znamená číslo od 11 do 17.

Ve výhodných prostředcích podle vynálezu x znamená číslo 0 nebo 20. Nejvýhodnější prostředky podle vynálezu obsahují polyethoxylovaný (20) tristearát sorbitanu, tj. $C_6H_9O_2(C_2H_4O)_{20}(C_{17}H_{35}COO)_3$, polyethoxylovaný (20) monostearát sorbitanu, tj. $C_6H_9O_2(C_2H_4O)_{20}(OH)_2(C_{17}H_{35}COO)$, monostearát sorbitanu, tj. $C_6H_9O_2(OH)_2(C_{17}H_{35}COO)$, monopalmitát sorbitanu, tj. $C_6H_9O_2(OH)_2(C_{15}H_{31}COO)$, nebo jejich směsi.

Všechny tyto materiály jsou komerčně dostupné pod několika obchodními názvy, jako je Glycosperse TS 20 od Lonza (polyethoxylovaný tristearát sorbitanu), Glycosperse S 20 od Lonza (polyethoxylovaný monostearát sorbitanu), Radiasurf 7145 od Fina (monostearát sorbitanu), Radiasurf 7135 od Fina (monopalmitát sorbitanu) a Armotan MP od Akzo (monopalmitát sorbitanu).

Dále bylo zjištěno, že kombinováním ethoxylovaných sorbitanových esterů s neethoxylovanými sorbitanovými estery se dosáhne lepšího provedení než kterýmkoliv z těchto esterů samotným.

Namáčecí prostředky podle vynálezu obsahují od 0,001 do 15, s výhodou od 0,01 do 10, výhodněji od 0,1 do 5 a nejvýhodněji od 0,5 do 4 % hmotn. z celkové hmotnosti prostředku uvedeného sorbitanového esteru nebo jeho směsí.

Neiontové povrchově aktivní činidlo: Druhou podstatnou složkou prostředků podle předloženého vynálezu je alkoxylované neiontové povrchově aktivní činidlo obecného vzorce $RO-(A)_nH$, v němž R znamená substituovaný nebo nesubstituovaný, nasycený nebo nenasycený, lineární nebo rozvětvený uhlovodíkový řetězec se 6 až

40 atomy uhlíku, A znamená alkoxy skupinu se 2 až 10 atomy uhlíku a n znamená číslo od 9 do 100, nebo jeho směs.

S výhodou R znamená substituovanou nebo nesubstituovanou, nasycenou nebo nenasyčenou, lineární nebo rozvětvenou alkylovou skupinu se 6 až 40, s výhodou s 8 až 25, výhodněji s 12 až 20 atomy uhlíku. Mezi typické arylové skupiny patří alkylbenzenové skupiny s 12 až 18 atomy uhlíku. S výhodou n znamená číslo od 9 do 100, výhodněji od 10 do 80 a nejvýhodněji od 10 do 30. S výhodou znamená alkoxy skupinu se 2 až 8 atomy uhlíku, s výhodou se 2 až 5 atomy uhlíku, výhodněji propoxy a/nebo ethoxy.

Vhodnými alkoxylovanými neiontovými povrchově aktivními činidly pro použití podle vynálezu jsou tedy Dobanol^(R) 91-10 (R znamená směs alkylových řetězců s 9 až 11 atomy uhlíku, A znamená ethoxy skupinu, n znamená číslo 10), povrchově aktivní činidla Luthensol AT^(R) nebo AO^(R) (v nichž R znamená směs lineárního alkylového řetězce se 16 až 18 atomy uhlíku nebo nerozvětvený řetězec se 13 až 15 atomy uhlíku, A znamená ethoxy skupinu a n může znamenat číslo 11, 18, 25, 50 nebo 80) nebo jejich směsi. Tato povrchově aktivní činidla Dobanol^(R) jsou komerčně dostupná od Shell, zatímco povrchově aktivní činidla Luthensol^(R) jsou dostupná od firmy BASF.

Mezi vhodné chemické způsoby přípravy alkoxylovaných neiontových povrchově aktivních činidel pro použití podle vynálezu patří kondenzace odpovídajících alkoholů s alkyleneoxidem v žádaných poměrech. Tento způsob je dobře znám zručnému odborníkovi z oblasti techniky a byl rozsáhle v oblasti techniky popsán.

Tato vysoce alkoxylovaná neiontová povrchově aktivní činidla jsou zvláště vhodná pro použití podle vynálezu, protože poskytují zlepšené odstraňování skvrn od sypkých sloučenin. Spekuluje se, že působí jako činidla suspendující ušpinění, tj. že umožňují suspendovat sypká ušpinění a zabraňovat/vyhýbat se zpětnému ukládání uvedených ušpinění.

Namáčecí prostředky podle vynálezu obsahují od 0,001 do 20, s výhodou od 0,01 do 15, výhodněji od 0,1 do 10 a nejvýhodněji od 0,5 do 5 % hmotn. z hmotnosti celého prostředku uvedeného alkoxylovaného neiontového povrchově aktivního činidla.

Kyslíkaté bělicí činidlo: Jako třetí podstatnou složku prostředky podle předloženého vynálezu obsahují kyslíkaté bělicí činidlo nebo jeho směs. Kyslíkaté bělicí činidlo poskytuje více příznivých účinků, jako je bělení skvrn, deodorizaci a také dezinfekci. Sorbitanové estery a alkoxylovaná neiontová povrchově aktivní činidla podle předloženého vynálezu mají další výhodu v tom, že jsou odolné vůči oxidaci kyslíkatými bělicími činidly. Kyslíkaté bělicí činidlo v prostředku může pocházet z rozmanitých zdrojů, jako je peroxid vodíku nebo jakákoliv adiční sloučenina peroxidu vodíku, organických perkyselin nebo jejich směsí. Přidáním sloučenin peroxidu vodíku se rozumí sloučeniny, které jsou vytvořeny přidáním peroxidu vodíku k druhé chemické sloučenině, kterou může být například anorganická sůl, močovina nebo organický karboxylát, takže se získá adiční sloučenina. Příklady adičních sloučenin peroxidu vodíku zahrnují anorganické persoli, sloučeniny peroxidu vodíku s organickými karboxyláty a močovinou a sloučeniny, v nichž je peroxid vodíku ve formě klatrátu.

Mezi příklady anorganických persolí patří perboritanové, peruhličitanové, perfosforečnanové a perkřemičitanové soli. Anorganické persoli jsou normálně soli alkalických kovů. Soli alkalických kovů peruhličitanu, perboritanu nebo jejich směsi jsou výhodnými anorganickými persolemi pro použití podle vynálezu. Výhodnou alkalickou solí peruhličitanu je peruhličitan sodný.

Mezi další vhodná bělicí činidla patří persírany, zvláště persíran draselný $K_2S_2O_8$ a persíran sodný $K_2S_2O_8$. Mezi příklady anorganických persolí patří perboritanové, peruhličitanové, perfosforečnanové a perkřemičitanové soli. Anorganické persoli jsou normálně soli alkalického kovu.

Namáčecí prostředky v předloženém vynálezu typicky obsahují od 0,01 do 80, s výhodou od 5 do 45, výhodněji od 10 do 40 % hmotn. z hmotnosti celého prostředku kyslíkatého bělicího činidla nebo jeho směsí.

Namáčecí prostředky podle předloženého vynálezu jsou granulované prostředky. Tyto prostředky se mohou vyrábět rozmanitými způsoby dobře známými v oblasti techniky. Patří mezi ně míchání za sucha, sušení rozprašováním, aglomerace, ranulace a jejich kombinace. Prostředky podle vynálezu se mohou připravovat s různou objemovou hustotou, od konvenčních granulovaných produktů k tak zvaným "koncentrovaným" produktům (tj. s objemovou hustotou nad 600 g/l).

Případné složky: Namáčecí prostředky podle předloženého vynálezu mohou dále obsahovat rozmanité další složky.

Prostředky podle vynálezu s výhodou dále obsahují bělicí aktivátor nebo jeho směs v množství až 30 % hmotn. z hmotnosti celého prostředku. Příklady vhodných sloučenin tohoto typu jsou popsány v britském patentovém spisu 1 586 769 a 2 143 231. Výhodnými příklady těchto sloučenin jsou tetraacetylthylendiamin (TAED), sodná sůl 3,5,5-trimethyl-hexanoyloxybenzensulfonátu, diperdodekanová kyselina, jak je popsáno například v USA patentu 4 818 425, nonylamid peradipové kyseliny, jak je popsáno například v USA patentu 4 259 201, nonanoyloxybenzensulfonát (NOBS) a acetytriethylcitrát (ATC), jak je popsáno v evropské patentové přihlášce 91870207.7. Zvláště výhodným je také N-acylkaprolaktam, který je vybrán ze skupiny sestávající ze substituovaného nebo nesubstituovaného benzoylkaprolaktamu, oktanoylkaprolaktamu, nonanoylkaprolaktamu, hexanoylkaprolaktamu, dekanoylkaprolaktamu, undecenoylkaprolaktamu, formylkaprolaktamu, acetylkaprolaktamu, propanoylkaprolaktamu, butanoylkaprolaktamu a pentanoylkaprolaktamu. Namáčecí prostředky podle vynálezu mohou obsahovat směsi uvedených bělicích aktivátorů.

Výhodné směsi bělicích aktivátorů podle vynálezu obsahují nonanoyloxybenzensulfonát (NOBS) spolu s druhým bělicím aktivátorem, který má malou tendenci generovat diacylperoxid, ale který poskytuje hlavně perkyselinu. Mezi uvedené druhé aktivátory mohou patřit tetraacetylethylendiamin (TAED), acetyltriethylcitrát (ATC), acetylkaprolaktam, benzoylkaprolaktam a podobné nebo jejich směsi. Bylo zjištěno, že směs bělicích aktivátorů obsahující nonanoyloxybenzensulfonát a uvedené druhé bělicí aktivátory přispívá k dalšímu zlepšení provedení uvedených prostředků spočívajícím v odstraňování sypkých ušpinění, při čemž současně vykazují dobré provedení u ušpinění citlivých na diacylperoxid (např. beta-karoten) a ušpinění citlivých na perkyselinu (např. tělesná ušpinění).

Namáčecí prostředky podle vynálezu mohou tedy obsahovat 0 až 15, s výhodou 1 až 10, výhodněji 3 až 7 % hmotn. z hmotnosti celého prostředku nonanoyloxybenzensulfonátu a od 0 do 15, s výhodou od 1 do 10, výhoději od 3 do 7 % hmotn. z hmotnosti celého prostředku druhého bělicího aktivátoru.

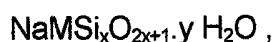
Prostředky podle vynálezu mohou mezi výhodnými případnými složkami obsahovat okyselující systém. Účelem uvedeného okyselujícího systému je regulovat alkaličnost generovanou zdrojem dostupného kyslíku a jakýmkoliv alkalickými sloučeninami přítomnými v pracím roztoku. Uvedený systém obsahuje bezvodé okyselující činidlo nebo jeho směsi, které musí být do produktu zahrnuto v bezvodé formě a které musí mít dobrou stabilitu v oxidačním prostředí. Vhodnými bezvodými okyselujícími činidly pro použití podle vynálezu jsou karboxylové kyseliny, jako je kyselina citronová, kyselina adipová, kyselina glutarová, kyselina 3-ketoglutarová, kyselina citrojablčná, kyselina vinná a kyselina maleinová nebo jejich soli nebo jejich směsi. Mezi další vhodná okyselující činidla patří hydrogenuhličitan sodný, seskviuhličitan sodný a kyselina křemičitá. Vysoce výhodné okyselující systémy pro použití podle vynálezu obsahují kyselinu citronovou a/nebo citrát sodný. Kyselina citronová se může používat ve formě kyseliny nebo ve formě solí (mono-, di-, tri-solí) a ve všech bezvodých a hydratovaných formách nebo směsích. Dále může působit jako stavební složka a jako chelatační činidlo a je biodegradovatelná. Prostředky

podle předloženého vynálezu obsahují až 20, s výhodou od 5 do 15, nejvýhodněji kolem 10 % hmotn. bezvodé kyseliny citronové z celkové hmotnosti prostředku.

Prostředky podle vynálezu mohou mezi výhodnými případnými složkami obsahovat křemičitan alkalického kovu nebo jeho směsi. Výhodným křemičitanem alkalického kovu, který se zde používá, je křemičitan sodný. U výhodného provedení podle vynálezu, v němž namáčecí prostředky obsahují kyslíkaté bělicí činidlo, bylo zjištěno, že rozklad dostupného kyslíku, k němuž dochází v namáčecích kapalinách po rozpustění namáčecích prostředků, se sníží přítomností alespoň 40 dílů z milionu křemičitanu sodného v uvedených namáčecích kapalinách.

Podle vynálezu se může používat jakýkoliv typ křemičitanu alkalického kovu, který zahrnuje krystalické formy stejně jako amorfnní formy uvedeného křemičitanu alkalického kovu nebo jeho směsi.

Vhodné krystalické formy křemičitanu sodného, které se zde používají, jsou krystalické vrstvenné křemičitanu obecného vzorce



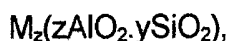
v němž M znamená atom sodíku nebo vodíku, x znamená číslo od 1,9 do 4 a y znamená číslo od 0 do 20, nebo jejich směsi. Krystalické vrstvenné křemičitanu tohoto typu jsou popsány v evropské patentové přihlášce A 164 514 a způsoby jejich výroby jsou popsány v SRN patentovém spisu A 34 17 649 a A 37 42 043. Pro účely předloženého vynálezu x ve shora uvedeném obecném vzorci znamená číslo 2, 3 nebo 4, s výhodou 2. M výhodněji znamená atom sodíku a y znamená číslo 0. Výhodné příklady tohoto vzorce obsahují a, b, g a d formy $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Tyto materiály jsou dostupné od Hoechst AG, SRN, jako NaSKS-5, NaSKS-7, NaSKS-11 a NaSKS-6. Nejvýhodnějším materiálem je d - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, NaSKS-6. Krystalické vrstvenné křemičitanu jsou zahrnuty v namáčecích prostředcích podle vynálezu buď jako suché směsné pevné látky nebo jako pevné složky aglomerátů s jinými složkami.

Vhodné amorfnní formy křemičitanu sodného pro použití podle vynálezu mají následující obecný vzorec:

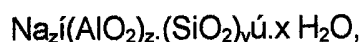


v němž M znamená atom sodíku nebo vodíku a x znamená číslo od 1,9 do 4 nebo jeho směsi. Výhodnými pro použití podle vynálezu jsou amorfnní formy $\text{Si}_2\text{O}_5\cdot\text{Na}_2\text{O}$.

Vhodné zeolity pro použití podle vynálezu jsou hlinitokřemičitany zahrnující ty, které mají empirický vzorec



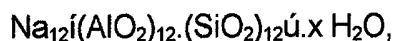
v němž M znamená atom sodíku, draslíku, amonium nebo substituované amonium, z znamená číslo od 0,5 do 2 a y znamená číslo 1. Tento materiál má výměnnou kapacitu pro hořčnatý ion alespoň 50 miligramekvivalentů tvrdosti CaCO_3 na gram bezvodého hlinitokřemičitanu. Výhodné zeolity jsou sloučeniny obecného vzorce



v němž z a y znamenají alespoň číslo 6, molární poměr z k y je v rozmezí od 1,0 do 0,5 a x znamená číslo od 15 do 264.

Užitečné materiály jsou komerčně dostupné. Tyto hlinitokřemičitany mohou mít krystalickou nebo amorfnní stukturu a může jít o hlinitokřemičitany přirozeně se vyskytující nebo o křemičitany syntetické. Způsob výroby hlinitokřemičitanových ionexových materiálů je popsán v USA patentu 3 985 669, Krummel a spol., vydaném 12. října 1976. Výhodné syntetické krystalické hlinitokřemičitanové ionexové materiály užitečné podle vynálezu jsou dostupné pod označeními Zeolite A, Zeolite P (B) a

Zeolite X. Ve zvláště výhodném provedení má krystalický hlinitokřemičitanový ionexový materiál obecný vzorec



v němž x znamená číslo od 20 do 30, zvláště 27. Tento materiál je znám jako Zeolite A. Hlinitokřemičitan má s výhodou velikost průměru částic 0,1 až 10 mikrometrů.

Prostředky podle vynálezu typicky obsahují od 0,5 do 15, s výhodou od 1 do 10, výhodněji od 2 do 7 % hmotn. z hmotnosti celého prostředku křemičitanu alkalickeho kovu nebo jeho směsí.

Prostředek podle vynálezu může jako výhodnou případnou složku obsahovat také stavební složku. Mohou se zde používat všechny stavební složky, které jsou známy odborníkům z oblasti techniky. Mezi vhodné fosforečnanové stavební složky pro použití podle vynálezu patří tripolyfosforečnan, difosforečnan, polymerní metafosforečnan se stupněm polymerace od 6 do 21 a orthofosforečnan sodný a draselný. Další fosforečné sloučeniny jako stavební složky jsou popsány v USA patentech č. 3 159 581, 3 213 030, 3 422 021, 3 422 137, 3 400 176 a 3 400 148, které jsou zde zahrnuty jako odkaz.

Vhodné polykarboxylátové stavební složky pro použití podle vynálezu zahrnují etherové polykarboxyláty, včetně oxydisukcinátů, jak je popsáno v USA patentu 3 128 287 Berga, vydaném 7. dubna 1964, a USA patentu 3 635 830 Lambertiho a spol., vydaném 18. ledna 1972. Viz také "TMS/TDS" stavební složky v USA patentu 4 663 071 Bushe a spol. z 5. května 1987. Mezi vhodné etherové polykarboxyláty patří také cyklické sloučeniny, zvláště alicyklické sloučeniny, jako jsou ty, které jsou popsány v USA patentech číslo 3 923 679, 3 835 163, 4 120 874 a 4 102 903.

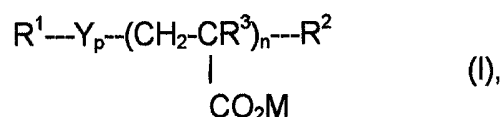
Mezi další užitečné detergentní stavební složky patří etherové hydroxy-polykarboxyláty, 1,3,5-trihydroxybenzen-2,4,6-trisulfonová kyselina a karboxymethyl-

oxyjantarová kyselina, různé soli polyoctových kyselin, jako je ethylendiamin-tetraoctová kyselina a kyselina nitriltriocetová, s alkalickým kovem, amoniakem a substituované amoniové soli těchto kyselin, a také polykarboxyláty, jako je kyselina melitová, kyselina jantarová, oxydijantarová kyselina, polymaleinová kyselina, kyselina benzen-1,3,5-trikarboxylová, karboxymethyloxyjantarová kyselina a jejich rozpustné soli.

V namáčecích prostředcích podle předloženého vynálezu jsou vhodnými také 3,3-dikarboxy-4-oxa-1,6-hexandioáty a podobné sloučeniny, které jsou popsány v USA patentu 4 566 984 Bushe, vydaném 28. ledna 1986. Mezi užitečné stavební složky typu jantarové kyseliny patří alkyl- a alkenyl(s 5 až 20 atomy uhlíku)jantarové kyseliny a jejich soli. Zvláště výhodnou sloučeninou tohoto typu je dodecenylijantarová kyselina. Mezi specifické příklady sukcinátových stavebních složek patří: laurylsukcinát, myristylsukcinát, palmitylsukcinát, 2-dodecenylysukcinát (výhodný), 2-pentadecenylysukcinát a podobné. Laurylsukcináty jsou výhodnými složkami této skupiny a jsou popsány v evropské patentové přihlášce 86 200 690.5/0 200 263, publikované 5. listopadu 1986.

Další vhodné polykarboxylátové stavební složky jsou popsány v USA patentu 4 144 226 Crutchfielda a spol., vydaném 13. března 1979, a v USA patentu 3 308 067 Diehla, vydaném 7. března 1967. Viz také USA patent číslo 3 723 322 Diehla.

Mezi další vhodné polykarboxylátové stavební složky pro použití podle vynálezu patří stavební složky obecného vzorce I



v němž Y znamená komonomer nebo směs komonomerů, R^1 a R^2 znamenají bělící a vůči alkáliím stabilní polymerní koncové skupiny, R^3 znamená atom vodíku, skupinu OH nebo alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku, M znamená tom vodíku, alkalický kov, kov

alkalické zeminy, amonium nebo substituované amonium, p znamená číslo od 0 do 2 a n znamená alespoň číslo 10, nebo jejich směsi.

Výhodné polymery pro použití podle vynálezu spadají do dvou kategorií. První kategorie patří do skupiny kopolymerních polymerů, které se tvoří z nenasyčené polykarboxylové kyseliny, jako je kyselina maleinová, citrakonová, itakonová a mesakonová, a jejich solí jako prvního monomeru, a nenasyčené monokarboxylové kyseliny, jako je kyselina akrylová nebo alfa-alkyl(s 1 až 4 atomy uhlíku)akrylová kyselina jako druhého monomeru. Vzhledem ke shora uvedenému obecnému vzorci I polymery patřící do uvedené první skupiny jsou takové polymery, v nichž p znamená číslo 0 a Y je vybrán ze shora uvedeného seznamu kyselin. Výhodnými polymery této skupiny jsou ty polymery shora uvedeného obecného vzorce I, v němž Y znamená kyselinu maleinovou. Ve výhodných provedeních R^3 a M znamenají atom vodíku a n znamená takové číslo, aby polymery měly molekulovou hmotnost od 1000 do 400 000.

Druhá kategorie výhodných polymerů pro použití podle vynálezu patří do skupiny polymerů, v nichž, vzhledem ke shora uvedenému obecnému vzorci I, p znamená číslo 0 a R^3 znamená atom vodíku nebo alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku. Ve výhodném provedení n znamená takové číslo, aby polymery měly molekulovou hmotnost od 1000 do 400 000. Ve vysoce výhodném provedení R^3 a M znamenají atom vodíku.

Mezi polymerní koncové skupiny R^1 a R^2 stabilní vůči alkáliím ve shora uvedeném obecném vzorci I patří alkylové skupiny, oxyalkylové skupiny a alkylkarboxylové skupiny a jejich soli a estery.

Ve shora uvedeném lze stupeň polymerace u polymeru stanovit z váženého průměru molekulové hmotnosti polymeru dělením průměrnou molekulovou hmotností monomeru. U kopolymeru kyselina maleinová/akrylová s váženým průměrem

molekulové hmotnosti 15 500 a obsahujícím 30 molárních % jednotek odvozených od kyseliny maleinové n znamená číslo 182 (tj. $15\,500/(116.0,3 + 72.0,7)$).

Používají se kolony s regulovanou teplotou 40 °C proti polymerním standardům sodné soli sulfonátu polystyrenu, které jsou dostupné od Polymer Laboratories Ltd, Shropshire, Anglie, polymerními standardy jsou 0,15M dihydrogenfosforenačnan sodný a 0,02M tetramethylamoniumhydroxid při pH 7,0 ve směsi voda/acetonitril (80:20).

Ze všech shora uvedených jsou vysoce výhodnými polymery pro použití podle vynálezu ty polymery první kategorie, v nichž n znamená průměrně 100 až 800, s výhodou 120 až 400.

Výhodnými stavebními složkami pro použití podle vynálezu jsou polymery kyseliny maleinové nebo kyseliny akrylové nebo kopolymery kyseliny maleinové a kyseliny akrylové.

Prostředky podle předloženého vynálezu typicky obsahují až 50, s výhodou od 0,1 do 20, výhodněji od 0,5 do 11 % hmotn. z celkové hmotnosti prostředku stavebního činidla nebo jeho směsí.

Namáčecí prostředky podle vynálezu s výhodou dále obsahují chelatační činidlo nebo jeho směsí. Chelatační činidla jsou žádoucí podle vynálezu, protože pomáhají regulovat hladinu volných iontů těžkých kovů v namáčecích kapalinách a tím se zabráňuje rychlému rozkladu kyslíku uvolněného kyslíkatým bělícím činidlem. Mezi vhodná aminokarboxylátová chelatační činidla, která se mohou používat podle tohoto vynálezu, patří diethylentriaminpentaoctová kyselina, ethylendiamintetraacetáty (EDTA), N-hydroxyethylethylendiamintriacetáty, nitrilotriacetáty, ethylendiamintetrapropionáty, triethylentetraminhexaacetáty a ethanoldiglyciny, jejich soli s alkalickým kovem, amonné soli a substituované amoniové soli nebo jejich směsí. Mezi další vhodná chelatační činidla patří ethylendiamin-N,N'-dijantarová kyselina (EDDS) nebo

její soli s alkalickým kovem, kovem alkalické zeminy, amonné soli nebo substituované amoniové soli. Zvláště vhodnými EDDS sloučeninami jsou forma volné kyseliny a sodná nebo hořečnatá sůl nebo jejich komplex. Dalšími vhodnými chelatačními činidly mohou být organické fosfonáty, mezi něž patří aminoalkylenpoly(alkylenfosfonát), soli alkalických kovů ethan-1-hydroxy-difosfonátů, nitrilotrimethylenfosfonáty, ethylendi-amintetramethylenfosfonáty a diethylentriaminpentamethylenfosfonáty. Fosfonátové sloučeniny mohou být přítomny buď v jejich kyselé formě nebo ve formě jejich solí s alkalickými kovy. Organické fosfonátové sloučeniny, jestliže jsou přítomny, jsou s výhodou ve formě hořečnaté soli.

Namáčecí prostředky podle předloženého vynálezu mohou tedy obsahovat od 0 do 5 %, s výhodou od 0 do 3, výhodněji od 0,05 do 2 % hmotn. z hmotnosti celého prostředku uvedených chelatačních činidel.

Prostředky podle vynálezu mohou obsahovat také další povrchově aktivní činidla na sorbitanovém esteru a alkoxylovaném neiontovém povrchově aktivním činidle, jak zde bylo shora popsáno. Tato povrchově aktivní činidla mohou být žádoucí, jelikož mohou dále přispívat k příznivým účinkům prostředků podle vynálezu, tj. zlepšenému odstraňování skvrn u sypkých ušpinění a také jiných typů ušpinění, jako jsou enzymatická a/nebo mastná.

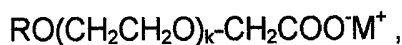
Tato povrchově aktivní činidla mohou být přítomna v namáčecích prostředcích podle předloženého vynálezu na sorbitanovém esteru a alkoxylovaném neiontovém povrchově aktivním činidle, jak zde bylo shora popsáno, v množství od 0,1 do 50, s výhodou od 0,1 do 20 a výhodněji od 1 do 10 % hmotn. z celkové hmotnosti prostředku. Mezi povrchově aktivní činidla, která se používají podle vynálezu, patří neiontová povrchově aktivní činidla, aniontová povrchově aktivní činidla, kationtová povrchově aktivní činidla, amfoterní povrchově aktivní činidla, obojetná povrchově aktivní činidla a jejich směsi.

Mezi vhodná aniontová povrchově aktivní činidla pro použití podle vynálezu patří ve vodě rozpustné soli nebo kyseliny obecného vzorce $ROSO_3M$, v němž R znamená s výhodou uhlovodíkovou skupinu s 10 až 24 atomy uhlíku, s výhodou alkylovou skupinu s 10 až 20 atomy uhlíku nebo hydroxyalkylovou skupinu s alkylovou složkou s 10 až 20 atomy uhlíku, výhodněji alkylovou nebo hydroxyalkylovou skupinu s 12 až 18 atomy uhlíku, a M znamená atom vodíku nebo kation, například kation alkalického kovu (např. sodíku, draslíku, lithia) nebo amoniový nebo substituovaný amoniový kation (např. methyl-, dimethyl- a trimethyl-amoniové kationty a kvarterní amoniové kationty, jako jsou tetramethylamoniové a dimethylpiperidiniové kationty a kvarterní amoniové kationty odvozené od alkylaminů, jako je ethylamin, diethylamin, triethylamin a jejich směsi a podobné). Alkylové řetězce s 12 až 16 atomy uhlíku jsou typicky výhodné pro praní za nižších teplot (např. pod 50°C) a alkylové řetězce se 16 až 18 atomy uhlíku jsou výhodné pro vyšší teploty praní (např. nad 50°C).

Dalšími vhodnými aniontovými povrchově aktivními činidly pro použití podle vynálezu jsou ve vodě rozpustné soli nebo kyseliny obecného vzorce $RO(A)_mSO_3M$, v němž R znamená nesubstituovanou alkylovou skupinu s 10 až 24 atomy uhlíku nebo hydroxyalkylovou skupinu s alkylovou složkou s 10 až 24 atomy uhlíku, s výhodou alkylovou nebo hydroxylalkylovou skupinu s 12 až 20 atomy uhlíku, výhodněji alkylovou nebo hydroxyalkylovou skupinu s 12 až 18 atomy uhlíku, A znamená ethoxy- nebo propoxy-jednotku, m znamená číslo větší než 0, typicky mezi 0,5 a 6, výhodněji mezi 0,5 a 3, a M znamená atom vodíku nebo kation, který může znamenat například kation kovu (např. sodíku, draslíku, lithia, vápníku, hořčíku atd.), amoniový nebo substituovaný amoniový kation. Patří sem alkyl-ethoxylované sulfáty stejně jako alkyl-propoxylované sulfáty. Mezi specifické příklady substituovaných amoniových kationtů patří methyl-, dimethyl- a trimethyl-amoniové kationty a kvarterní amoniové kationty, jako jsou tetramethylamoniové a dimethylpiperidiniové kationty a kationty odvozené od alkanolaminů, jako je ethylamin, diethylamin, triethylamin a jejich směsí, a podobné. Příklady povrchově aktivních činidel jsou sulfát alkyl(s 12 až 18 atomy uhlíku)polyethoxylátu (1,0) ($C_{12}-C_{18}E(1.0)M$), sulfát alkyl(s 12 až 18 atomy uhlíku)poly-

ethoxylátu (2,25) ($C_{12}-C_{18}E(2.25)M$), sulfát alkyl(s 12 až 18 atomy uhlíku)polyethoxylátu (3,0) ($C_{12}-C_{18}E(3.0)M$) a sulfát alkyl(s 12 až 18 atomy uhlíku)polyethoxylátu (4,0) ($C_{12}-C_{18}E(4.0)M$), při čemž M je vhodně vybrán ze sodíku a draslíku.

Pro čistící účely podle vynálezu se mohou používat také další aniontová povrchově aktivní činidla. Mezi ně patří soli (včetně například sodných, draselných, amoniových a substituovaných amoniových solí, jako jsou mono-, di- a tri-ethanolaminové soli) mýdel, lineární alkylbenzensulfonáty s 9 až 20 atomy uhlíku, olefinsulfonáty s 8 až 24 atomy uhlíku, sulfonované polykarboxylové kyseliny připravené sulfonací pyrolyzovaného produktu citrátů kovů alkalických zemin, např. jak je popsáno v britském patentovém spisu č. 1 082 179, alkyl(s 8 až 24 atomy uhlíku)polyglykol-ethersulfáty (s až 10 moly ethylenoxidu), alkylestersulfonáty, jako jsou methyl-estersulfonáty se 14 až 16 atomy uhlíku, acylglycerolsulfonáty, mastné oleylglycerolsulfonáty, alkylfenoethylenoxidetherové sulfáty, alkylfosfáty, isethionáty, jako jsou acylisethionáty, N-acyltauráty, alkylsukcinamáty a sulfosukcináty, monoestery sulfosukcinátu (zvláště nasycené a nenasycené monoestery s 12 až 18 atomy uhlíku) a diestery sulfosukcinátů (zvláště nasycené a nenasycené diestery se 6 až 14 atomy uhlíku), acylsarkosináty, sulfáty alkylpolysacharidů, jako jsou sulfáty alkylpolyglukosidu (neiontové nesulfatované sloučeniny popsané níže), primární alkylsulfáty s rozvětveným řetězcem a alkylpolyethoxykarboxyláty, jako jsou sloučeniny obecného vzorce



v němž R znamená alkyl s 8 až 22 atomy uhlíku, k znamená číslo od 1 do 10 a M znamená kation tvořící rozpustnou sůl. Vhodné jsou také pryskyřičné kyseliny a hydrogenované pryskyřičné kyseliny, jako je kalafuna, hydrogenovaná kalafuna a pryskyřičné kyseliny a hydrogenované pryskyřičné kyseliny přítomné v nebo odvozené od talového oleje. Další příklady jsou uvedeny v *"Surface Active Agents and Detergents"* (díl I a II, autoři: Schwartz, Perry a Berch). Různá taková povrchově aktivní činidla jsou obecně popsána také v USA patentu 3 929 678 Laughlina a spol.,

vydaném 30. prosince 1975, ve sloupci 23, řádek 58, až sloupci 29, řádek 23 (zde zahrnutý jako odkaz).

Vhodnými aniontovými povrchově aktivními činidly pro použití podle vynálezu jsou povrchově aktivní činidla obecného vzorce $R-SO_3M$, v němž R znamená substituovaný nebo nesubstituovaný, nasycený nebo nenasycený, lineární nebo větvený uhlovodíkový řetězec se 6 až 40 atomy uhlíku a M znamená atom vodíku nebo kation. Výhodným R je substituovaná nebo nesubstituovaná, nasycená nebo nenasycená, lineární nebo větvená alkylová skupina se 6 až 40 atomy uhlíku, s výhodou s 8 až 30, výhodněji s 10 až 25 a nejvýhodněji s 12 až 18 atomy uhlíku. M s výhodou znamená kation, kterým může být například kation kovu (např. sodík, draslík, lithium, vápník, hořčík atd.), amoniový nebo substituovaný amoniový kation (např. methyl-, dimethyl- a trimethyl-amoniové kationty a kvarterní amoniové kationty, jako jsou tetramethylamoniové a dimethylpiperidiniové kationty a kvarterní amoniové kationty odvozené od alkylaminů, jako je ethylamin, diethylamin, triethylamin a jejich směsi a podobné). Vhodnými aniontovými sulfonáty pro použití podle vynálezu jsou parafinsulfonáty sodné. Mohou být komerčně dostupné od firmy Hoechst pod názvem Hostapur^(R) nebo Hostatat^(R).

Prostředky podle vynálezu mohou dále obsahovat plnidla, jako jsou anorganické plnicí soli, jako jsou uhličitany, hydrogenuhličitany a sírany alkalického kovu. Tato plnidla, například hydrogenuhličitan sodný, mohou působit také jako okyselující činidla, jak je zde dále popsáno. Pro použití podle vynálezu jsou tedy výhodnými plnicími materiály hydrogenuhličitan sodný a síran sodný.

Prostředky podle předloženého vynálezu typicky obsahují až 50, s výhodou do 0,1 do 20 a výhodněji od 0,5 do 10 % hmotn. z hmotnosti celého prostředku plnidla nebo jeho směsí.

Prostředky podle vynálezu typicky obsahují také enzym nebo jeho směs. Prostředky podle vynálezu s výhodou obsahují proteasu nebo její směs. Proteasové

enzymy jsou obvykle přítomny ve výhodných provedeních podle vynálezu v množství dostatečném pro dosažení 0,005 až 0,2 Ansonových jednotek (AU) aktivity na gram prostředku. Proteolytické enzymy mohou být živočišného, rostlinného nebo s výhodou mikrobiologického původu. Výhodněji znamenají serinový proteolytický enzym bakteriálního původu. Mohou se používat vyčištěné nebo nevyčištěné formy enzymu. Proteolytické enzymy produkováné chemicky nebo geneticky modifikovanými mutanty jsou podle definice zahrnuty jako blízké strukturní varianty enzymu. Zvláště výhodným proteolytickým enzymem je bakteriální serinový proteolytický enzym získaný z *Bacillus*, *Bacillus subtilis* a/nebo *Bacillus licheniformis*. Mezi vhodné komerční proteolytické enzymy patří Alcalase^(R), Esperase^(R), Durazym^(R), Savinase^(R), Maxatase^(R), Maxacal^(R) a Maxapem^(R)15 (protein sestavený firmou Maxacal); Purafect^(R) a subtilisin BPN a BPN' jsou také komerčně dostupné. Výhodné proteolytické enzymy zahrnují také modifikované bakteriální serinové proteasy, jako jsou ty, které jsou popsány v evropské patentové přihlášce č. 87303761.8, podané 28. dubna 1987 (zvláště strany 17, 24 a 98) a které jsou v tomto patentu nazývány "Protease B", a v evropské patentové přihlášce 199 204 Venegase, publikované 29. října 1986, který odkazuje na modifikovaný bakteriální serinový proteolytický enzym, který se zde nazývá "Protease A". Výhodnějším je enzym, který se zde nazývá "Protease C", který je trojitou variantou alkalické serinové proteasy z *Bacillus*, v níž je tyrosin nahrazen za valin v poloze 104, serin nahrazen za asparagin v poloze 123 a alanin nahrazen za threonin v poloze 274. Protease C je popsána v evropském spisu 90915958.4, odpovídajícím spisu WO 91/06637, publikovaném 16. května 1991, který je zde zahrnut jako odkaz. Geneticky modifikované varianty, zvláště Protease C, jsou zde také zahrnuty.

Pro použití podle vynálezu je vhodná také proteasa, která je označována "Protease D", což je karbonylová hydrolasová varianta, která má aminokyselinovou sekvenci nenacházející se v přírodě, která je odvozena od prekursoru karbonylové hydrolasy substituováním různých aminokyselin více aminokyselinovými zbytky v poloze ekvivalentní v uvedené karbonylové hydrolase poloze +76 v kombinaci s jednou nebo více polohami aminokyselinových zbytků ekvivalentních těm, které jsou

vybrány ze skupiny sestávající z +99, +101, +103, +107 a +123 v *Bacillus amyloliquefaciens subtilisin*, jak je popsáno v současně podaných patentových přihláškách A. Baecka, C.K.Ghoshe, P.P.Greycara, R.R.Botta a L.J.Wilsona, nazvaných "Protease-Containing Cleaning Compositions", USA patentová přihláška č. 08/136 797 (P&G Case 5040) a "Bleaching Compositions Comprising Protease Enzymes", USA patentová přihláška 08/136 626, které jsou zde zahrnuty jako odkazy.

Některé výhodné proteolytické enzymy jsou vybrány ze skupiny sestávající ze Savinase^(R), Esperase^(R), Maxacal^(R), Purafect^(R), BPN', Protease A a Protease B a jejich směsí. Výhodné jsou bakteriální serinové proteasové enzymy získané z *Bacillus subtilis* a/nebo *Bacillus licheniformis*. Zvláště výhodné jsou Savinase^(R), Alcalse^(R), Protease A a Protease B.

Prostředky podle vynálezu typicky obsahují také amylasu nebo její směs. Je známo inženýrské sestavení enzymů pro zlepšení stability, například stability vůči oxidaci. Viz například *J. Biological Chem.* **červen 1985**, 260(11), 6518 až 6521. "Referenční amylasou" se zde dále nazývá amylasa mimo rozsah amylasových složek podle tohoto vynálezu a proti níž se může měřit stabilita jakékoliv amylasy podle vynálezu.

Předložený vynález tedy používá amylasy se zlepšenou stabilitou v detergentních prostředcích, zvláště se zlepšenou stabilitou vůči oxidaci. Vhodný referenční bod absolutní stability, proti níž se amylasy v předloženém vynálezu používají, a který znamená měřitelné zlepšení, je stabilita Termamylu^(R), který je v komerčním použití od 1993 a dostupný od Nova Nordisk A/S. Tato amylasa Termamyl^(R) je "referenční amylasa". Amylasy v duchu a rozsahu předloženého vynálezu sdílejí vlastnost amylas "se zvýšenou stabilitou", která se vyznačuje, minimálně, měřitelným zlepšením jedné nebo více z následujících vlastností: oxidační stabilita, např. na peroxid vodíku/tetraacetyلهthylendiamin v pufrovaném roztoku při pH 9 až 10, tepelná stabilita, např. za obvyklých pracích teplot, jako je 60 °C, nebo alkalická stabilita, např. při pH od 8 do 11, všechno měřeno vzhledem ke shora

uvedené referenční amylase. Výhodné amylasy podle vynálezu mohou představovat další zlepšení vzhledem k problematictějším referenčním amylasám, referenční amylasy jsou ilustrovány jakoukoliv z prekursorových amylas, z nichž amylasy podle vynálezu znamenají varianty. Tyto prekursorové amylasy mohou samy o sobě být přirozené nebo mohou být produkty genetického inženýrství. Stabilita může být měřena použitím jakýchkoliv technických testů z oblasti techniky. Viz odkazy popsané ve spisu WO 94/02597 samotném a v dokumentech, na něž je tam odkazováno, které jsou zde zahrnuty jako odkaz.

Amylasy se zvýšenou stabilitou podle vynálezu mohou být obecně získány od Novo Nordisk A/S nebo od Genencor International.

Výhodné amylasy podle vynálezu mají obvykle schopnost být odvozeny použitím místně řízené mutagenese od jedné nebo více *Bacillus amylas*, zvláště *Bacillus alfa-amylas*, bez ohledu na to, jestli jeden, dva nebo více amylasových kmenů jsou bezprostředními prekursory.

Jak bylo uvedeno, amylasy "se zvýšenou stabilitou vůči oxidaci" jsou výhodné pro použití podle vynálezu. Tyto amylasy jsou neomezujičím způsobem ilustrovány následujícími:

a) Amylasy podle shora uvedeného spisu WO/94/02597, Novo Nordisk A/S, publikovaná 3. února 1994, jak je dále ilustrováno mutantem, v němž se provádí substituce použitím alaninu nebo threoninu (s výhodou threoninu) methioninového zbytku umístěného v poloze 197 *Bacillus licheniformis* alfa-amylasy, známá jako Termamyl (R) nebo variace homologní polohy podobné rodičovské amylasy, jako je *Bacillus Amyloliquefaciens*, *Bacillus subtilis* nebo *Bacillus stearothermophilus*.

b) Amylasy se zvýšenou stabilitou, jak jsou popsány firmou Genencor International v práci nazvané "Oxidatively Resistant alpha-Amylases", přednesené na 207. American Chemical Society National Meeting, 13 až 17. března 1994, C.

Mitchinsonem. Zde bylo uvedeno, že bělící činidla v detergentech pro automatické praní inaktivují alfa-amylasy, ale že Genencorem byly z *Bacillus licheniformis* NCIB8061 vyrobeny amylasy se zlepšenou stabilitou vůči oxidaci. Jako nejpravděpodobněji modifikovaný zbytek byl identifikován methionin (Met). Met byl substituován současně v polohách 8, 15, 197, 256, 304, 366 a 438, což vedlo ke specifickým mutantům, zvláště důležité byly M197L a M197T s tím, že varianta M197T byla nejstabilnější exprimovanou variantou. Stabilita byla měřena v Cascade (R) a Sunlight (R). Tyto enzymy jsou komerčně dostupné od Genencoru pod obchodním názvem Plurafact Oxam^(R).

c) Zvláště výhodné podle vynálezu jsou amylasové varianty, které mají další modifikaci v předcházející rodičovské amylase dostupné od Novo Nordisk A/S. Tyto amylasy ještě nemají obchodní název, ale jsou to ty amylasy, na které je dodavatelem odkazováno jako na QL37+M197T. Tyto enzymy jsou komerčně dostupné pod obchodním názvem SP 703 od Novo.

Může se použít jakákoliv jiná amylasa se zvýšenou stabilitou vůči oxidaci, například jako je taková amylasa, která je odvozena místně řízenou mutagenesí ze známých chimerních, hybridních nebo jednoduše mutantních rodičovských forem dostupných amylas.

Namáčecí prostředky podle vynálezu mohou obsahovat také činidlo suspendující ušpinění nebo jeho směs, typicky v množství až 20, s výhodou od 0,1 do 10, výhodněji od 0,5 do 2 % hmotn. Mezi vhodná činidla suspendující ušpinění patří ethoxylované diaminy, ethoxylované polyaminy, ethoxylované aminové polymery, jak jsou popsány v evropské patentové přihlášce A 112 593, která je zde zahrnuta jako odkaz. Mezi výhodná činidla suspendující ušpinění, která se používají podle vynálezu, patří ethoxylovaný polyethylenamin s molekulovou hmotností od 140 do 310 před ethoxylací, 15 až 18krát ethoxylovaný tetraethylenpentamin, 15 až 18 krát ethoxylovaný polyethylenamin, 15 až 18 krát ethoxylovaný ethylendiamin, ethoxy-

lovaný polyethylenimin s molekulovou hmotností od 600 do 1800 před ethoxylací a jejich směsi.

Namáčecí prostředky podle předloženého vynálezu mohou dále obsahovat jiné případné složky, jako jsou optická zjasňující činidla, jiné enzymy, jiná chelatační činidla, dispergační činidla, činidla uvolňující ušpinění, fotoaktivovaná bělicí činidla, jako je ftalocyaninsulfonát zinečnatý, barviva, inhibitory přenosu barviv, pigmenty, parfémy a podobné. Uvedené případné složky se mohou přidávat v různých množstvích podle toho, jak je to žádoucí.

B - Způsob: Předložený vynález zahrnuje způsob namáčení látek. Předložený vynález zahrnuje způsob namáčení látek, podle něhož se uvedené látky ponoří do namáčecí kapaliny, která obsahuje vodu a účinné množství prostředku, jak je shora popsáno, po účinnou dobu, načež se odstraní z uvedené namáčecí kapaliny.

Výraz "způsob namáčení látek", jak se používá podle vynálezu, se týká toho, že se látky nechají namáčet v namáčecí kapalině, která obsahuje vodu a prostředek, jak zde shora popsáno, po dobu dostatečnou pro vyčištění uvedených látek. Na rozdíl od typického procesu praní, při kterém se používá pračka, postup namáčení podle vynálezu umožňuje prodlouženou dobu kontaktu mezi látkami a namáčecí kapalinou, typicky až 24 hodin. Proces namáčení se může provádět nezávisle na jakémkoliv jiném procesu, jako je typický proces praní, nebo jako první stupeň před druhým, typicky pracím stupněm. Podle výhodného procesu namáčení podle vynálezu se látky nechají namáčet po dobu v rozmezí od 10 minut do 24 hodin, s výhodou od 30 minut do 24 hodin, výhodněji od 1 hodiny do 24 hodin, ještě výhodněji od 2 do 24 hodin a nejvýhodněji od 4 do 24 hodin. Po tom, co byly látky ponořeny v uvedené namáčecí kapalině po dostatečně dlouhou dobu, se z namáčecí kapaliny odstraní a vymáchají se vodou. Tyto látky se pak mohou prát normálním postupem praní po tom, co byly namočený, s nebo bez máchání mezi procesem namáčení a následujícím procesem praní.

Při namáčení podle vynálezu se shora popsany namáčecí prostředek zředí příslušným množstvím vody tak, aby se získala namáčecí kapalina. Vhodné dávky mohou být v rozmezí od 45 do 50 gramů namáčecího prostředku ve 3,5 až 5 litrech vody, od 90 až 100 gramů namáčecího prostředku ve 20 až 45 litrech vody. Typickou jednou dávkou pro koncentrované namáčení (ve kbelíku) je 45 až 50 gramů na 3,5 až 5 litrů. Pro namáčení v automatické pračce se používá dávka 90 až 100 gramů ve 20 (Evropa) až 45 (USA) litrech vody. Látky, které se mají namáčet, se potom ponoří do namáčecí kapaliny na příslušnou dobu. Existují faktory, které mohou ovlivňovat celkové provedení tohoto procesu u sypké špíny/ušpinění. Mezi tyto faktory patří prodloužená doba namáčení. Čím déle se látky namácejí, tím lepší výsledky se dosáhnou. Ideální dobou namáčení je namáčení přes noc, tj. 8 hodin až 24 hodin, s výhodou 12 hodin až 24 hodin. Jiným faktorem je počáteční teplota, teplá nebo vlažná. Čím vyšší teploty namáčecích kapalin se používají, tím lepší výsledky se dosáhnou.

Způsob podle vynálezu je vhodný pro čištění různých látek, ale výhodným použitím je použití při namáčení ponožek, které jsou zvláště vystaveny blátu a jílu.

V nejširším aspektu se předložený vynález týká způsobu namáčení látek, při němž jsou látky ponořeny v namáčecí kapalině obsahující vodu a efektivní množství prostředku obsahujícího kyslíkaté bělicí činidlo a alkoxylované neiontové povrchově aktivní činidlo obecného vzorce $RO-(A)_nH$, v němž R znamená substituovaný nebo nesubstituovaný, nasycený nebo nenasycený, lineární nebo rozvětvený uhlovodíkový řetězec se 6 až 40 atomy uhlíku, A znamená alkoxyskupinu se 2 až 10 atomy uhlíku a n znamená číslo od 9 do 100, po dobu delší než 1 hodina, s výhodou 2 až 24 hodiny, výhodněji 4 až 24 hodiny, načež se odstraní z namáčecí kapaliny. Bylo zjištěno, že když se přidá toto vysoce alkoxylované neiontové povrchově aktivní činidlo v namáčecím prostředku obsahujícím kyslíkaté bělicí činidlo, dosáhne se zlepšeného odstranění sypkých ušpinění a také zlepšeného odstranění enzymatických skvm.

Způsob testování provedení odstraňování skvm: Odstraňování skvm daným prostředkem na ušpiněné látce za podmínek namáčení se může vyhodnotit následujícím způsobem testování. Namáčecí kapaliny se vyrobí zředěním například 45 g namáčecích prostředků ve 3,78 litrech vody nebo 90 g namáčecího prostředku ve 45 litrech vody. Látky se pak ponoří do výsledné namáčecí kapaliny na dobu v rozmezí od více než jedné hodiny do 18 hodin. Nakonec se látky z namáčecích kapalin odstraní, vymáchají se ve vodě a perou se obvyklým způsobem praní, ručně nebo v automatické pračce, obvyklým detergentním činidlem s nebo bez opětovného použití namáčecí kapaliny, načež se látky nechají uschnout.

Například typické ušpiněné látky, které se používají v tomto testu provedení odstranění skvm, lze komerčně získat od EMC (Empirical Manufacturing Company), Cincinnati, Ohio, USA, jako je hlinka, tráva, špagetová omáčka, omáčka z masa, špinavý motorový olej, make-up, vypečená šťáva, čaj a krev na dvou různých substrátech: bavlna (CW120) a polybavlna (PCW28).

Odstraňování skvm lze vyhodnotit srovnáním ušpiněných látek ošetřených namáčecím prostředkem podle vynálezu vedle sebe se stejnými látkami ošetřenými kontrolními prostředky, např. stejným namáčecím prostředkem bez vysoce alkoxylovaného neiontového povrchově aktivního činidla podle předloženého vynálezu. Pro stanovení rozdílů v jednotkách panelového hodnocení (psu) se může použít stupnice vizuálního hodnocení v rozmezí od 1 do 4.

Následující příklady budou dále ilustrovat předložený vynález.

Příklady provedení vynálezu

Smícháním uvedených složek v uvedených poměrech se vyrobí následující prostředky.

složky	1	2	3
	(procenta hmotn.)		
monostearát sorbitanu (SMS)	0,5	0,5	0,5
kyselina citronová	11	11	8
NOBS	6	6	6
polyakrylát (Acusol 445 ND)	11	11	11
peruhličitan sodný	31	31	31
ethoxylovaný (EO 25) alkohol se 14 až 16 atomy uhlíku	2	-	-
ethoxylovaný (EO 11) alkohol s 12 až 16 atomy uhlíku	-	2	-
ethoxylovaný (EO 50) alkohol s 12 až 16 atomy uhlíku	-	-	2
aniontové č. (LAS/AS/AES)	8	8	8
DTPA	0,2	0,2	0,2
TAED	5	5	5
minoritní a inertní složky	doplnit do 100		

složky	4	5	6
	(procenta hmotn.)		
monostearát sorbitanu (SMS)	2,5	0	0
monostearát sorbitanu EO 20 (SMS EO 20)	0	3,0	0
tristearát sorbitanu EO 20 (STS EO 20)	0,5	0	3,0
kyselina citronová	10	10	10
polyakrylát (Acusol 445 ND)	11	11	11
křemičitan (amorfní, 1.6r)	0,4	0,4	0,4
peruhličitan sodný	31	31	31
NOBS	6	6	6
TAED	5	5	5
aniontové č. (LAS/AS/AES)	7	7	7
(EO 25)alkohol se 14 až 16 atomy uhlíku	2	2	2
další, inertní a minoritní složky	doplnit do 100		

složky	7	8	9
	(procenta hmotn.)		
monostearát sorbitanu (SMS)	-	-	0,5
kyselina citronová	10	10	10
polyakrylát (Acusol 445 ND)	11	11	11
křemičitan (amorfni, 1.6r)	0,4	0,4	0,4
(EO 11)alkohol s 12 až 16 atomy uhlíku	-	2	-
(EO 25)alkohol se 14 až 16 atomy uhlíku	2	-	2
NaPS	2	2	-
peruhličitan sodný	31	31	31
síran sodný	24	24	24
NOBS	6	0	6
TAED	5	11	5
aniontové č. (LAS/AS/AES)	8	8	8
další, inertní a minoritní složky	doplnit do 100		

TAED znamená tetraacetylen.

NOBS znamená nonanoyloxybenzensulfonát.

NaPS znamená parafinsulfonát sodný.

DTPA znamená diethylentriaminpentaoctová kyselina.

Namáčecí kapaliny byly vyrobeny zředěním vždy 45 g shora uvedených prostředků ve 3,5 až 5,0 litrech vody. 0,5 až 2,0 kg látek bylo vždy ponořeno do namáčecí kapaliny. Doby namáčení pro namáčecí roztoky obsahující jakékoliv shora uvedené namáčecí prostředky 1 až 6 nebo 9 jsou typicky v rozmezí od 10 minut do 24 hodin.

U namáčecí kapaliny obsahující shora zde popsané namáčecí prostředky 7 nebo 8 je doba namáčení podle způsobu namáčení podle předloženého vynálezu větší než 1 hodina a s výhodou 4 až 24 hodiny.

Nakonec byly látky odstraněny z namáčecích kapalin, vymáhány vodou a prány obvyklým způsobem praní, ručně nebo v automatické pračce, obvyklým detergentním činidlem, s nebo bez opětovného použití namáčecí kapaliny, načež byly látky nechány uschnout. S těmito prostředky se dosáhne vynikajícího provedení odstranění skvrn u různých druhů skvrn včetně skvrn bláta/jílu, enzymatických skvrn a/nebo vybělitelných skvrn a podobně.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Granulovaný namáčecí prostředek, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje:
 - od 0,001 do 15 % hmotn. z hmotnosti celého prostředku sorbitanového esteru obecného vzorce $C_6H_9O_2(C_2H_4O)_xR_1R_2R_3$, v němž x znamená číslo od 0 do 40, R_1 a R_2 nezávisle znamenají skupinu OH nebo $(C_nH_{2n+1})COO$ a R_3 znamená skupinu $(C_nH_{2n+1})COO$, při čemž n znamená číslo od 11 do 17,
 - od 0,001 do 20 % hmotn. z hmotnosti celkového prostředku alkoxylovaného neiontového povrchově aktivního činidla obecného vzorce $RO-(A)_nH$, v němž R znamená substituovaný nebo nesubstituovaný, nasycený nebo nenasycený, lineární nebo rozvětvený uhlovodíkový řetězec se 6 až 40 atomy uhlíku, A znamená alkoxy skupinu se 2 až 10 atomy uhlíku a n znamená číslo od 9 do 100, a
 - kyslíkaté bělicí činidlo.
2. Granulovaný namáčecí prostředek podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje od 0,01 do 10, s výhodou od 0,1 do 5, výhodněji od 0,5 do 4 % hmotn. z hmotnosti celého prostředku sorbitanového esteru nebo jeho směsi.
3. Granulovaný namáčecí prostředek podle kteréhokoliv z předcházejících nároků 1 až 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, se jako sorbitanový ester používá polyethoxylovaný (20) tristearát sorbitanu, polyethoxylovaný (20) monostearát sorbitanu, monostearát sorbitanu, monopalmitát sorbitanu nebo jejich směsi.
4. Granulovaný namáčecí prostředek podle kteréhokoliv z předcházejících nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje neethoxylovaný sorbitanový ester a ethoxylovaný sorbitanový ester.

5. Granulovaný namáčecí prostředek podle kteréhokoliv z předcházejících nároků 1 až 4, vyznačující se tím, že obsahuje od 0,01 do 15, s výhodou od 0,1 do 10, výhodněji od 0,5 do 5 % hmotn. alkoxylovaného neiontového povrchově aktivního činidla nebo jeho směsi.
6. Granulovaný namáčecí prostředek podle kteréhokoliv z předcházejících nároků 1 až 5, vyznačující se tím, že v alkoxylovaném neiontovém povrchově aktivním činidle obecného vzorce $RO-(A)_nH$ R znamená substituovanou nebo nesubstituovanou, nasycenou nebo nenasycenou, lineární nebo rozvětvenou alkylovou skupinu se 6 až 40, s výhodou s 8 až 25, výhodněji s 10 až 20 atomy uhlíku, n znamená číslo od 9 do 100, výhodněji od 10 do 80 a nejvýhodněji od 10 do 30 a A znamená alkoxyskupinu se 2 až 8 atomy uhlíku a s výhodou znamená propoxy a/nebo ethoxyskupinu.
7. Granulovaný namáčecí prostředek podle kteréhokoliv z předcházejících nároků 1 až 6, vyznačující se tím, že obsahuje 0,01 až 80, s výhodou 5 až 45, výhodněji 10 až 40 % hmotn. z celkové hmotnosti prostředku kyslíkatého bělicího činidla nebo jeho směsi.
8. Granulovaný namáčecí prostředek podle kteréhokoliv z předcházejících nároků 1 až 7, vyznačující se tím, že kyslíkaté bělicí činidlo znamená sůl peruhličitanu s alkalickým kovem.
9. Granulovaný namáčecí prostředek podle kteréhokoliv z předcházejících nároků 1 až 8, vyznačující se tím, že dále obsahuje aktivátor bělicího činidla v množství až 30 % hmotn. z celkové hmotnosti prostředku.
10. Granulovaný namáčecí prostředek podle kteréhokoliv z předcházejících nároků 1 až 9, vyznačující se tím, že dále obsahuje alespoň jednu případnou složku, která je vybrána ze skupiny sestávající z okyselujících činidel, křemičitanů alkalického kovu, stavebních složek, činidel suspendujících

cích ušpinění, plnidel, dalších povrchově aktivních činidel, optických zjasňujících činidel, enzymů, chelatačních činidel, dispergačních činidel, činidel uvolňujících ušpinění, barviv, inhibitorů přenosu barviv, pigmentů, parfémů a jejich směsí.

11. Způsob namáčení látek, vyznačující se tím, že se látky ponoří do námečící kapaliny obsahující vodu a účinné množství prostředku podle kteréhokoli z předcházejících nároků po účinnou dobu, načež se z namáčecí kapaliny odstraní.
12. Způsob namáčení látek podle nároku 11, vyznačující se tím, že doba namáčení se pohybuje od 10 minut do 24 hodin, s výhodou od 30 minut do 24 hodin, výhodněji znamená více než 1 až 24 hodiny a nejvýhodněji 4 hodiny až 24 hodiny.
13. Způsob namáčení látek, vyznačující se tím, že látky jsou ponořeny v namáčecí kapalině obsahující vodu a efektivní množství prostředku obsahujícího kyslíkaté bělicí činidlo a alkoxylované neiontové povrchově aktivní činidlo obecného vzorce $RO-(A)_nH$, v němž R znamená substituovaný nebo nesubstituovaný, nasycený nebo nenasycený, lineární nebo rozvětvený uhlovodíkový řetězec se 6 až 40 atomy uhlíku, A znamená alkoxyskupinu se 2 až 10 atomy uhlíku a n znamená číslo od 9 do 100, po dobu delší než 1 hodina, s výhodou 2 až 24 hodiny, výhodněji 4 až 24 hodiny, načež se odstraní z namáčecí kapaliny.

Zastupuje: