

PŘÍHLÁŠKA VYNÁLEZU

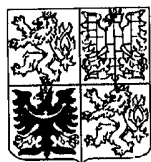
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

429-99

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLUVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **09. 08. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **09.08.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96US/9612961**

(33) Země priority: **WO**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11. 08. 99**
(Věstník č. 8/99)

(86) PCT číslo: **PCT/US96/12961**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 98/06807**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 11 D 3/386

(71) Přihlášovatel:

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

(72) Původce:

Herbots Ivan Maurice Alfons Jan, Wetteren,
BE;
Baeck Andre Cesar, Bonheiden, BE;

(74) Zástupce:

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

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Detergentní prostředky obsahující
pektinlyázu**

(57) Anotace:

Řešení se týká detergentních prostředků obsahujících enzym pektinlyasu v podstatě prostý jiných pektických enzymů. Nárokováné detergentní prostředky mohou obsahovat pektinlyasu s vyšší aktivitou v mírně alkalickém pH, a mohou navíc obsahovat další proteolytické, amylolytické, celulolytické a lipolytické enzymy. Prostředky mohou dále obsahovat dispergační činidla a konvenční nebo enzymatické bělicí systémy. Prostředky mohou být v různých kapalných, tuhých a sprejových formách. Nárokováné způsoby použití zahrnují praní tkanin, mytí nádobí a čištění pevných povrchů, např. podlah a koupelnových kachlíků.

CZ 429-99 A3

28.04.99

^t
Detergenční prostředky obsahující pektinlyasu

Oblast techniky

Tento vynález se týká detergenčních prostředků, včetně čistících prostředků pro domácnost, mytí nádobí a pracích prostředků, jež obsahují enzym pektinlyasu, v podstatě prostou dalších pektických enzymů.

Dosavadní stav techniky

Celková účinnost detergenčního výrobku při použití pro mytí nebo čištění, jako je prací způsob nebo způsob mytí nádobí, se posuzuje podle řady faktorů, včetně schopnosti odstraňovat znečištění a schopnosti bránit novému usazení znečištění, nebo jeho rozkladných produktů, na mytých předmětech.

Odstraňování skvrn pocházejících z rostlin, dřeva, hlinité půdy a z ovoce je jedním z dnešních nejtěžších problémů čištění, obzvláště při trendu přecházet na nízké prací teploty. Tyto skvrny typicky obsahují komplexní směsi vláknitého materiálu, založeného převážně na cukrech a jejich derivátech, to jest vlákna složek buněčné stěny. Znečištění rostlinného původu je navíc provázeno amylosou, cukry a jejich deriváty.

Znečištění pocházející od potravin je často obtížné účinně odstranit ze znečištěného substrátu. Silně zabarvené a vyschlé znečištění pocházející z ovocných nebo zeleninových džusů představuje znečištění, jež se obzvláště těžce odstraňuje. Konkrétní příklady by zahrnuly znečištění pomerančovým džusem,

rajčatovým džusem, banány, mangem a brokolicí. Substrátem může být tkanina, nádobí nebo pevný povrch.

Pektické látky se nalézají například v ovocných džusech. V takových džusech, jež mají přirozenou tendenci být viskózní a kalné, způsobují pektické látky udržování dispergovaného částicového materiálu v suspenzi. Pektické enzymy se běžně používají při čerání ovocných či zeleninových džusů pomocí rozkladu jejich pektických substancí (depektinace), jak je popsáno v WO94/21786, WO95/34223 a FR2638064.

Německá patentová specifikace 3 635 427, publikovaná společností Lion Corporation 23. dubna 1985 je zaměřena na bezfosfátové detergenty k čištění šatstva, jež obsahují enzymy s pektinasovou aktivitou, o nichž se tvrdí, že obsahují takové enzymy jako jsou polygalkturonasa, pektinlyasa, nebo pektinesterasa. Avšak kromě obecných poznatků vztahujících se ke směsím těchto pektinasových enzymů k odstraňování anorganických znečištění z šatstva, jediný konkrétní poznatek se nachází v Příkladu 3, kde je daný enzym (nazývaný „Enzym D“) charakterizován tím, že obsahuje velké množství pektinlyasy. Tabulka III poskytuje výsledky hodnocení tohoto Enzymu D v detergenčním prostředí, kde se ukazuje, že tato směs bohatá na pektinlyasu má v kombinaci s vysokomolekulárními, ve vodě rozpustnými sloučeninami nejvyšší procento pektinasové aktivity (10 %) a jednu z nejvyšších detergenčních hodnot (83 %) ve srovnání s jinými uváděnými enzymatickými prostředky. Přesto nebyla specificky rozpoznána prospěšnost konkrétního používání pektinlyasových enzymů v podstatě prostých jiných pektických enzymů v detergenčních prostředcích, obzvláště těch, které se používají při praní, mytí nádobí a úklidu domácnosti.

Je proto předmětem tohoto vynálezu poskytovat prací detergenční prostředky, deterenční prostředky k mytí nádobí a

úklidové detergenční prostředky, jež poskytují při použití k mytí a čištění významné výhody v odstraňování znečištění / skvrn. Podle tohoto vynálezu bylo nyní překvapivě nalezeno, že pektické enzymy v podstatě prosté jiných pektických enzymů, a obzvláště alkalická pektinlyasa v podstatě prostá jiných pektických enzymů, poskytují odstranění skvrn o širokém rozsahu původu (tělesném, rostlinném a ovocném) a zesilují realistický čistící profil detergenčního prostředku.

Skutečně: Pektinlyasové enzymy v podstatě prosté jiných pektických enzymů, a obzvláště alkalický pektinlyasový enzym v podstatě prostý jiných pektických enzymů, poskytují obzvláště významné odstraňování znečištění/skvrn tělesného původu a vyschlých ovocných a zeleninových znečištění/skvrn.

Navíc bylo zjištěno, že alkalický pektinlyasový enzym v podstatě prostý jiných pektických enzymů dává lepší kompatibilitu a zesílenou aktivitu v mycích roztocích a poskytuje tak lepší odstraňování znečištění/skvrn tělesného původu a vyschlých ovocných a zeleninových znečištění/skvrn, obzvláště když se mycí roztoky zakládají na profesionálních detergenčních prostředcích pro profesionální praní a mytí. Bylo rovněž nalezeno, že alkalická pektinlyasa v podstatě prostá jiných pektických enzymů vykazuje lepší kompatibilitu s matricí pro detergent, např. při zpracování výrobku a skladovacím období. Dále bylo překvapivě zjištěné, že zahrnutí dispergačních činidel, obzvláště organických polymerních dispergačních činidel, má vysokou hodnotu u detergenčních prostředků obsahujících pektilyasový enzym v podstatě prostý jiných pektických enzymů. Dispergační činidla napomáhají dispergaci rozkladných produktů enzymatické degradace znečištění a tak brání novému usazení na předmětech, jež se myjí.

Významné čistící schopnosti byly pozorovány rovněž při kombinování pektinlyasového enzymu v podstatě prostého jiných pektických enzymů s jinými detergenčními enzymy. Enzymový bělicí systém nebo konvenční systém aktivačního bělení dávají spolu s pektinlyasovým enzymem v podstatě prostým jiných pektických enzymů zvýšený výhodný účinek a širší spektrum skvrn.

Navíc polymery, jež poskytují inhibici přenosu barviv způsobují v kombinaci s pektinlyasou v podstatě prostou jiných pektických enzymů významné zachování bělosti nebo významné vlastnosti při uvolňování znečištění.

Podstata vynálezu

Tento vynález se týká detergenčních prostředků, včetně prostředků k mytí nádobí, čištění pevných povrchů a praní, jež obsahují pektinlyasový enzym v podstatě prostý jiných pektických enzymů pro významnou celkovou čistící schopnost a zvýšené výhody při odstraňování skvrn / znečištění, a pro obzvláště významné odstraňování znečištění/skvrn tělesného nebo rostlinného původu a znečištění/skvrn od ovocných nebo zeleninových džusů.

Ve výhodných provedeních vynálezu obahuje detergenční prostředek alkalický pektinlyasový enzym v podstatě prostý jiných pektických enzymů.

Pektinlyasový enzym

Podstatnou složkou detergenčních prostředků podle vynálezu je pektinlyasový enzym s EC klasifikací 4.2.2.10, v podstatě

prostý jiných pektických enzymů, jenž působí na kyselinu pektinovou a způsobuje nehydrolytické štěpení α -1-4 glykosidických vazeb za tvorby nenasycených derivátů kyseliny galakturonové.

Ve výhodných provedeních obsahuje detergenční prostředek podle vynálezu alkalický pektinlyasový enzym v podstatě prostý jiných pektických enzymů. Výraz „alkalický“ je zamýšlen k pokrytí pektinlyasových enzymů, jež mají při pH v rozmezí 7 až 11 alespoň 10 %, s výhodou 25 % a výhodněji 40 % optimální aktivity, s výhodou k pokrytí pektinlyasového enzymu, jež má optimální aktivitu při pH v rozmezí 7 až 11. Enzymovou aktivitu lze měřit podle „Assay of trans-eliminase activities toward pectin and pectic acid“, jak popisuje K. Horikoshi v Agr. Biol. Chem., sv. 36(2), 286.

Výrazem „v podstatě prostý jiných pektických enzymů“ se rozumí prostředek obsahující pektinlyasové enzymy, které obsahují méně než 50 % pektických enzymů, jež nejsou pektinlyasovými enzymy, výhodně méně než asi 25 %, výhodněji méně než asi 10 %, a nejvýhodněji méně než asi 5 %. Takovéto pektické enzymy zahrnují například polygalaktouronasy, pektinmethyltransferasy, jež hydrolyzují pektinové methylesterové vazby.

Pektinlyasový enzym v podstatě prostý jiných pektických enzymů je z výhodou zahrnut do prostředku podle vynálezu v hladině od 0,0001 % do 2 %, výhodněji od 0,0005 % do 0,5 %, ještě výhodněji od 0,001 % do 0,1 % čistého enzymu podle hmotnosti celého prostředku.

Pektické látky se nalézají v rostlinných tkánivech a jsou běžnou složkou ovocných džusů, jako jsou pomerančové, rajčatové a hroznové džusy. Pektické látky obsahují galakturonové kyseliny nebo jejich deriváty. Zahrnují pektiny

a pektické kyseliny. Pektiny jsou obecně polymery složené z řetězců galakturonových kyselin spojených α -1-4 glykosidickými vazbami. Typicky jsou v přírodních pektinech přibližně dvě třetiny karboxylových skupin esterifikovány methanolem. Částečná hydrolýza těchto methylesterů dává pektiny s nízkým obsahem methoxylů, jež s vápenatými ionty mají sklon k tvorbě gelů. Úplná hydrolýza methylesterů poskytuje pektické kyseliny.

Pektinlyasové enzymy v podstatě prosté jiných pektických enzymů zde zahrnují pektinlyasové enzymy odvozené od přirozených enzymů, a jakékoli varianty získané například technikami genového inženýrství.

Pektinlyasové enzymy v podstatě prosté jiných pektických enzymů mohou být vyráběny z druhu *Bacillus*, s výhodou *B. Firmus*, *B. circulans* a *B. subtilis*, jak je popsáno v J56131376. EP 353188 zveřejňuje DNA sekvencí kódující pektinlyasu PLA, PLB, PPLC, PLE nebo PLF, nebo deletovanou, používanou k produkci pektinlyas v čisté formě nebo pro konstrukci hybridních vektorů exprimujících cizorodé geny. Systém exprese pektinlyasy používaný k nadprodukci pektinlyasy v *Aspergillus* sp. nebo ke konstrukci hybridních vektorů, exprimujících geny ve vláknitých houbách, je popsán v EP 278 355. Enzymové směsi obsahující pektinlyasu mohou být získány ze submerzních aerobních kultur určitých kmenů *Aspergillus niger*, jak je zveřejněno v HUT033261. J02035088 popisu rovněž pektinlyasový gen užitečný k produkci řečeného enzymu, jenž je odvozen z bakteriálního rodu *Erwinií*. Pektinlyasa může mít rovněž původ z hub, jako jsou *Aspergillus niger* a *Aspergillus japonica* - čistí se ze směsi enzymů degradujících pektiny. Vyčištěnou pektinlyasu lze získat purifikací nebo frakcionací prostřednictvím technik

dobře známých v oboru, jak popisuje K. Horikoshi v Agr. Biol. Chem., sv. 36(2), 288; V. Shevchik et al. v World Journal of Microbiology and Biotechnology, sv. 8, (1992), 116 a E. Harris et al. (1989), v „Protein purification methods, a paractical approach“ , vyd. IRL Press, Oxford, Anglie.

Komerčně dostupné pektinlyasové enzymy v podstatě prosté jiných pektických enzymů zahrnují enzymy prodávané společností Sigma pod kódem P7052 z *Aspergillus niger*, a pod kódy P2804 a P2679 z *Aspergillus japonicus*.

V současnosti je běžnou praxí modifikovat enzymy divokého typu prostřednictvím technik proteinového / genového inženýrství z důvodů optimalizace jejich účinnosti v čistících prostředcích podle vynálezu. Například: Varianty mohou být navrženy tak, aby byla zvýšena kompatibilita enzymu s běžně se vyskytujícími složkami takovéhoho prostředku. Alternativně mohou být varianty navrženy tak aby optimální pH, stabilita s bělícím činidlem, katalytická aktivita a podobně byly „střiženy na míru“ pro konkrétní čistící použití.

Pozornost v případech stability s bělícím činidlem a povrchových změn pro kompatibilitu s povrchově aktivní látkou musí být obzvláště soustředěna na aminokyseliny citlivé k oxidaci. Isolelektrický bod takovýchto enzymů může být pozměněn substitucí některých nabitých aminokyselin, a zvýšení izoelektrického bodu může například napomoci zlepšení kompatibility s anionickými povrchově aktivními látkami. Stabilitu enzymů může dále podpořit např. vytvoření dalších solných můstků a zajištění vyšší chelatační stability vazebných míst pro vápník.

28.04.99

Dispergační činidla

Překvapivě bylo nalezeno, že zařazení dispergačních činidel, obzvláště organických polymerních dispergačních činidel, je u detergenčních prostředků obsahujících enzym pektinlyasu v podstatě prostou dalších pektických enzymů, obzvláště enzym alkalickou pektinlyasu v podstatě prostou dalších pektických enzymů, velmi cenné. Dispergační činidla napomáhají dispergaci rozkladných produktů enzymatické degradace znečištění a tím brání jejich novému usazení na předmětech, jež se myjí.

Vhodnými ve vodě rozpustnými organickými solemi jsou homo- nebo kopolymerní kyseliny nebo jejich soli, přičemž polykarboxylová kyselina obsahuje alespoň dva karboxylové radikály oddělené od sebe ne více než dvěma uhlíkovými atomy. Polymery tohoto typu jsou zveřejněny v GB-A-1 596 756. Příklady takovýchto solí jsou polyakryláty o molekulové hmotnosti 2 000 - 5 000 a jejich kopolymery s maleinanhydridem, jako jsou kopolymery mající molekulovou hmotnost od 1 000 do 100 000.

Do čistících prostředků podle vynálezu může být obzvláště přidáván v hladině od 0,5 - 20 % podle hmotnosti prostředku kopolymer akrylátu a methylakrylátu, jako je 480N o molekulové hmotnosti 4 000.

Prostředky podle vynálezu mohou obsahovat rozpouštěč vápenatého mýdla, jež má dispergační sílu pro vápenaté mýdlo (LSDP, lime soap dispersing power), jak je definována níže, ne vyšší než 8, výhodněji ne vyšší než 7, nejvýhodněji ne vyšší než 6. Sloučenina rozpouštěče vápenatého mýdla je s výhodou přítomna v hladině od 0 % do 20 % hmotnosti.

Číselné vyjádření účinnosti rozpouštěče vápenatého mýdla je dáno dispergační silou pro vápenaté mýdlo (LSDP), která se

stanovuje testem dispergace vápenatého mýdla, jak je popsáno v článku H. C. Borghettyho a C. A. Bergmana, J. Am. Oil. Chem. Soc., sv. 27, strany 88 - 90, (1950). Tento způsob testování dispergace vápenatého mýdla je široce používán praktiky v oboru, přičemž se na něj odkazuje například v následujících přehledných člancích: W. N. Linfield, Surfactant science Series, sv. 7, strana 3, W. N. Linfield, Tenside surf. det., sv. 27, strany 159 - 163, (1990), a M. K. Nagarajan, W. F. Masler, Cosmetics and Toiletries, sv. 104, strany 71 - 73, (1989). LSDP je procentuální hmotnostní poměr dispergujícího činidla k oleátu sodnému, jež jsou potřebné k dispergaci depositů vytvářených 0,025 g oleátu sodného v 30 ml vody o ekvivalentní tvrdosti 333 ppm CaCO_3 ($\text{Ca:Mg} = 3:2$).

Povrchově aktivní látky mající dobré schopnosti rozpouštěčů vápenatého mýdla zahrnují určité oxidy aminů, betainy, sulfobetainy, alkylethoxysulfáty a ethoxylované alkoholy.

Příklady povrchově aktivních látek pro použití podle vynálezu, jež mají LSDP ne vyšší než 8, zahrnují C_{16} - C_{18} dimethylamin oxid, C_{12} - C_{18} alkylethoxysulfáty s průměrným stupněm ethoxylace od 1 - 5, obzvláště C_{12} - C_{15} alkylethoxysulfátová povrchově aktivní látka se stupněm ethoxylace s hodnotou 3 (LSDP = 4) a C_{14} - C_{15} ethoxylované alkoholy s průměrným stupněm ethoxylace buď 12 (LSDP = 6), anebo 30, prodávané pod obchodními jmény Lutensol A012 resp. Lutensol A030 společností BASF GmbH.

Polymerní rozpouštěče vápenatého mýdla jsou popsány v článku M. K. Nagarajana, W. F. Naslera, jenž se najde v Cosmetics and Toiletries, svazek 104, strany 71 - 73, (1989).

28.04.99

Jako rozpouštěče vápenatého mýdla lze použít rovněž hydrofobní sloučeniny bělících činidel jako jsou 4-[N-oktanoyl-6-aminohexanoyl]benzen sulfonát, 4-[N-nonanoyl-6-aminohexanoyl]benzen sulfonát, 4-[N-decanoyl-6-aminohexanoyl]benzen sulfonát, jakož i nonanoylox benzen sulfonát spolu s hydrofilním / hydrofobním bělícím prostředkem.

Detergenční enzym

Lepší odstraňování znečištění širokého rozsahu původu (tělesného, rostlinného a ovocného) se dosahuje kombinací enzymu pektinlyasy, v podstatě prostého jiných pektických enzymů, a obzvláště enzymu alkalické pektinlyasy, v podstatě prostého jiných pektických enzymů, a jiných detergenčních enzymů.

Synergické účinky jsou pozorovány u detergenčních prostředků obsahujících enzym pektinlyasu, v podstatě prostý jiných pektických enzymů, a obzvláště enzym alkalickou pektinlyasu, v podstatě prostý jiných pektických enzymů, a celulasu, xylanasu nebo proteasu.

Celulasy použitelné v tomto vynálezu zahrnují jak bakteriální, tak plísňové celulasy. S výhodou budou mít pH optimum mezi 5 a 9,5. Vhodné celulasy jsou zveřejněny v U.S. patentu 4 435 307, Barbesgoard et al., jenž zveřejňuje plísňovou celulasu produkovanou *Humicola insolens*. Vhodné celulasy jsou zveřejněny rovněž v GB-A-2 075 028, GB-A-2 095 275, a SE-CS-2 247 832.

Příklady takovýchto celulas jsou celulasy produkované jedním kmenem *Humicola insolens* (*Humicola grisea* var.), obzvláště *Humicola* kmenem DSM 1800.



Jinými vhodnými celulasami jsou celulas pocházející z *Humicola insolens*, mající molekulovou hmotnost kolem 50 kDa, isoelektrický bod 5,5 a obsahující 415 aminokyselin. Obzvláště vhodnými celulasami jsou celulas výhodné pro péči o barvy. Příklady takovýchto celulas jsou celulas popsané v evropské patentové přihlášce č. 91202879.2, podané 6. listopadu 1991 (Novo). Obzvláště užitečné jsou „Carezyme“ a „Celluzyme“ (Novo Nordisk A/S). Viz též WO91/17243.

Vhodné xylanasy zahrnují komerčně dostupné xylanasy jako Pulpzyme HB a SP431 (Novo Nordisk), Lyxazan (Gist-Brocades), Optipulp a Xylanase (Solvay).

Vhodnými proteasami jsou subtilisiny, jež se získávají ze zvláštních kmenů *B. subtilis* a *B. licheniformis* (subtilisiny BPN a BPN'). Jenda vhodná proteasa, získávaná z kmene *Bacillus*, má maximum aktivity přes celý rozsah hodnot pH 8 - 12, byla vyvinuta u Novo Industries A/S v Dánsku (níže jen „Novo“) a je touto společností prodávána jako ESPERASE®. Příprava tohoto enzymu a analogických enzymů je popsána v GB 1 243 784, pro Novo. Jiné vhodné proteasy zahrnují ALACALASE®, DURAZYM® a SAVINASE® od Novo, a MAXATASE®, MAXACAL®, PROPERASE® a MAXAPEM® (Maxacal upravený proteinovým inženýrstvím) od International Bio-Synthetics, Inc., Nizozemí, jakož i proteasu A, jak je zveřejněna v EP 130 756 A, 9. ledna 1985 a proteasu B, jak je zveřejněna v EP 303 761 A, 28. dubna 1987 a EP 130 756 A, 9. ledna 1985. Viz též proteasu pro vysoké pH z *Bacillus* sp. NCIMB 40338 popsanou v WO 93/18140 A, pro Novo. Enzymatické detergenty obsahující proteasu, jeden nebo více jiných enzymů a reversibilní proteasový inhibitor jsou popsány ve WO 95/03529 A, pro Novo. Jiné výhodné proteasy zahrnují proteasy z WO 95/10591, pro Procter & Gamble. Když je to žádoucí, dostupná je proteasa mající sníženou adsorpci a

28.04.99

zvýšenou hydrolýzu, jak je popsána ve WO 95/07791, pro Procter & Gamble. Rekombinantní proteasa podobná trypsinu pro zde vhodné detergenty je popsána ve WO 94/25583, pro Novo.

Podrobněji: Proteasa, na níž se odkazuje jako na „proteasu D“, je karbonylhydrolasový variant, mající aminokyselinovou sekvenci, jež se v přírodě nenachází, a jež je odvozena od karbonylhydrolasového prekursoru substitucí jiné aminokyseliny za řadu aminokyselinových zbytků v pozici ekvivalentní u řečené karbonylhydrolasy pozici +76, s výhodou rovněž v kombinaci s jednou nebo více aminokyselinovými pozicemi ekvivalentními těm, jež jsou vybrány ze skupiny sestávající z +99, +101, +103, +104, +107, +123, +27, +105, +109, +126, +128, +135, +156, +166, +195, +197, +204, +206, +210, +216, +217, +218, +222, +260, +265 nebo +274, podle číslování pro subtilisin *Bacillus amyloliquefaciens*, jak je popsáno ve WO 95/10591 a v patentové přihlášce C. Ghoshe et al., „Bleaching Compositions Comprising Protease Enzymes“, jež má U.S. pořadové číslo 08/322 677, podané 13. října 1994. Rovněž vhodné pro tento vynález jsou proteasy popsané v patentových přihláškách EP 251 446 a WO91/06637, a proteasa BLAP® popsaná ve WO91/02792.

Zlepšené odstraňování skvrn /znečištění tělesného, rostlinného a ovocného původu se pozoruje s detergenčními prostředky podle vynálezu, jež dále obsahují enzymy, které degradují škrob, cukry nebo jejich deriváty, jako jsou amylasa, glukoamylasa, dextranasa, pullulanasa, invertasa lakasa, insulinasa.

Amylasy (α nebo β) vhodné k zařazení do detergenčních prostředků podle vynálezu jsou: WO94/02597, Novo Nordisk A/S, zveřejněný 3. února 1994, popisuje čistící prostředek, jenž zahrnuje mutantní amylasy. Viz též WO94/18314, pro Genencor,

28.04.99

zveřejněný 18. srpna 1994, WO95/10603, pro Novo Nordisk A/S, 20. dubna 1995, a WO96/05295, pro Genencor, zveřejněný 22. února 1996. Jiné amylasy se známým použitím v čistících prostředcích zahrnují jak α -, tak β -amylasy. α -Amylasy jsou v oboru známé, a zahrnují ty, jež jsou popsány v U.S patentu 5 003 257, EP 252 666, WO/91/00353, FR 2 267 456, EP 285 123, EP 526 610, EP 368 341, a britské patentové specifikaci č. 1 296 839 (Novo). Jinými vhodnými amylasami jsou amylasy se zvýšenou stabilitou, včetně Purafact Ox Am^R, popsané ve WO 94/18314, zveřejněném 18. srpna 1994 a amylasové varianty mající další modifikace v bezprostředním předchůdci, dostupné od Novo Nordisk A/S, zveřejněné ve WO 95/10603, publikovaném v dubnu 95. Příklady komerčních α -amylasových produktů jsou Termamyl®, Ban®, Fungamyl®, a Duramyl®, všechny dostupné od Novo Nordisk A/S, Dánsko. WO95/26397 popisuje další vhodné amylasy: α -Amylasy charakterizované tím, že mají specifickou aktivitu přinejmenším o 25 % vyšší než je specifická aktivita Termamylu® v teplotním rozmezí 25°C až 55°C a při hodnotách pH v rozsahu 8 až 10, měřeno Phadebas® stanovením α -amylasové aktivity. Jiné amylolytické enzymy se zlepšenými vlastnostmi co do hladiny aktivity a kombinací teplotní stability a vyšší hladiny aktivity jsou popsány ve WO95/35382.

Jiné karbohydrasy, jako jsou β -glukanasy (lichenasa, laminarasa) a exo-glukanasy (lignasa, tannasa, pentosanasa, malanasa a hemicelulasa) vykazují v kombinaci s enzymem pektinlyasou, v podstatě prostým jiných pektických enzymů, a obzvláště s enzymem alkalickou pektinlyasou, v podstatě prostým jiných pektických enzymů, prospěšný synergický účinek.

Konečně: Kombinace enzymů hydrolyzujících tuky a vosky, jako jsou lipasy, kutinasy a voskové esterasy s enzymem pektinlyasou, v podstatě prostým jiných pektických enzymů, a

28.04.99

obzvláště s enzymem alkalickou pektinlyasou, v podstatě prostým jiných pektických enzymů, poskytují synergicky zlepšené odstraňování skvrn / znečištění tělesného, rostlinného a ovocného původu.

Lipasové enzymy vhodné pro detergenční použití zahrnují lipasové enzymy produkované mikroorganismy skupiny *Pseudomonas*, jako je *Pseudomonas stutzeri* ATCC 19.154, jak je zveřejněno v britském patentu 1 372 034. Vhodné lipasy zahrnují ty, jež vykazují pozitivní imunologickou křížovou reakci s protilátkami k lipase, produkované mikroorganismem *Pseudomonas fluorescent* IAM 1057. Tato lipasa je dostupná od společnosti Amano Pharmaceutical Co. Ltd., Nagoya, Japonsko, pod obchodním jménem Lipasa P „Amano“, a zde se na ni dále odkazuje jako na „Amano-P“. Jiné vhodné komerční lipasy zahrnují Amano-CES, lipasy z *Chromobacter viscosum*, např. *Chromobacter viscosum* var. *Lipolyticum* NRRLB 3673 od Toyo Jozo Co., Tagata, Japonsko, lipasy *Chromobacter viscosum* od U.S. Biochemical Corp., U.S.A., a Disoynth Co., Nizozemí, a lipasy z *Pseudomonas gladioli*. Obzvláště vhodnými lipasami jsou lipasy jako M1 Lipase^R a Lipomax^R (Gist-Brocades) a Lipolase^R a LipolaseUltra^R (Novo), u nichž bylo nalezeno, že jsou velice účinné v kombinaci s prostředky podle vynálezu.

Rovněž vhodné jsou kutinasy (EC 3.1.1.50), jež lze považovat za zvláštní druh lipas, jemnovitě za lipasy, které nevyžadují aktivaci fázovým rozhraním. Přidání kutinas do detergenčních prostředků bylo popsáno např. v WO-A-88/09367 (Genencor).

Lipasy a kutinasy jsou normálně zahrnuty do detergenčních prostředků v hladinách od 0,0001 % do 2 % aktivního enzymu, bráno podle hmotnosti detergenčního prostředku.

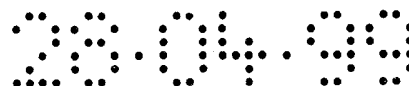
Shora zmiňované enzymy mohou být jakéhokoli vhodného původu, jako je rostlinný zvířecí, bakteriální, houbový a

28.04.99

kvasničný původ. Řečené enzymy jsou normálně zahrnuty do detergenčních prostředků v hladinách od 0,0001 % do 2 % aktivního enzymu, bráno podle hmotnosti detergenčního prostředku. Enzymy mohou být přidávány jako oddělené jednotlivé složky (vločky, granuláty, stabilizované kapaliny, atd., obsahující jeden enzym) nebo jako směsi dvou a více enzymů (např. kogranuláty).

Jinými vhodnými složkami detergentů, jež mohou být přidávány, jsou látky bránící oxidaci enzymů, jež jsou popsány v současně podávané evropské patentové přihlášce 92870018.6 podané 31. ledna 1992. Příklady takovýchto látek bránících oxidaci enzymů jsou ethoxylované tetraethylenpolyaminy.

Řada enzymových materiálů a způsobů jejich zahrnutí do syntetických detergenčních prostředků je rovněž zveřejněna ve WO 9307263 A a WO 9307260 A, pro Genencor International, WO 8908694, pro Novo, a U.S. 3 553 139, 5. ledna 1971, pro McCartyho et al. Enzymy jsou dále zveřejněny v U.S. 4 101 457, Place et al., 18. července 1978, a v U.S. 4 507 219, Hughes, 26. března 1985. Enzymové materiály užitečné pro kapalně detergenční prostředky a jejich zavádění do takovýchto prostředků jsou zveřejněny v U.S. 4 261 868, Hora et al., 14. dubna 1981. Enzymy pro použití v detrgentech mohou být stabilizovány různými technikami. Techniky stabilizace enzymů jsou zveřejněny a příklady jsou dány v U.S 3 600 319, 17. srpna 1971, Gedge et al., EP 199 405 a EP 200 586, 29. října 1986, Venegas. Systémy stabilizace enzymů jsou rovněž popsány, například v U.S. 3 519 570. Užitečný *Bacillus* sp. AC13 dávající proteasy, xylanasy a celulasý je popsán ve WO 9401532 A, pro Novo.



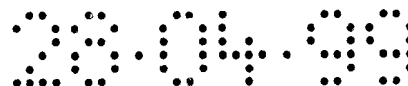
Bělící činidlo

Bylo nalezeno, že s detergenčními prostředky obsahujícími enzymatický bělící systém nebo konvenční aktivovaný bělící systém navíc k enzymu pektinlyase, v podstatě prostému jiných pektických enzymů, a obzvláště k enzymu alkalické pektinlyase, v podstatě prostému jiných pektických enzymů, se dosahuje širšího rozsahu odstraňování skvrn / znečištění tělesného, rostlinného nebo ovocného původu.

Bělící činidla jako peroxid vodíku, PBI, PB4 a peruhličitan s velikostí částic 400 - 800 mikronů. Tato bělící činidla mohou zahrnovat jedno nebo více kyslíkatých bělících činidel a, v závislosti na zvoleném bělícím činidle, jeden nebo více bělících aktivátorů.

Složkou bělícího činidla pro použití zde může být kterékoli z bělících činidel užitečných pro čistící prostředky, včetně kyslíkatých bělících činidel jakož i jiných bělících činidel známých v oboru. Bělící činidlo vhodné pro tento vynález může být aktivované nebo neaktivované bělící činidlo.

Jedna kategorie kyslíkatých bělících činidel, jež může být použita, zahrnuje jako bělící činidla perkarboxylové kyseliny a jejich soli. Vhodné příklady této třídy činidel zahrnují monoperoxyftalát hořečnatý hexahydrát, hořečnatou sůl kyseliny meta-chlor benzoové, kyselinu 4-nonylamino-4-oxoperoxy máselnou, a kyselinu diperoxydodekandiovou. Takováto bělící činidla jsou zveřejněna v U.S. patentu 4 483 781, U.S. patentové přihlášce 740 446, evropské patentové přihlášce 0 133 354, a v U.S. patentu 4 412 934. Vysoce výhodná bělící činidla zahrnují rovněž kyselinu 6-nonylamino-6-oxoperoxy-kapronovou, jak popisuje U.S. patent 4 634 551.



Jiná kategorie bělících činidel, jež může být použita, zahrnuje halogenová bělící činidla. Příklady hypohalidových bělících činidel zahrnují například kyselinu trichlorisokyanurovou a dichloisokyanurát sodný a draselný, a N-chlor a N-brom alkalické sulfonamidy. Takovéto materiály se normálně přidávají v 0,5 - 10 % hmotnosti hotového produktu, s výhodou 1 - 5 % hmotnosti.

Činidla uvolňující peroxid vodíku lze používat v kombinaci s bělícími aktivátory, jako jsou tetraacetylethylendiamin (TAED), nonanoyloxybenzensulfonát (NOBS, popsáný v U.S. 4 412 934), 3,5-trimethylhexanooxybenzensulfonát (ISONOBS, popsáný v EP 120 591), nebo pentaacetylglukosa (PAG), nebo fenolsulfonátový ester kyseliny N-nonanoyl-6-aminokapronové (NACA-OBS, popsáný ve WO94/28106), jež jsou perhydrolyzovány za tvorby perkyseliny jako aktivního bělícího agens, což vede ke zlepšenému bělícímu účinku. Vhodnými aktivátory jsou rovněž acylované estery kyseliny citronové, jak jsou zveřejněny v současně podávané evropské patentové přihlášce 91870207.7.

Bělící činidla užitečná pro použití v detergenčních prostředích podle vynálezu, včetně peroxykyselin a bělících systémů obsahujících bělící aktivátory a peroxidové bělící sloučeniny, jsou popsána v našich současně podávaných přihláškách USSN 08/136 626, PCT/US95/07823, WO95/27772, WO95/27773, WO95/27774 a WO95/27775.

Peroxid vodíku může být rovněž přítomen při přidání enzymatického systému (t.j. enzymu a jeho substrátu), jenž je schopný generovat peroxid vodíku na začátku nebo v průběhu pracího nebo máchacího procesu. Takovéto enzymatické systémy jsou popsány v EP patentové přihlášce 91202655.6, podané 9. října 1991.



Peroxidasové enzymy se používají v kombinaci se zdroji kyslíku, např. peruhličitanem, perboritanem, persíranem, peroxidem vodíku, atd. Používají se pro „bělení znečištění a roztoku“, t.j. pro bránění přenosu barviv a pigmentů, odstraněných ze substrátů, na jiné substráty pracího roztoku při prací operaci. Peroxidasové enzymy jsou v oboru známé a zahrnují například křenovou peroxidasu, ligninasu a haloperoxidasu, jako je chlor- a bromperoxidasa. Detergenční prostředky obsahující peroxidasu jsou zveřejněny například v mezinárodní PCT přihlášce WO 89/099813, WO89/09813 a v evropské patentové přihlášce EP č. 91202882.6, podané 6. listopadu 1991 a EP č. 96870013.8, podané 20. února 1996. Vhodný je rovněž enzym lakasa.

Výhodnými zesilovači jsou substituované fenthiaziny a fenoxaziny, kyselina 10-fenothiazinpropionová (PPT), kyselina 10-ethylfenothiazin-4-karboxylová (EPC), kyselina 10-fenoxazinpropionová (POP), a 10-methylfenoxazin (popsaný v WO 94/12621) a substituované syringaty (C3-C5 substituované alkyl syringaty) a fenoly. Výhodnými zdroji peroxidu vodíku jsou peruhličitan a perboritan.

Řečené peroxidasy jsou normálně zhrnuty v detergenčních prostředcích v hladinách od 0,0001 % do 2 % aktivního enzymu, bráno podle hmotnosti detergenčního prostředku.

Katalyzátory obsahující kov pro použití v bělicích prostředcích zahrnují katalyzátory obsahující kobalt, jako je sůl pentaamin octan kobaltitý, a katalyzátory obsahující hořčík, jako jsou ty, které popisuje EPA 549 271, EPA 549 272, EPA 458 397, U.S. 5 246 621, EPA 458 398, U.S. 5 194 416, a U.S. 5 114 611. Bělicí prostředek obsahující peroxidovou sloučeninu, bělicí katalyzátor obsahující mangan a chelatační činidlo je popsán v patentové přihlášce č. 94870206.3.

28.04.99

Bělící činidla jiná než kyslíkatá bělící činidla jsou v oboru rovněž známa a mohou být zde použita. Jeden typ bezkyslíkatých bělících činidel, jenž je předmětem obzvláštního zájmu, zahrnuje světlem aktivovaná bělící činidla, jako jsou sulfonované zinečnaté nebo hlinité ftalocyaniny. Tyto materiály se mohou ukládat na substrátu v průběhu pracího procesu. Při ozáření světlem v přítomnosti kyslíku, jak tomu je při pověšení oděvu k usušení na denním světle, je sulfonovaný zinečnatý ftalocyanin aktivován, a následně je substrát bělen. Výhodný zinečnatý ftalocyanin a světlem aktivovaný bělící proces jsou popsány v U.S. patentu 4 033 718. Typické detergenční prostředky budou obsahovat asi 0,025 % až asi 1,25 % hmotnosti sulfonovaného zinečnatého ftalocyaninu.

Inhibice přenosu barviv

Zlepšené vlastnosti v udržování bělosti nebo odstraňování znečištění byly pozorovány, když detergenční prostředek podle vynálezu zahrnoval sloučeniny sloužící inhibici přenosu barviv z jedné tkaniny na druhou, což nastává se solubilizovanými nebo suspendovanými barvivami během těch operací praní tkanin, jež zahrnují barevné tkaniny.

Polymerní činidla inhibující přenos barviv

Detergenční prostředky podle vynálezu obsahují rovněž od 0,001 % do 10 %, s výhodou od 0,01 % do 2 %, výhodněji od 0,05 % do 1 % (hmotn.) polymerního činidla inhibujícího přenos barviv. Řečená polymerní činidla inhibující přenos barviv jsou normálně zahrnovány do čistících prostředků k inhibici přenosu barviv z barevných tkanin na tkaniny prané spolu s nimi. Tyto

28.04.99

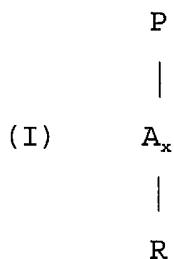
polymery mají schopnost vázat do komplexu nebo adsorbovat uvolněná barviva vymytá z barvených tkanin dříve než tato barviva mají šanci přichytit se na druhých praných věcech.

Obzvláště vhodnými polymerními činidly inhibujícími přenos barviv jsou polyamin N-oxidové polymery, kopolymery N-vinylpyrrolidinu a N-vinylimidazolu, polyvinylpyrrolidinové polymery, polyvinylloxazolidony a polyvinylimidazoly, nebo jejich směsi.

Přídavek takovýchto polymerů rovněž zvyšuje účinnost enzymů podle vynálezu.

a) Polyamin N-oxidové polymery

Polyamin N-oxidové polymery vhodné pro použití obsahují jednotky mající následující obecný strukturní vzorec

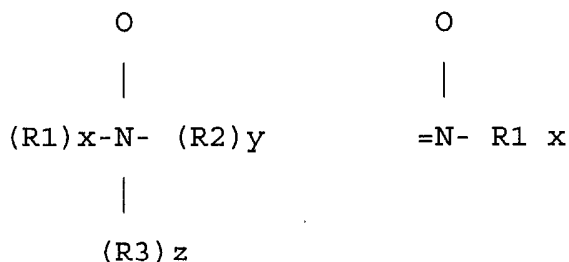


kde P je polymerizovatelná jednotka, k níž může být připojena skupina R-N-O, nebo kde R-N-O tvoří část polymerizovatelné jednotky, nebo jde o kombinaci obojího.

A je $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{NC} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{CO} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C} \end{array}$, -O-, -S-, -N-, x je 0 nebo 1, R jsou alifatické, ethoxylované alifatické, aromatické, heterocyklické nebo alicyklické skupiny nebo jakákoli jejich kombinace, k nimž může být skupina N-O připojena, nebo kde dusík N-O skupiny je součástí těchto skupin.

28.04.99

N-O skupina může být představována následujícími obecnými strukturami



kde R1, R2 a R3 jsou alifatické skupiny, aromatické, heterocyklické nebo alicyklické skupiny nebo jejich kombinace, x nebo y nebo z jsou 0 nebo 1, a kam může být dusík N-O skupiny připojen nebo kde dusík N-O skupiny tvoří část těchto skupin.

N-O skupina může být součástí polymerizovatelné skupiny (P) nebo může být napojena na polymerní kostru, nebo může jít o kombinaci obojího.

Vhodné polyamin N-oxidy, kde N-O skupina je součástí polymerizovatelné jednotky zahrnují polyamin N-oxidy, kde R je vybrána z alifatických, aromatických, alicyklických a heterocyklických skupin.

Jedna třída řečených polyamin N-oxidů zahrnuje skupinu polyamin N-oxidů, kde dusík N-O skupiny vytváří část R skupiny. Výhodné jsou ty polyamin N-oxidy, kde R je heterocyklická skupina jako je pyridin, pyrrol, imidazol, pyrrolidin, piperidin, chinolin, akridin a jejich deriváty.

Jiná třída řečených polyamin N-oxidů zahrnuje skupinu polyamin N-oxidů, kde dusík N-O skupin je připojen k R skupině.

Jinými vhodnými polyamin N-oxidy jsou polyamin N-oxidy, kde N-O skupina je napojena na polymerizovatelnou jednotku.

Výhodnou třídou těchto polyamin N-oxidů jsou polyamin N-oxidy mající obecný vzorec I, kde R je aromatická, heterocyklická nebo alicyklická skupina, kde dusík funkční skupiny N-O je částí řečené R skupiny.

Příklady těchto tříd jsou polyamin oxidy, kde R je heterocyklická sloučenina jako je pyridin, pyrrol, imidazol a jejich deriváty.

Jinou výhodnou třídou polyamin N-oxidů jsou polyamin oxidy mající obecný vzorec I, kde R je aromatická, heterocyklická nebo alicyklická skupina, kde dusík funkční skupiny N-O je napojen na řečené R skupiny.

Příklady těchto tříd jsou polyamin oxidy, kde R skupina je aromatická, jako je fenyl.

Lze použít jakoukoli polymerní kostru, pokud vytvořený aminoxidový polymer je rozpustný ve vodě a má inhibiční vlastnosti na přenos barviv. Příklady takovýchto vhodných polymerních koster jsou polyvinyl, polyalkyleny, polyestery, polyethery, polyamidy, polyimidy, polyakryláty a jejich směsi.

Amin N-oxidové polymery podle tohoto vynálezu mají typický poměr aminu k amin N-oxidu 10 : 1 až 1 : 1 000 000. Množství aminoxidových skupin přítomných v polymeru však může být obměňováno patřičnou kopolymerizací nebo patřičným stupněm N-oxidace. S výhodou je poměr aminu k amin N-oxidu od 2 : 3 do 1 : 1 000 000. Výhodněji je od 1 : 4 do 1 : 1 000 000, nejvýhodněji od 1 : 7 do 1 : 1 000 000. Polymery podle vynálezu ve skutečnosti zahrnují náhodné nebo blokové kopolymery, kde je jedním typem monomeru amin N-oxid a druhým typem monomeru buď je nebo není amin N-oxid. Aminoxidová jednotka polyamin N-oxidů má $pK_a < 10$, s výhodou $pK_a < 7$, výhodněji $pK_a < 6$.

28.04.99

Polyaminoxidy lze získat téměř v jakémkoli stupni polymerizace. Stupeň polymerizace není kritickou veličinou za předpokladu, že materiál má žádoucí rozpustnost ve vodě a schopnost potlačovat barvy.

Typicky je průměrná molekulová hmotnost v rozmezí 500 až 100 000, výhodněji od 1 000 do 50 000, ještě výhodněji od 2 000 do 30 000, a nevýhodněji od 3 000 do 20 000.

b) Kopolyмеры N-vinylpyrrolidinu a N-vinylimidazolu

N-vinylimidazolové N-vinylpyrrolidinové polymery používané v tomto vynálezu mají rozsah průměrné molekulové hmotnosti od 5 000 - 1 000 000, s výhodou 5 000 - 200 000.

Velmi výhodné polymery pro použití v detergenčních prostředcích podle vynálezu zahrnují polymer vybraný ze skupiny N-vinylimidazolových N-vinylpyrrolidinových polymerů, přičemž řečený polymer má průměrnou molekulovou hmotnost v rozmezí 5 000 až 50 000, výhodněji od 8 000 do 30 000, a nevýhodněji od 10 000 do 20 000. Rozsah průměrné molekulové hmotnosti byl stanoven rozptylem světla jak je popsáno v Barth H. G. A Mays J. W. Chemical Analysis svazek 113, „Modern Methods of Polymer Characterization“ .

Vysoce výhodné N-vinylimidazolové N-vinylpyrrolidinové kopolyмеры mají rozsah průměrné molekulové hmotnosti od 5 000 do 50 000, výhodněji od 8 000 do 30 000, a nevýhodněji od 10 000 do 20 000.

N-vinylimidazolové N-vinylpyrrolidinové kopolyмеры charakterizované tím, že mají řečený rozsah průměrné molekulové hmotnosti poskytují výborné vlastnosti inhibice přenosu barviv aniž by negativně ovlivňovaly čistící vlastnosti prostředků s nimiž jsou formulovány.

28.04.99

N-vinylimidazolové N-vinylpyrrolidinové kopolymery podle vynálezu mají molární poměr N-vinylimidazolu k N-vinylpyrrolidinu od 1 do 0,2, výhodněji od 0,8 do 0,3 a nejvýhodněji od 0,6 do 0,4.

c) Polyvinylpyrrolidon

Detergenční prostředky podle vynálezu mohou používat rovněž polyvinylpyrrolidon („PVP“) mající průměrnou molekulovou hmotnost od asi 2 500 do asi 200 000, výhodněji od asi 5 000 do asi 50 000, a nevýhodněji od asi 5 000 do asi 15 000. Vhodné polyvinylpyrrolidiny jsou komerčně dostupné od ISP Corporation, New York, NY a Montreal, Kanada, pod názvy výrobků PVP K-15 (viskozitní molekulová hmotnost 10 000), PVP K-30 (průměrná molekulová hmotnost 40 000), PVP K-60 (průměrná molekulová hmotnost 160 000), a PVP K-90 (průměrná molekulová hmotnost 360 000). Jiné vhodné polyvinylpyrrolidiny, jež jsou komerčně dostupné od BASF Corporation, zahrnují Sokalan HP 165 a Sokalan HP 12, polyvinylpyrrolidiny známé osobám zběhlým v oboru detergentů (viz například EP-A-262 987 a EP-A-256 696).

d) Polyvinylloxazolidon

Detergenční prostředky podle vynálezu mohou používat rovněž polyvinylloxazolidon jako polymerní činidlo inhibující přenos barviv. Řečené polyvinylloxazolidony mají průměrnou molekulovou hmotnost od asi 2 500 do asi 400 000, výhodněji od asi 5 000 do asi 200 000, ještě výhodněji od asi 5 000 do asi 50 000, a nevýhodněji od asi 5 000 do asi 15 000.

28.04.99

e) Polyvinylimidazol

Detergenční prostředky podle vynálezu mohou používat rovněž polyvinylimidazol jako polymerní činidlo inhibující přenos barviv. Řečené polyvinylimidazoly mají průměrnou molekulovou hmotnost od asi 2 500 do asi 400 000, výhodněji od asi 5 000 do asi 200 000, ještě výhodněji od asi 5 000 do asi 50 000, a nevýhodněji od asi 5 000 do asi 15 000.

f) Křížově provázané polymery

Křížově provázané polymery jsou polymery, jejichž kostry jsou do určitého stupně propojeny: tyto vazby mohou být fyzikální nebo chemické povahy, snad mezi aktivními skupinami na kostře nebo větveních. Křížově provázané polymery jsou popsány v Journal of Polymer Science, svazek 22, strany 1053 - 1039.

V jednom provedení se křížově provázané polymery vyrábějí tak, že vytvářejí třírozměrnou rigidní strukturu, jež může zachytit barviva v pórech tvořených touto třírozměrnou strukturou. V jiném provedení zachycují křížově provázané polymery barviva bobtnáním.

Takovéto křížově provázané polymery jsou popsány v současně podávané patentové přihlášce 9487013.9.

Detergenční složky

Čistící prostředky podle vynálezu mohou obsahovat rovněž další detergenční složky. Přesná povaha těchto složek a hladiny, v nichž budou zařazeny, budou záviset na fyzikální formě prostředku a povaze čistící operace, v níž se mají používat.

28.04.99

Čistící prostředky podle vynálezu mohou být kapaliny, pasty, gely, tyčinky, tablety, prášky nebo granulované formy. Granulované prostředky mohou být rovněž v „kompaktní“ formě, kapalně prostředky mohou být rovněž v „koncentrované“ formě.

Prostředky podle vynálezu mohou být například formulovány jako prostředky pro ruční a strojové mytí nádobí, prostředky pro ruční a strojové praní včetně prostředků přidávaných při praní a prostředků vhodných při namáčení nebo předpírání znečištěných tkanin, prostředků přidávaný u máchání ke změkčení tkanin, a prostředků používaných v obecném úklidu domácností na pevných površích.

Takovéto prostředky obsahující enzym pektinlyasu, v podstatě prostý jiných pektických enzymů, mohou, pokud jsou formulovány jako prací detergenční prostředky, zajišťovat vyčištění tkaniny, odstranění znečištění, zachování bělosti, změkčení, barevný vzhled a inhibici přenosu barviv.

Když jsou formulovány jako prostředky pro použití při ručním způsobu mytí nádobí, prostředky podle vynálezu z výhodou obsahují povrchově aktivní látku a s výhodou další detergenční sloučeniny vybrané z organických polymerních sloučenin, činidel zesilujících pění, sloučenin kovů II. skupiny, rozpouštědel, hydrotropů, a z dalších enzymů.

Když jsou formulovány jako prostředky vhodné pro strojový způsob praní, prostředky podle vynálezu s výhodou obsahují jak povrchově aktivní látku, tak výstavbovou sloučeninu a navíc jednu nebo více detergenčních složek, s výhodou vybraných z organických polymerních sloučenin, dalších enzymů, činidel potlačujících pění, dispergačních činidel, rozpouštěčů vápenatého mýdla, činidel suspendujících znečištění a bránících jeho novému usazení, a inhibitorů koroze. Prací prostředky mohou obsahovat rovněž změkčovací činidla jako další detergenční složku.

28.04.99

Prostředky podle vynálezu mohou být rovněž používány jako přídatné detergenční produkty. Takovéto přídatné produkty jsou zamýšleny k doplnění nebo zesílení účinku konvenčních detergenčních prostředků.

Kdy že je to zapotřebí, je hustota těchto pracích detergenčních prostředků v rozmezí od 400 do 2 000 g/litr, s výhodou 600 až 950 g/litr, měřeno při 20°C.

„Kompaktní“ forma prostředků se nejlépe odráží v hustotě a, co do složení, v množství plnicí anorganické soli. Anorganické plnicí soli jsou konvenčními složkami detergenčních prostředků v práškové formě. V konvenčních detergenčních prostředcích jsou plnicí soli přítomné v podstatných množstvích, typicky 17 - 35 % podle celkové hmotnosti prostředku.

V kompaktních prostředcích jsou plnicí soli přítomné v množstvích nepřesahujících 15 % celého prostředku, s výhodou nepřesahujících 10 %, nejvýhodněji nepřesahujících 5 % hmotnosti prostředku.

Anorganické plnicí soli, jak jsou zamýšleny v těchto prostředcích, jsou vybrány ze síranových a chloridových solí alkalických kovů a kovů alkalických zemin.

Výhodnou plnicí solí je síran sodný.

Kapalné detergenční prostředky podle vynálezu mohou být rovněž „v koncentrované formě“. V takovémto případě bude kapalný detergenční prostředek podle vynálezu obsahovat nižší množství vody ve srovnání s konvenčními kapalnými detergenty.

Typicky je obsah vody u koncentrovaného kapalného detergentu s výhodou méně než 40 %, výhodněji méně než 30 %, nejvýhodněji méně než 20 % podle hmotnosti detergenčního prostředku.

28.04.99

Povrchově aktivní systém

Čistící prostředky podle vynálezu obsahují povrchově aktivní systém, přičemž povrchově aktivní látka může být vybrána z neionických nebo ketionických nebo amfolytických nebo zwitteriontové nebo semipolárních povrchově aktivních látek.

Povrchově aktivní látka je typicky přítomna v hladině od 0,1 do 60 % hmotnosti. Výhodnější hladiny zařazení jsou 1 % až 35 % hmotnosti, nejvýhodnější od 1 % do 30 % hmotnosti čistícího prostředku podle vynálezu.

Povrchově aktivní látka je s výhodou formulována tak, aby byla kompatibilní s enzymovými složkami přítomnými v daném prostředku. V kapalných nebo gelových prostředcích je povrchově aktivní látka nejvýhodněji formulována tak, aby podporoval stabilitu všech enzymů těchto prostředků, nebo aby je alespoň nedegradovala.

Výhodné povrchově aktivní systémy pro použití podle vynálezu obsahují jako povrchově aktivní látku jednu nebo více neionických nebo anionických povrchově aktivních látek zde popsaných.

Polyethylenové, polypropylenové a polybutylenové kondenzáty alkylfenolů jsou vhodné pro použití jako neionické povrchově aktivní látky povrchově aktivního systému tohoto vynálezu, přičemž výhodné jsou polyethylenoxidové kondenzáty. Tyto sloučeniny zhrnují kondenzační produkty alkylfenolů majících alkylovou skupinu obsahující od asi 6 do asi 14 uhlíkových atomů, s výhodou od asi 8 do asi 14 uhlíkových atomů, v konfiguraci buď přímého, anebo větveného řetězce, s alkylenoxidem. Ve výhodném provedení je ethylenoxid přítomen v množství rovném asi 2 až asi 25 molů, s výhodou asi 3 až asi 6 molů, ethylenoxidu na mol alkylfenolu. Komerčně dostupné

neionické povrchově aktivní látky tohoto typu zahrnují IgepalTM CO-630, nabízený společností GAF Corporation, a TritonTM X-45, X-114, X-100 a X-102, všechny nabízené společností Rohm & Haas Company. Na tyto povrchově aktivní látky se běžně odkazuje jako na alkylfenol alkoxy láty (např. alkylfenol ethoxy láty).

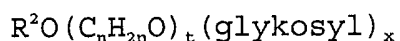
Kondenzační produkty primárních a sekundárních alifatických alkoholů s asi 1 až 25 moly ethylenoxidu jsou vhodné pro použití jako neionické povrchově aktivní látky neionického povrchově aktivního systému tohoto vynálezu. Alkylový řetězec těchto alifatických alkoholů může být buď přímý anebo větvený, primární nebo sekundární, a obecně obsahuje od asi 8 do asi 22 uhlíkových atomů. Výhodné jsou kondenzační produkty alkoholů majících alkylovou skupinu obsahující od asi 8 do asi 20 uhlíkových atomů, výhodněji od asi 10 do asi 18 uhlíkových atomů, s asi 2 až asi 10 moly ethylenoxidu na mol alkoholu. V řečených kondenzačních produktech jsou přítomné asi 2 až asi 7 molů ethylenoxidu na mol alkoholu, a nejvýhodněji od 2 do 5 molů. Příklady komerčně dostupných neionických povrchově aktivních látek tohoto typu zahrnují TergitolTM 15-S-9 (kondenzační produkt C₁₁-C₁₅ lineárního alkoholu s 9 moly ethylenoxidu), TergitolTM 24-L-6 (kondenzační produkt C₁₂-C₁₄ lineárního alkoholu s 6 moly ethylenoxidu, s ostrou distribucí molekulové hmotnosti), oba nabízené společností Union Carbide Corporation, NeodolTM 45-9 (kondenzační produkt C₁₄-C₁₅ lineárního alkoholu s 9 moly ethylenoxidu), NeodolTM 23-3 (kondenzační produkt C₁₂-C₁₃ lineárního alkoholu s 3,0 moly ethylenoxidu), NeodolTM 45-7 (kondenzační produkt C₁₄-C₁₅ lineárního alkoholu se 7 moly ethylenoxidu), NeodolTM 45-5 (kondenzační produkt C₁₄-C₁₅ lineárního alkoholu s 5 moly ethylenoxidu), nabízené společností Shell Chemical Company, KyroTM EOB (kondenzační

28.04.99

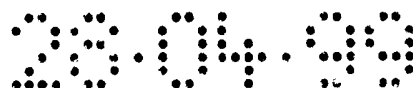
produkt C_{13} - C_{15} alkoholu s 9 moly ethylenoxidu), nabízený The Procter & Gamble Company, a Genapol LA 030 nebo 050 (kondenzační produkt C_{12} - C_{14} alkoholu s 3 nebo 5 moly ethylenoxidu), nabízený společností Hoechst. Výhodný rozsah HLB v těchto produktech je od 8 - 11, nejvýhodnější od 8 - 10.

Rovněž užitečné jako neionické povrchově aktivní látky povrchově aktivních systémů tohoto vynálezu jsou alkylpolysacharidy zveřejněné v U.S. patentu 4 565 647, Llenado, vydaném 21. ledna 1986, mající hydrofobní skupinu obsahující od asi 6 do asi 30 uhlíkových atomů, s výhodou od asi 10 do asi 16 uhlíkových atomů, a polysacharid, např. polyglykosid, hydrofilní skupinu obsahující od asi 1,3 do asi 10, výhodně od asi 1,3 do 3, a nejvýhodněji od asi 1,3 do asi 2,7 sacharidových jednotek. Použit může být kterýkoli redukující cukr obsahující 5 nebo 6 uhlíkových atomů, např. glukosa, galaktosa, a galaktosylové části mohou nahrazovat glukosylové části (hydrofobní skupina je případně navázána v pozicích 2, 3, 4, atd., což dává glukosu a galaktosu místo glukosidu a galaktosidu). Mezicukerné vazby mohou být například mezi jednou pozicí další cukerné jednotky a pozicí 2, 3, 4 nebo 6 předcházející cukerné jednotky.

Výhodné alkylpolysacharidy mají vzorec



kde R^2 je vybrán ze skupiny sestávající z alkyly, alkylfenylu, hydroxyalkyly, hydroxyalkylfenylu, a jejich směsí, přičemž alkylové skupiny obsahují od asi 10 do asi 18, s výhodou od asi 12 do asi 14, uhlíkových atomů, n je 2 nebo 3, s výhodou 2, t je od 0 do asi 10, s výhodou 0, a x je od asi 1,3 do asi 10, s výhodou od asi 1,3 do asi 3, nejvýhodněji od asi 1,3 do



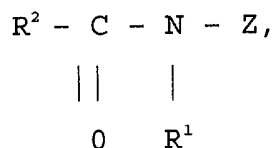
asi 2,7. Glykosyl je s výhodou odvozen od glukosy. Při preparaci těchto sloučenin se napřed připraví alkohol nebo alkylpolyethoxyalkohol a nechá se reagovat s glukosou nebo zdrojem glukosy za tvorby glukosidu (spojení v pozici 1). Další glykosylové jednotky se pak mohou poskytnout spojení mezi svými pozicemi 1 a pozicemi 2, 3, 4 nebo 6 předcházející glykosylové jednotky, s výhodou převážně pozicí 2.

Kondenzační produkty ethylenoxidu s hydrofobní bází vytvořenou kondenzací propylenu s propylenglykolem jsou rovněž vhodné pro použití jako další neionické povrchově aktivní systémy tohoto vynálezu. Hydrofobní část těchto sloučenin bude s výhodou mít molekulovou hmotnost od asi 1 500 do asi 1 800 a bude vykazovat nerozpustnost ve vodě. Přidání polyoxyethylenových částí k této hydrofobní části má tendenci zvyšovat rozpustnost ve vodě pro danou molekulu jako celek, a kapalný charakter produktu je udržen až k bodu, kdy polyoxyethylenový obsah je asi 50 % celkové hmotnosti kondenzačního produktu, což odpovídá kondenzaci s až 40 moly ethylenoxidu. Příklady sloučenin tohoto typu zahrnují určité komerčně dostupné povrchově aktivní látky, Plurafac™ a Pluronic™, nabízené společností BASF.

Rovněž vhodné jako neionické povrchově aktivní látky povrchově aktivních systémů tohoto vynálezu jsou polyethylenoxidové kondenzáty alkylfenolů, kondenzační produkty primárních a sekundárních alifatických alkoholů s asi 1 do asi 25 moly ethylenoxidu, alkylpolysacharidy a jejich směsi. Nejvýhodnější jsou C₈-C₁₄ alkylfenol ethoxyláty mající od 3 do 15 ethoxy skupina a C₈-C₁₈ alkohol ethoxyláty (s výhodou C₁₀ v průměru) mající od 2 do 10 ethoxy skupin, a jejich směsi.

Vysoce výhodnými neionickými povrchově aktivními látkami jsou povrchově aktivní amidy polyhydroxy- mastných kyselin

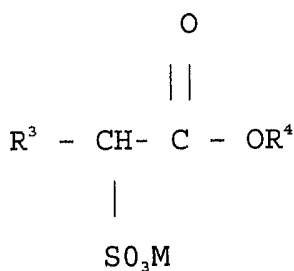
vzorce



kde R^1 je H, nebo R^1 je C_{1-4} hydrokarbyl, 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl nebo jejich směs, R^2 je C_{5-31} hydrokarbyl, a Z je polyhydroxyhydrokarbyl mající lineární hydrokarbylový řetězec s přinejmenším třemi hydroxyly přímo spojenými s řetězcem, nebo jeho alkoxylovaný derivát. S výhodou je R^1 methyl, R^2 je přímý C_{11-15} alkyl nebo C_{16-18} alkylový nebo alkenylový řetězec, jako je kokosový alkyl, nebo jejich směs, a Z je odvozen od redukujícího cukru, jako je glukosa, fruktosa, maltosa, laktosa, v redukční aminační reakci.

Anionické povrchově aktivní látky vhodné k použití jsou lineární alkylbenzensulfonáty, přičemž alkylesterové sulfonátové povrchově aktivní látky zahrnují lineární estery C_{8-10} karboxylových kyselin (např. mastných kyselin), jež jsou sulfonovány plynným SO_3 podle „The Journal of the American Oil Chemists Society“, 52 (1975), str. 323 329. Vhodné výchozí materiály zahrnují přírodní substance mastných kyselin, odvozené z loje, palmového oleje, atd.

Výhodné alkylesterové sulfonátové povrchově aktivní sloučeniny, obzvláště pro práci aplikace, zahrnují alkylesterové sulfonátové povrchově aktivní sloučeniny strukturního vzorce





kde R^3 je C_{8-20} hydrokarbyl, s výhodou alkyl, nebo jejich kombinace, R^4 je C_{1-6} hydrokarbyl, s výhodou alkyl, nebo jejich kombinace, a m je kation, jenž tvoří s alkylester sulfonátem ve vodě rozpustnou sůl. Vhodné kationy vytvářející soli zahrnují kovy, jako jsou sodík, draslík a lithium, a substituované a nesubstituované amoniové kationy, jako jsou monoethanolamin, diethanolamin a triethanolamin. S výhodou je R^3 je C_{10-16} alkyl, a R^4 je methyl, ethyl nebo isopropyl. Ob methyl-zvláště výhodné jsou methylester sulfonáty, kde R^3 je C_{10-16} alkyl.

Jiné vhodné anionické povrchově aktivní látky zahrnují alkylsulfátové povrchově aktivní látky, což jsou ve vodě rozpustné soli kyselin vzorce $ROSO_3M$, kde R je s výhodou $C_{10}-C_{24}$ hydrokarbyl, s výhodou alkyl nebo hydroxyalkyl mající $C_{10}-C_{24}$ složku, s výhodou $C_{12}-C_{20}$ alkyl nebo hydroxyalkyl, M je H nebo kation, např. kation alkalického kovu (např. sodíku, draslíku, lithia), nebo amonia nebo substituovaného amonia (např., methyl-, dimethyl- a trimethylamoniový kation a kvartérní amoniové kationy, jako tetramethylamoniové a dimethylpepridiniové kationy a kvartérní amoniové kationy odvozené od alkylaminů, jako jsou ethylamin, diethylamin, triethylamin, a jejich směsi, a pod.). Typicky jsou pro nízké pracovní teploty (např. pod asi 50°C) výhodné alkylové řetězce $C_{12}-C_{16}$ a pro vyšší pracovní teploty (např. nad asi 50°C) jsou výhodné alkylové řetězce $C_{16}-C_{18}$.

Do čistících prostředků podle vynálezu mohou být pro detergentní účely zahrnuty rovněž další anionické povrchově aktivní látky. Ty mohou zahrnovat soli (včetně například sodných, draselných, amonných a substituovaných amonných solí, jako jsou mono-, di-, a triethanolaminové soli) mýdel, C_8-C_{22} primárních nebo sekundárních alkansulfonátů, C_8-C_{24}

olefinsulfonátů, sulfonovaných polykarboxylových kyselin, připravených sulfonací pyrolytického produktu citrátů kovů alkalických zemin, např. jak popisuje britská patentová specifikace č. 1 082 179, C_8-C_{24} alkylpolyglykoethersulfátů (obsahujících až do 10 molů ethylenoxidu), alkylglycerolsulfonátů, sulfonátů estrů glycerolu s mastnými kyselinami, alkylfenol ethylenoxid ethersulfátů, parafinsulfonátů, alkylfosfátů, isothionátů, jako jsou acylisothionáty, N-acyl taurátů, alkylsukcinátů a sulfosikcinátů (obzvláště nasycených a nenasycených C_6-C_{12} diesterů), acylsarkosinátů, sulfátů alkylpolysacharidů, jako jsou sulfáty alkylpolyglukosidu (přičemž neionické nesulfátované sloučeniny jsou popsány níže), větvených primární alkylsulfátů, a alkyl polyethoxykarboxylátů, jako jsou ty, jež mají vzorec $RO(CH_2CH_2O)_k-CH_2COO-M^+$, kde R je C_8-C_{22} alkyl, k je celé číslo od 1 do 10, a M je kation tvořící rozpustnou sůl. Vhodné jsou rovněž pryskyřičné kyseliny a hydrogenované pryskyřičné kyseliny, jako je kalafuna, hydrogenovaná kalafuna a pryskyřičné kyseliny a hydrogenované pryskyřičné kyseliny přítomné v lojovém oleji.

Další příklady jsou popsány v „Surface Active Agents and Detergents“ (sv. I a II, od Schwartz, Perryho a Berche). Řada takovýchto povrchově aktivních látek je obecně zveřejněna rovněž v U.S. patentu 3 929 678, vydaném 30. prosince 1975 Laughlinovi et al., v sloupci 23, řádce 58, až slupci 29, řádce 23 (zahrnuto zde odkazem).

Pokud se zahrnou do pracích detergentních prostředků podle vynálezu, tvoří anionické povrchově aktivní látky od asi 1 % do asi 40 %, s výhodou od asi 3 % do asi 40 % jejich hmotnosti.

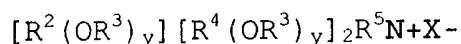
Vysoce výhodné anionické povrchově aktivní látky zahrnují alkyl alkoxylované sulfátové povrchově aktivní látky, mzi

nimiž jsou ve vodě rozpustné soli nebo kyseliny o vzorci $RO(A)_mSO_3M$, kde R je nesubstituovaný $C_{12}-C_{24}$ alkyl nebo hydroxyalkylová skupina mající $C_{12}-C_{24}$ alkylovou složku, s výhodou $C_{12}-C_{20}$ alkyl nebo hydroxyalkyl, výhodněji $C_{12}-C_{18}$ alkyl nebo hydroxyalkyl, A je ethoxylová nebo propoxylová jednotka, m je větší než nula, typicky mezi asi 0,5 a 3, a M je H nebo kation, jímž může být například kovový kation (např. sodík, draslík, lithium, vápník, hořčík, atd.) amoniový nebo substituovaný amoniový kation. Alkyl ethoxylované sulfáty jakož i alkyl propoxylované sulfáty jsou zde uvažovány. Konkrétní příklady substituovaných amoniových kationů zahrnují methyl-, dimethyl- a trimethylamoniový kation a kvartérní amoniové kationty, jako tetramethylamoniové a dimethylpepridiniové kationty a kvartérní amoniové kationty odvozené od alkylaminů, jako jsou ethylamin, diethylamin, triethylamin, a jejich směsi, a pod.). Příklady povrchově aktivních sloučenin jsou $C_{12}-C_{18}$ alkyl polyethoxylát (1,0) sulfát ($C_{12}-C_{18}E(1,0)M$), $C_{12}-C_{18}$ alkyl polyethoxylát (2,25) sulfát ($C_{12}-C_{18}E(2,25)M$), $C_{12}-C_{18}$ alkyl polyethoxylát (3,0) sulfát ($C_{12}-C_{18}E(3,0)M$), a $C_{12}-C_{18}$ alkyl polyethoxylát (4,0) sulfát ($C_{12}-C_{18}E(4,0)M$), kde M je konvenčně vybrán ze sodíku a draslíku.

Čistící prostředky podle vynálezu mohou rovněž obsahovat kationické, amfolytické, zwitteriontové, a semipolární povrchově aktivní látky, akož i neionické a anionické povrchově aktivní látky jiné, než byly dosud zde popisovány.

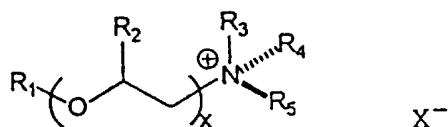
Kationické detergenční povrchově aktivní látky vhodné pro použití v čistících prostředcích podle vynálezu jsou ty, jež mají hydrokarbylovou skupinu o dlouhém řetězci. Příklady takovýchto kationických povrchově aktivních látek zahrnují amoniové povrchově aktivní sloučeniny, jako jsou alkyltrimethylamonium halogenidy, a povrchově aktivní sloučeniny mající vzorec

28.04.99



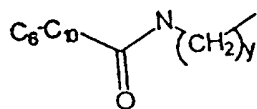
kde R^2 je alkylová nebo alkylbenzylová skupina mající od asi 8 do asi 18 uhlíkových atomů v alkylovém řetězci, R^3 je vybrána ze skupiny sestávající z $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH(CH_3)-$, $CH_2CH(CH_2OH)-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$, a jejich směsí, R^4 je vybrán ze skupiny sestávající C_1-C_4 alkyly, C_1-C_4 hydroxyalkyly, benzylových kruhových struktur vytvářených spojením dvou R^4 skupin, $CH_2CHOH-CHOHCOR^6CHOHCH_2OH$, kde R^6 je jakákoli hexosa nebo hexosový polymer mající molekulovou hmotnost menší než asi 1 000, a vodík, když y není 0, R^5 je stejný jako R^4 , nebo je alkylový řetězec, v němž celkový počet uhlíkových atomů R^2 plus R^5 není vyšší než 18, každé y je od 0 do asi 10 a součet hodnot y je od 0 do asi 15, a X je kompatibilní anion.

Kvartérní amoniové povrchově aktivní sloučeniny pro tento vynález mají obecný vzorec I:



(I)

kde R_1 je alkyl o krátkém řetězci (C_6-C_{10}) nebo alkylamidoalkyl o obecném vzorci II



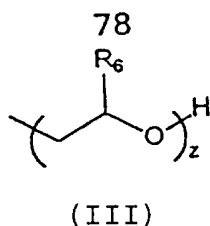
(II)

y je 2 - 4, s výhodou 3,

kde R_2 je H nebo C_1-C_3 alkyl,

kde x je 0 - 4, s výhodou 0 - 2, nejvýhodněji 0,

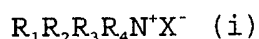
kde X^- je opačný iont, s výhodou halid, např. chlorid, nebo methylsulfát.



R6 je C_1-C_4 , a z je 1 nebo 2.

Výhodnými kvartétními amoniiovými povrchově aktivními sloučeninami jsou ty, jež definuje obecný vzorec I, v nichž R_1 je C_8 , C_{10} nebo jejich směs, $x = 0$, R_3 , $R_4 = CH_3$ a $R_5 = CH_2CH_2OH$.

Vysoce výhodné kationické povrchově aktivní sloučeniny jsou ve vodě rozpustné kvartérní amoniové sloučeniny, užitečné v prostředcích tohoto vynálezu, a mající obecný vzorec



kde R_1 je C_8-C_{16} , každý z R_2 , R_3 , a R_4 je nezávisle C_1-C_4 alkyl, C_1-C_4 ahydroxyalkyl, benzyl a $-(C_2H_4)_xH$, kde x má hodnotu od 0 do 5 a X je anion. Ne více než jeden z R_2 , R_3 , nebo R_4 smí být benzyl. Výhodná délka alkylového řetězce pro kde R_1 je $C_{12}-C_{15}$, obzvláště kdyžalkylová skupina je směsí délek řetězců odvozených z kokosového tuku nebo tuku palmových semen nebo je odvozena synteiticky s olefiny vystavěnými OXO alkoholovou syntézou. Výhodnými skupinami pro z R_2 , R_3 , a R_4 jsou methylové a hydroxyethylové skupiny, a anion X může být vybrán ze

28.04.99

skupiny sestávající z iontů halidu, methosulfátu, acetátu a fosfátu.

Příklady vhodných kvartérních amoniových sloučenin pro použití zde jsou:

Kokosový trimethyl amonim chlorid nebo bromid,
kokosový methyl dihydroxyethyl amonium chlorid nebo bromid,
decyl triethyl amonium chlorid,
decyl dimethyl hydroxyethyl amonium chlorid nebo bromid,
 $C_{12}-C_{15}$ dimethyl hydroxyethyl amonium chlorid nebo bromid,
kokosový dimethyl hydroxyethyl amonium chlorid nebo bromid,
myristyl trimethyl benzyl amonium chlorid nebo bromid,
lauryl dimethyl benzyl amonium chlorid nebo bromid,
lauryl dimethyl (ethenoxy)₄ amonium chlorid nebo bromid,
cholinové estery (sloučeniny obecného vzorce (i) kde R_1 je
 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{C}_{12-14}$ alkyl a $R_2R_3R_4$ jsou methyl),



di-alkyl imidazolinu (sloučeniny obecného vzorce (i)).

Další zde užitečné kationické povrchově aktivní sloučeniny jsou popsány rovněž v U.S. patentu 4 228 044, Camber, vydaném 14. října 1980, a v evropské patentové přihlášce EP 000 224.

Typické kationické tkaniny změkčující složky zahrnují ve vodě rozpustné kvartérní amoniové tkaniny změkčující aktivní složky, přičemž nejpoužívanější jsou amoniové se dvěma dlouhými alkylovými řetězci, chloridy nebo methylsulfáty.

Mezi nimi výhodné kationické změkčovače zahrnují následující:

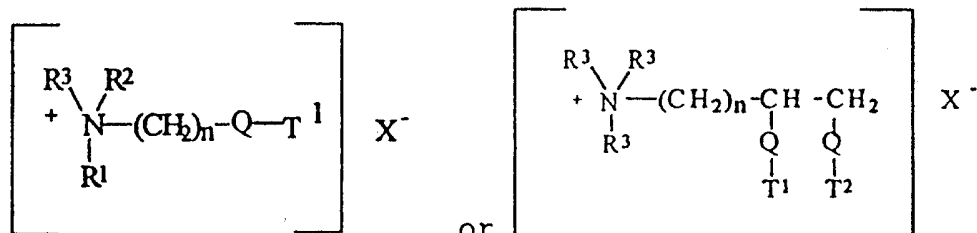
- 1) ditalgyl dimethylamonium chlorid (DTDMAC),
- 2) dihydrogenovaný talgyl dimethylamonium chlorid,
- 3) dihydrogenovaný talgyl dimethylamonium methylsulfát,
- 4) distearyl dimethylamonium chlorid,
- 5) dioleýl dimethylamonium chlorid,

28.04.99

- 6) dipalmityl dimethylamonium chlorid,
- 7) stearyl benzyl dimethylamonium chlorid,
- 8) talgyl trimethylamonium chlorid,
- 9) hydrogenovaný talgyl trimethylamonium chlorid,
- 10) C₁₂₋₁₄ alkyl hydroxyethyl dimethylamonium chlorid,
- 11) C₁₂₋₁₈ alkyl dihydroxyethyl methylamonium chlorid,
- 12) di(stearoyloxyethyl) dimethylamonium chlorid
(DSOEDMAC),
- 13) di(talgoyloxyethyl) dimethylamonium chlorid,
- 14) ditalgyl imidazolinium methylsulfát,
- 15) 1-(2-talgylamidoethyl)-2-talgyl imidazolinium
methylsulfát.

Biodegradovatelné kvartérní amoniové sloučeniny byly představeny jako alternativa k tradičně používaným amonium chloridům nebo methylsulfátům se dvěma dlouhými alkylovými řetězci. Takovéto kvartérní amoniové sloučeniny obsahují skupiny s dlouhým alk(en)ylovým řetězcem, přerušovaným funkčními skupinami, jako jsou karboxy- skupiny. Řečené materiály a tkaniny změkčující prostředky, jež je obsahují, jsou zveřejněny v četných publikacích, jako jsou EP-A-0 040 562 a EP-A-0 239 910.

Tyto kvartérní amoniové sloučeniny a jejich aminové prekursory mají obecné vzorce I nebo II. níže:



(I)

(II)

kde Q je vybrán ze skupiny sestávající z -O-C(O)-, -O-C(O)-O-,
-NR⁴-C(O)-, -C(O)-NR⁴-,

28.04.99

R^1 je $(CH_2)_n-Q-T^2$ nebo T^3 ,
 R^2 je $(CH_2)_m-Q-T^4$ nebo T^5 nebo R^3 ,
 R^3 je C_1-C_4 alkyl nebo C_1-C_4 hydroxyalkyl nebo H,
 R^4 je C_1-C_4 alkyl nebo C_1-C_4 hydroxyalkyl,
 T^1, T^2, T^3, T^4, T^5 jsou nezávisle $C_{11}-C_{22}$ alkyly nebo alkenyly,
N a m jsou celá čísla od 1 do 4, a
 X^- je anion kompatibilní se změkčovačem.

Neomezujícími příklady aniontů kompatibilních se změkčovači jsou chlorid a methylsulfát.

Alkylový nebo alkenylový řetězec T^1, T^2, T^3, T^4, T^5 musí obsahovat alespoň 11 uhlíkových atomů, s výhodou alespoň 16 uhlíkových atomů. Řetězec může být přímý nebo větvený.

Lůj je vhodným a nenákladným zdrojem materiálu s dlouhými alkylovými a alkenylovými řetězci. Obzvláště výhodné jsou sloučeniny, kde T^1, T^2, T^3, T^4, T^5 představuje směs materiálů s dlouhými řetězci, typickou pro lůj.

Konkrétní příklady kvartérních amoniových sloučenin vhodných pro použití ve vodných prostředcích k změkčování tkanin zde zahrnují:

- 1) N,N-di(talgyl-oxy-ethyl)-N,N-dimethyl amonium chlorid,
- 2) N,N-di(talgyl-oxy-ethyl)-N-methyl,N-(2-hydroxyethyl) amonium methylsulfát,
- 3) N,N-di(talgyl-oxy-2-oxo-ethyl)-N,N-dimethyl amonium chlorid,
- 4) N,N-di(talgyl-oxy-ethylkarbonyl-oxy-ethyl)-N,N-dimethyl amonium chlorid,
- 5) N-(2-talgyl-oxy-2-ethyl)-N-(2-talgyl-oxy-2-oxo-ethyl)-N,N-dimethyl amonium chlorid,
- 6) N,N,N-tri(talgyl-oxy-ethyl)-N,N-dimethyl amonium chlorid,
- 7) N-(2-talgyl-oxy-2-oxo-ethyl)-N-talgyl-N,N-dimethyl amonium chlorid, a

28.04.99

- 8) 1,2-ditalgyl-oxy-3-trimethylaminiopropan chlorid,
a směsi kterýchkoli ze shora uvedených materiálů.

Pokud se zahrnou do čistících prostředků podle vynálezu, tvoří kationické povrchově aktivní látky od asi 0,2 % do asi 25 %, s výhodou od asi 1 % do asi 8 % jejich hmotnosti.

Amfolytické povrchově aktivní látky jsou rovněž vhodné pro použití v čistících prostředcích podle vynálezu. Tyto povrchově aktivní látky mohou být zhruba popsány jako alifatické deriváty sekundárních a terciárních aminů, nebo alifatické deriváty heterocyklických sekundárních a terciárních aminů, v nichž alifatický radikál může mít přímý nebo větvený řetězec. Jeden z alifatických substituentů obsahuje přinejmenším 8 uhlíkových atomů, typicky od 8 do 18 uhlíkových atomů, a přinejmenším jeden obsahuje anionickou skupinu zvyšující rozpustnost ve vodě, např. karboxyl, sulfonát, sulfát. Viz U.S. patent 3 929 678, vydaný 30. prosince 1975 Laughlinovi et al., v sloupci 19, řádcích 18-35, k příkladům amfolytických povrchově aktivních látek.

Pokud se zahrnou do čistících prostředků podle vynálezu, tvoří amfolytické povrchově aktivní látky typicky od asi 0,2 % do asi 15 %, s výhodou od asi 1 % do asi 10 % jejich hmotnosti.

Zwitteriontové povrchově aktivní látky jsou rovněž vhodné k použití v čistících prostředcích. Tyto povrchově aktivní látky mohou být zhruba popsány jako alifatické deriváty sekundárních a terciárních aminů, nebo alifatické deriváty heterocyklických sekundárních a terciárních aminů, a deriváty kvartérních amonií, kvartérního fosfonia, a terciárního sulfonia. Viz U.S. patent 3 929 678, vydaný 30. prosince 1975 Laughlinovi et al., v sloupci 19, řádce 38 až sloupci 22,

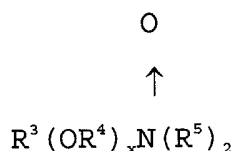
28.04.99

řádku 48, k příkladům zwitteriontových povrchově aktivních látek.

Pokud se zahrnou do čistících prostředků podle vynálezu, tvoří zwitteriontové povrchově aktivní látky typicky od 0,2 % do asi 15 %, s výhodou od asi 1 % do asi 10 % jejich hmotnosti.

Semipolární neionické povrchově aktivní látky jsou zvláštní kategorií neionických povrchově aktivních látek, jež zahrnuje ve vodě rozpustné aminoxidy obsahující jeden alkylový zbytek s asi 10 až asi 18 uhlíkovými atomy a 2 zbytky vybrané ze skupiny sestávající z alkylových skupin a hydroxyalkylových skupin obsahujících od 1 do asi 3 uhlíkových atomů, ve vodě rozpustné fosfinoxidy obsahující jeden alkylový zbytek s asi 10 až asi 18 uhlíkovými atomy a 2 zbytky vybrané ze skupiny sestávající z alkylových skupin a hydroxyalkylových skupin obsahujících od 1 do asi 3 uhlíkových atomů, a ve vodě rozpustné sulfoxidy obsahující jeden alkylový zbytek s asi 10 až asi 18 uhlíkovými atomy a 2 zbytky vybrané ze skupiny sestávající z alkylových skupin a hydroxyalkylových skupin obsahujících od 1 do asi 3 uhlíkových atomů.

Semipolární neionické povrchově aktivní látky zahrnují aminoxidové povrchově aktivní látky mající obecný vzorec



kde R^3 je alkylová, hydroxyalkylová nebo alkylfenylová skupina, nebo jejich směs, obsahující od asi 8 do asi 22 uhlíkových atomů, R^4 je alkylenová nebo hydroxyalkylenová skupina obsahující od asi 2 do asi 3 uhlíkových atomů nebo jejich směs, x je od 0 do asi 3, a každý R^5 je alkylová nebo

28.04.99

hydroxyalkylová skupina obsahující od asi 1 do asi 3 uhlíkových atomů nebo polyethylenoxidová skupina obsahující od asi 1 do asi 3 ethylenoxidových skupin. R⁵ skupiny mohou být spojeny navzájem např. přes kyslíkový nebo dusíkový atom a vytvářet kruhovou strukturu.

Tyto aminoxidové povrchově aktivní sloučeniny zahrnují obzvláště C₁₀-C₁₈ alkyl dimethyl aminoxidy a C₈-C₁₂ alkoxyethyl dihydroxyethyl aminoxidy.

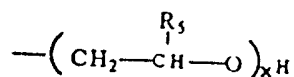
Pokud se zahrnou do čistících prostředků podle vynálezu, tvoří semipolární neionické povrchově aktivní látky typicky od 0,2 % do asi 15 %, s výhodou od asi 1 % do asi 10 % jejich hmotnosti.

Čistící prostředky podle vynálezu mohou dále obsahovat doprovodnou povrchově aktivní látku, vybranou ze skupiny sestávající z primárních nebo terciárních aminů.

Primární aminy vhodné pro použití zde zahrnují aminy podle obecného vzorce R₁NH₂, kde R₁ je C₆-C₁₂ s výhodou C₆-C₁₀ alkylový řetězec nebo R₄X(CH₂)_n, X je -O-, -C(O)NH- nebo -NH-, R₄ je C₆-C₁₂ alkylový řetězec, n je mezi 1 až 5, s výhodou 3. R₁ alkylový řetězec může být přímý nebo větvený a může být přerušen až 12, s výhodou méně než 5, ethylenoxidovými skupinami.

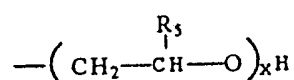
Výhodné aminy podle obecného vzorce uvedeného zde shora jsou n-alkylaminy. Aminy vhodné pro použití zde mohou být vybrány z 1-hexylaminu, 1-oktylaminu, 1-decylaminu a laurylaminu. Jiné výhodné primární aminy zahrnují C₈-C₁₀ oxypropylamin, oktyloxypropylamin, 2-ethylhexyloxypropylamin, laurylamidopropylamin a amidopropylamin.

Vhodné terciární aminy pro použití zde zahrnují terciární aminy mající obecný vzorec R₁R₂R₃N, kde R₁ a R₂ jsou C₁-C₈ alkylové řetězce nebo



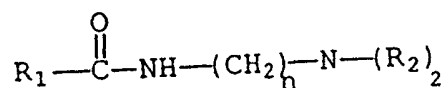
R_3 je buď C_6-C_{12} s výhodou C_6-C_{10} alkylový řetězec nebo R_3 je $R_4X(CH_2)_n$, X je $-O-$, $-C(O)NH-$ nebo $-NH-$, R_4 je C_4-C_{12} , n je mezi 1 až 5, s výhodou 2 - 3. R_5 je H nebo C_1-C_2 alkyl a x je mezi 1 až 6. R_3 a R_4 mohou být lineární nebo větvené, R_3 alkylové řetězce mohou být přerušeny až 12, s výhodou méně než 5, ethylenoxidovými skupinami.

Výhodné terciární aminy jsou $R_1R_2R_3N$, kde R_1 je C_6-C_{12} alkylový řetězec, R_2 a R_3 jsou C_1-C_3 alkyly nebo



kde R_5 je H nebo CH_3 a $x = 1-2$.

Rovněž výhodné jsou amidoaminy obecného vzorce



přičemž R_1 je C_6-C_{12} alkyl, n je 2 - 4, s výhodou 3, R_1 a R_2 jsou C_1-C_4 .

Nejvýhodnější aminy podle vynálezu zahrnují 1-oktylamin, 1-hexylamin, 1-decylamin, 1-dodecylamin, C8-C10oxypropylamin, N-kokosový 1,3-diaminopropan, kokosový alkyl dimethylamin, lauryldimethylamin, lauryl bis(hydroxyethyl)amin, kokosový alkyl bis(hydroxyethyl)amin, laurylamin propoxylovaný 2 moly, oktyl laurylamin propoxylovaný 2 moly, laurylamidopropyl-dimethylamin, C8-C10 amidopropyl-dimethylamin, C10 amidopropylmethylamin. Nejvýhodnějšími aminy pro použití v prostředcích podle vynálezu jsou 1-hexylamin, 1-oktylamin, 1-decylamin a 1-dodecylamin. Obzvláště žádoucí jsou n-dodecyldimethylamin, a bishydroxyethyl kokosový alkylamin a oleylamin 7 krát ethoxylátovaný, laurylamidopropylamin a kokosový alkyl amidopropylamin.

28.04.99

Péče o barvy

Zařadit lze rovněž technologie přinášející určitý typ prospěšnosti v péči o barvy. Příklady těchto technologií jsou metalokatalyzátory pro udržování barev. Takovéto metalokatalyzátory jsou popsány v současně podávané evropské patentové přihlášce č. 92870181.2.

Stavební systém

Prostředky podle vynálezu mohou dále obsahovat stavební systém. Pro použití je vhodný kterýkoli konvenční stavební systém včetně aluminosilikátových materiálů, silikátů, polykarboxylátů, kyseliny alkyl- nebo alkenyl- jantarové a alkyl- nebo alkenyl- mastných kyselin, materiálů jako jsou ethylendiamin tetraacetát, diethylen triamin, pentamethylenacetát, srážedel kovových iontů, jako jsou aminopolyfosfonáty, obzvláště kyselina ethylendiamin tetramethylen fosfonová a kyselina diethylen triamin pentamethylen fosfonová. Lze použít rovněž fosfátové stavební systémy.

Vhodnými stavebními složkami mohou být anorganické iontoměničové materiály, běžně anorganické hydratované aluminosilikátové materiály, konkrétněji hydratovaný syntetický zeolit, jako je zeolit A, X, B, HS nebo MAP.

Jiným vhodným anorganickým stavebním materiálem je vrstvená křemelina, např. SKS-6 (Hoechst). SKS-6 je krystalická vrstvená křemelina sestávající z křemičitanu sodného ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$).

Vhodné polykarboxyláty obsahující jednu karboxylovou skupinu zahrnují kyselinu mléčnou, kyselinu glykolovou a jejich etherové deriváty, jak je popsáno v belgických

28.04.99

patentech č. 831 368, 821 369 a 821 370. Polykarboxyláty obsahující dvě karboxylové skupiny zahrnují ve vodě rozpustné soli kyseliny jantarové, malonové, (ethylendioxy) dioctové, jablečné, diglykolové, vinné a fumarové, jakož i etherové karboxyláty popsané v německých Offenlegenschrift 2 446 686 a 2 446 687, a U.S. patentu č. 3 935 257, a sulfinylkarboxyláty popsané v belgickém patentu č. 840 623. Polykarboxyláty obsahující tři karboxylové skupiny zahrnují obzvláště ve vodě rozpustné citráty, akonitáty a citrakonáty, jakož i deriváty jantaranů, jako jsou karboxymetyloxysukcináty popsané v britském patentu č. 1 379 241, laktoxysukcináty popsané v nizozemské přihlášce 7205873, a oxypolykarboxylátové materiály, jako jsou 2-oxa-1,1,3-propan trikarboxyláty popsané v britském patentu č. 1 387 447.

Polykarboxyláty obsahující čtyři karboxylové skupiny zahrnují oxydisukcináty zveřejněné v britském patentu č. 1 261 829, 1,1,2,2-ethan tetrakarboxyláty, 1,1,3,3-propan tetrakarboxyláty a 1,1,2,3-propan tetrakarboxyláty. Polykarboxyláty obsahující sulfo- substituenty zahrnující sulfosukcinátové deriváty zveřejněné v britských patentech č. 1 398 421 a 1 398 422, a v U.S. patentu č. 3 936 448, a sulfonované pyrolyzované citráty popsané v britském patentu č. 1 082 179, zatímco polykarboxyláty obsahující fosfonové substituenty jsou zveřejněny v britském patentu č. 1 439 000.

Alicyklické a heterocyklické polykarboxyláty zahrnují cyklopentan-cis,cis,cis-tetrakarboxyláty, cyklopentadien pentakarboxyláty, 2,5-tetrahydrofuran-cis,cis,cis-tetrakarboxyláty, 2,5-tetrahydrofuran-cis-dikarboxyláty, 2,2,5,5-tetrahydrofuran-tetrakarboxyláty, 1,2,3,4,5,6-hexan-hexakarboxyláty a karboxymethyl deriváty polyhydroxylových alkoholů jako jsou sorbitol, manitol a xylitol. Aromatické polykarboxyláty zahrnují deriváty kyseliny melitové,

pyromelitové a ftalové, zveřejněné v britském patentu č. 1 425 343.

Ze shora uvedených polykarboxylátů jsou výhodné hydroxykarboxyláty obsahující až do tří karboxylových skupin na molekulu, konkrétněji citráty.

Výhodné stavební systémy pro použití v prostředcích podle vynálezu zahrnují směs ve vodě nerozpustného stavebního aluminosilikátu, jako je Zeolit A nebo vrstvená křemelina (SKS-6), a ve vodě rozpustného karboxylátového chelatačního činidla, jako je kyselina citronová. Výhodné stavební systémy pro kapalně detergenční prostředky podle vynálezu jsou mýdla a polykarboxyláty.

Chelatačním činidlem vhodným pro zahrnutí do detergenčních prostředků podle vynálezu je kyselina ethylendiamin-N,N'-dijantarová (EDDS) nebo její soli s alkalickými kovy, kovy alkalických zemin, amoniem, nebo substituovaným amoniem, nebo jejich směsi. Výhodnými EDDS sloučeninami jsou forma volné kyseliny a její sodné nebo hořečnaté soli. Příklady takovýchto výhodných solí EDDS zahrnují Na_2EDDS a Na_4EDDS . Příklady takovýchto výhodných hořečnatých solí EDDS zahrnují MgEDDS a Mg_2EDDS . Hořečnaté soli jsou nejvýhodnější pro zahrnutí do prostředků podle vynálezu.

Výhodné stavební systémy zahrnují směs ve vodě nerozpustného stavebního aluminosilikátu, jako je Zeolit A nebo vrstvená křemelina (SKS-6), a ve vodě rozpustného karboxylátového chelatačního činidla, jako je kyselina citronová. Výhodné stavební systémy pro kapalně detergenční prostředky podle vynálezu jsou mýdla a polykarboxyláty.

Jiné stavební materiály, jež mohou být součástí stavebního systému pro použití v granulárních prostředcích, zahrnují anorganické materiály, jako jsou uhličitany a hydrogen-

uhličitany alkalických kovů, silikáty, a organické materiály, jako jsou organické fosfonáty, aminopolyalkylen fosfonáty a amino polykarboxyláty.

Jinými vhodnými ve vodě rozpustnými organickými solemi jsou homo- a kopolymerní kyseliny a jejich soli, v nichž polykarboxylová kyselina obsahuje přinejmenším dva karboxylové radikály oddělené od sebe ne více než dvěma uhlíkovými atomy.

Polymery tohoto typu jsou zveřejněny v GB-A-1 596 756. Příklady takovýchto solí jsou polyakryláty o molekulové hmotnosti 2 000 - 5 000 a jejich kopolymery s maleinanhydridem, jako kopolymery mající molekulovou hmotnost od 20 000 do 70 000, obzvláště kolem 40 000.

Detergenční stavební soli jsou normálně zahrnuty v množstvích od 5 % do 80 % podle hmotnosti prostředku, s výhodou od 10 % do 70 %, a nejčastěji od 30 % do 60 % hmotnosti.

Činidla potlačující pění

Další případnou složkou je činidlo potlačující pění, jehož příklady jsou silikony a směsi křemelina-silikon. Silikony mohou být obecně představovány alkylovanými polysiloxanovými materiály, zatímco křemelina je normálně používána v jemně rozptýlených formách, jejichž příklady jsou křemelinové aerogely a xerogely a hydrofobní křemeliny různého typu. Tyto materiály mohou být jako částicový materiál, v němž je činidlo potlačující pění s výhodou uvolňovatelně zabudováno do nosiče, ve vodě rozpustného nebo dispergovatelného, v podstatě nepropustného pro detergent a nemajícího povrchově aktivní vlastnosti. Alternativně mohou být činidla potlačující pění rozpuštěna nebo dispergována

28.04.99

v kapalném nosiči a aplikována jako sprej na jednu nebo více jiných složek.

Výhodné silikonové činidlo kontrolující pění je zveřejněno v Bartollota et al., U.S. patent 3 933 672. Jinými obzvláště užitečnými činidly potlačujícími pění jsou samoemulgační silikonová činidla potlačující pění, popsané v německé patentové přihlášce DTOS 2 464 126, publikované 28. dubna 1977. Příkladem takovéto sloučeniny je DC-544, což je siloxan-glykolový kopolymer, komerčně dostupný od společnosti Dow Corning. Obzvláště výhodnými činidly kontrolujícími pění jsou systémy potlačování pění obsahující směs silikonových olejů a 2-alkyl-alkanolů. Vhodným 2-alkyl-alkanolem je 2-butyl-oktanol, jenž je komerčně dostupný pod obchodním názvem Isofol 12 R.

Takovéto systémy potlačování pění jsou popsány ve společně podávané evropské patentové přihlášce č. 92870174.7, podané 10. listopadu 1992.

Obzvláště výhodná činidla kontrolující pění jsou popsána ve společně podávané evropské patentové přihlášce č. 92201469.8. Řečené prostředky mohou obsahovat směs silikon/křemelina v kombinaci s kouřovou neporézní křemelinou jako je Aerosil^R.

Činidla potlačující pění popsaná shora se normálně používají v hladinách od 0,001 % do 2 % hmotnosti prostředku, s výhodou od 0,01 do 1 % hmotnosti.

Jiné

V čistících prostředcích mohou být používány další složky, jako jsou činidla suspendující znečištění, činidla uvolňující znečištění, optické zjasňovače, abrasiva, baktericidní

28.04.99

činidla, inhibitory zmatňování, barvící činidla, nebo enkapsulované nebo neenkapsulované parfémy.

Obzvláště vhodnými enkapsulovacími materiály jsou kapsle, jež sestávají z matrice polysacharidových a polyhydroxylových sloučenin, jak je popsáno v GB 1 464 616.

Jiné ve vodě rozpustné enkapsulační materiály zahrnují dextrany odvozené z neželatinového škrobu, kyseliny-estery substituovaných dikarboxylových kyselin, jak je popsáno v US 3 455 838. Tyto kyselinové-esterové dextrany se s výhodou připravují z takových škrobů, jako z voskovité kukuřice, voskovitého prosa, ságy, tapioky a brambor. Vhodné příklady řečených enkapsulačních materiálů zahrnují N-Lok, vyráběný společností National Starch. Enkapsulační materiál N-Lok sestává z modifikovaného kukuřičného škrobu a glukosy. Škrob je modifikován přidáním monofunkčních substituovaných skupin, jako je anhydrid kyseliny oktenyljantarové.

Zde vhodná činidla podporující suspendování znečištění a bránící jeho novému usazení zahrnují celulosové deriváty jako jsou methylcelulosa, karboxymethylcelulosa a hydroxyethylcelulosa a homo- a kopolymery polykarboxylových kyselin a jejich soli. Polymery tohoto typu zahrnují polyakryláty a kopolymery maleinanhydridu a kyseliny akrylové, dříve zmiňované jako stavební sloučeniny, jakož i kopolymer maleinanhydridu s ethylenem, methylvinyletherem a methakrylovou kyselinou, přičemž maleinanhydrid zakládá přinejmenším 20 molárních procent kopolymeru. Tyto materiály se normálně používají v hladinách od 0,5 % do 10 % hmotnosti, výhodněji od 0,75 % do 8 %, a nejvýhodněji od 1 % do 6 % hmotnosti prostředku.

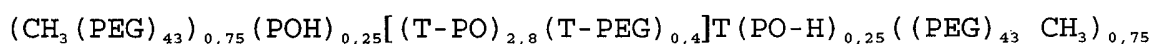
28.04.99

Výhodné optické zjasňovače mají anionický charakter a jejich příklady jsou 4,4'-bis-(2-diethanolamino-4-anilino-s-triazin-6-ylamino)stilben-2:2'-disulfonát, dvojsodná sůl, 4,4'-bis-(2-morfolino-4-anilino-s-triazin-6-ylamino)stilben-2:2'-disulfonát, dvojsodná sůl, 4,4'-bis-(2,4-dianilino-s-triazin-6-ylamino)stilben-2:2'-disulfonát, dvojsodná sůl, 4',4''-bis-(2,4-dianilino-s-triazin-6-ylamino)stilben-2-sulfonát, monosodná sůl, 4,4'-bis-[2-anilino-4-(N-methyl-N-2-hydroxyethylamino)-s-triazin-6-ylamino]stilben-2:2'-disulfonát, dvojsodná sůl, 4,4'-bis-(4-fenyl-2,1,3-triazol-2-yl)stilben-2:2'-disulfonát, dvojsodná sůl, 4,4'-bis-(2-anilino-4-(1-methyl-2-hydroxyethylamino)-s-triazin-6-ylamino)stilben-2:2'-disulfonát, dvojsodná sůl, 2(stilbyl-4''-(nafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-2''-sulfonát, sodná sůl, a 4,4'-bis(2-sulfostyryl)bifenyl. Vysoce výhodné zjasňovače jsou konkrétní zjasňovače ze současně podávané evropské patentové přihlášky č. 95201943.8.

Jinými užitečnými polymerními materiály jsou polyethylenglykoly, obzvláště s molekulovou hmotností 1 000 - 10 000, konkrétněji 2 000 - 8 000, nejvýhodněji kolem 4 000. Ty se používají v hladinách od 0,20 % do 5 %, výhodněji 0,25 % až 2,5 % hmotnosti. Tyto polymery a dříve zmíněné homo- a kopolymerní polykarboxylátové soli jsou významné pro zlepšené zachování bělosti, ukládání popele tkanin, a čistící účinnost na znečištění hlínou a bílkovinné a oxidovatelné znečištění v přítomnosti nečistot přechodných kovů.

Činidly uvolňujícími znečištění, užitečnými v prostředcích podle vynálezu, jsou konvenčně kopolymery nebo terpolymery kyseliny tereftalové s ethylenglykolovými nebo propylen-glykolovými jednotkami v různých provedeních. Příklady

takovýchto polymerů jsou zveřejněny ve společně připsaných U.S. patentech č. 4116885 a 4711730 a v evropské publikované patentové přihlášce č. 0 272 033. Obzvláště výhodný polymer podle EP-A-0 272 033 má obecný vzorec



kde PEG je $-(\text{OC}_2\text{H}_4)\text{O}-$, PO je $(\text{OC}_3\text{H}_6\text{O})$ a T je $(\text{pOC}_6\text{H}_4\text{CO})$.

Rovněž velice užitečné jsou modifikované polyestery, jako náhodné kopolymery dimethyltereftalátu, dimethylsulfoisofthalátu, ethylenglykolu a 1-2 propandiolu, přičemž koncové skupiny sestávají primárně ze sulfobenzoátu a sekundárně z monoesterů ethylenglykolu nebo propandiolu. Cílem je získat polymer „zakrytý“ na obou koncích sulfobenzoovými skupinami, „primárně“, v tomto kontextu většina řečených polymerů bude mít koncové sulfobenzoátové skupiny. Některé kopolymery však budou méně než plně koncově „zakryté“, a proto jejich koncové skupiny mohou sestávat z monoesterů ethylenglykolu nebo propan 1-2 diolu, a tedy „sekundárně“ sestávat z nich.

Zde vybrané polyestery obsahují asi 46 % hmotnosti kyseliny dimethyltereftalové, asi 16 % hmotnosti propan-1,2-diolu, asi 10 % hmotnosti ethylenglykolu, asi 13 % hmotnosti kyseliny dimethylsulfobenzoové a asi 15 % hmotnosti kyseliny sulfoisofthalové, a mají molekulovou hmotnost asi 3 000. Tyto polyestery a způsob jejich přípravy jsou posány v EPA 311 342.

V oboru je dobře známo, že volný chlor z vodovodní vody rychle inaktivuje enzymy obsažené v detergenčních prostředcích. Proto použití vychytávačů chloru, jako perboritanů, síranu amonného, siřičitanu sodného nebo polyethyleniminu v hladině nad 0,1 % celkové hmotnosti

28.04.99

prostředku, bude poskytovat zlepšenou stabilitu pektického enzymu v průběhu praní/čištění. Prostředky obsahující vychytávač chloru jsou popsány v evropské patentové přihlášce 92870018.6, podané 31. ledna 1992.

Alkoxylované polykarboxyláty, jako jsou ty, co se připravují z polyakrylátů, jsou zde užitečné k poskytnutí další účinnosti při odstraňování mastnot. Takovéto materiály jsou popsány ve WO 91/08281 a PCT 90/018815 na str. 4 a dále, zahrnuto zde odkazem. Chemicky tyto materiály zahrnují polyakryláty mající jeden ethoxylový boční řetězec na každých 7 - 8 akrylátových jednotek. Boční řetězce mají vzorec $-(CH_2CH_2O)_m(CH_2)_nCH_3-$, kdem je 2 - 3 a n je 6 - 12. Boční řetězce jsou esterově vázány k polyakrylátové „kostře“ za poskytnutí polymerní struktury typu „hřebene“. Molekulová hmotnost může kolísat v rozmezí asi 2 000 až asi 50 000. Takovéto alkoxylované polykarboxyláty mohou zahrnovat od asi 0,05 % do asi 10 % hmotnosti prostředku.

Změkčovací činidla

Do pracích detergentních prostředků podle vynálezu mohou být zahrnuta činidla změkčující tkaniny. Tato činidla mohou být anorganického nebo organického typu. Příkladem anorganického typu jsou smektitové hlinky zveřejněné v GB-A-1 400 898 a v USP 5 019 292. Organická tkaniny změkčující činidla zahrnují ve vodě nerozpustné terciární aminy, jak jsou zveřejněny v GB-A1 514 276 a EP-B-0 011 340, a jejich kombinace s mono C12-C14 kvartérními amoniovými solemi, zveřejněné v EP-B-0 026 527 a EP-B-0 026 528, a amidy se dvěma dlouhými řetězci, jak je zveřejněno v EP-B-0 242 919.

Hladiny smektitové hlínky jsou normálně v rozsahu od 2 % do 20 %, s výhodou od 5 % do 15 % hmotnosti, přičemž tento materiál se přidává jako suchá smíchaná složka ke zbytku prostředku. Organická tkaniny změkčující činidla, jako jsou ve vodě nerozpustné terciární aminy nebo amidy se dvěma dlouhými řetězci jsou zahrnuta v hladinách od 0,5 % do 15 % hmotnosti, normálně od 1 % do 3 % hmotnosti, zatímco polyethylenoxidové materiály o vysoké molekulové hmotnosti a ve vodě rozpustné kationické materiály se přidávají v hladinách od 0,1 % do 2 %, normálně od 0,15 % do 1,5 % hmotnosti. Tyto materiály se normálně přidávají do sprejově sušené části prostředků, i když v některých případech může být vhodnější přidávat je ve formě suchého smíchaného částicového materiálu, nebo sprejovat je jako roztavenou kapalinu na jiné tuhé složky prostředku.

Způsoby čištění/praní

Prostředky podle vynálezu lze používat v podstatě v jakémkoli mycím nebo čistícím způsobu, včetně namáčecích způsobů, způsobů předchozího působení a způsobů, kde se pro máchací/oplachovací krok přidávají oddělené prostředky, jež mu napomáhají.

Zde popsany způsob zahrnuje uvedení tkaniny do kontaktu s pracím roztokem v obvyklém postupu, jenž je popsán níže.

Způsob podle vynálezu se snadno provádí v průběhu čistícího procesu. Čistící postup se s výhodou provádí při 5°C až 95°C, obzvláště mezi 10°C a 60°C. Hodnota pH působícího roztoku je s výhodou mezi 7 až 11.

Výhodný strojový způsob mytí nádobí zahrnuje působení vodné kapaliny, jež má v sobě rozpuštěno nebo dispergováno

28.04.99

účinné množství strojového mycího nebo oplachovacího prostředku, na znečištěné předměty. Konvenční účinné množství strojového mycího prostředku na nádobí znamená od 8 - 60 g produktu rozpuštěného nebo dispergovaného v mycím objemu od 3 - 10 litrů.

Při ručním způsobu mytí nádobí se znečištěné nádobí uvede do kontaktu s účinným množstvím prostředku k mytí nádobí, typicky od 0,5 - 20 g (na 25 kusů). Výhodný ruční způsob mytí nádobí zahrnuje aplikaci koncentrovaného roztoku na povrchy nádobí nebo namočení do velkého objemu zředěného roztoku detergenčního prostředku.

Následující příklady jsou zamýšleny k poskytnutí příkladů prostředků podle vynálezu, ale neznamenají nutně omezení vynálezu nebo jiné definování jeho rozsahu.

Příklady provedení vynálezu

U detergenčních prostředků se hladiny enzymů vyjadřují hmotností čistého enzymu v celém prostředku, pokud se neuvádí jinak, a pro detergenční složky se vyjadřují podle celkové hmotnosti prostředku. Zkrácené identifikace složek zde mají následující významy:

LAS : lineární C_{12} alkyl benzensulfonát sodný

TAS : sodná sůl alkylsulfátu lojového alkylu

CXYAS : sodná sůl $C_{1X}-C_{1Y}$ alkylsulfátu

25EY : $C_{12}-C_{15}$ převážně lineární primární alkohol
kondenzovaný s průměrně Y moly ethylenoxidu

28.04.99

- CX YEZ : $C_{1X}-C_{1Y}$ převážně lineární primární alkohol
kondenzovaný s průměrně Z moly ethylenoxidu
- XY EZS : $C_{1X}-C_{1Y}$ alkylsulfát sodný kondenzovaný
s průměrně Z moly ethylenoxidu na mol
- QAS : $R_2 \cdot N^+(CH_3)_2(C_2H_4OH)$ s $R_2 = C_{12}-C_{14}$
- Mýdlo : sodná sůl karboxylátu lineárního alkylního
odvozená z 80/20 směsi lojových a kokosových
olejů
- Neionický : $C_{13}-C_{15}$ směsně ethoxylovaný/propoxylovaný
mastný alkohol s průměrným stupněm ethoxylace
3,8 a průměrným stupněm propoxylace 4,5,
prodáváný pod obchodní značkou Plurafac LF404
společnost BASF GmbH
- CFAA : $C_{12}-C_{14}$ alkyl N-methyl glukamid
- TFAA : $C_{16}-C_{18}$ alkyl N-methyl glukamid
- TPKFA : C12-C14 mastné kyseliny celkového řezu
- DEQA : Di-(talg-oxy-ethyldimethyl amonium chlorid
- SDASA : 1:2 poměr stearyldimethyl aminu k třikrát
lisované kyselině stearové

28.04.99

- Neodol 45-13 : ethoxylát C14-C15 lineárního primárního alkoholu, prodáváný Shell Chemical Co.
- Silikát : amorfni silikát sodný ($\text{SiO}_2:\text{NaO}_2$ poměr = 2,0)
- NaSKS-6 : krystalický vrstvený silikát vzorce $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
- Uhličitan : bezvodý uhličitan sodný s velikostí částic mezi 200 μm a 900 μm
- Bikarbonát : bezvodý hydrogenuhličitan sodný s velikostí částic mezi 400 μm a 1200 μm
- STPP : bezvodý tripolyfosfát sodný
- MA/AA : kopolymer 1:4 kyselin maleinové a akrylové, průměrná molekulová hmotnost kolem 80 000
- PA30 : kyselina polyakrylová o průměrné molekulové hmotnosti přibližně 8 000
- Terpolymer : terpolyer o průměrné molekulové hmotnosti přibližně 7 000, sestávající z monomérních jednotek kyselin akrylové, maleinové a ethylakrylové v hmotnostním poměru 60:20:20
- 480N : náhodný kopolymer 3:7 kyselin akrylové/methakrylové, průměrná molekulová hmotnost kolem 3 500

28.04.99

- Polyakrylát : polyakrylátový homopolymer s průměrnou
molekulovou hmotností 8 000, prodáváný pod
obchodní známkou PA 30 společností BASF GmbH
- Zeolit A : hydratovaný aluminosilikát sodný vzorce
 $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$, mající primární velikost
částic v rozmezí od 0,1 do 10 mikrometrů
- Citrát : citronan trojsodný, dihydrát, o aktivitě 86 %,
s distribucí částic mezi 425 μm a 850 μm
- Citronová kys. : bezvodá kyselina citronová
- PB1 : bezvodý perboritan sodný, monohydrát, bělící
čínidlo empirického vzorce $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$
- PB4 : bezvodý perboritan sodný, tetrahydrát
- Peruhličitan : bezvodý peruhličitan sodný, bělící
čínidlo empirického vzorce $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$
- TEAD : tetraacetyl ethylendiamin
- NOBS : nonanoylbenzen sulfoná ve formě sodné soli
- Fotoaktivované : sulfonovaný ftalocyanin zinečnatý uzavřený
bělidlo do kapslí rozpustného dextranového polymeru
- PAAC : kobaltitá sůl petaaminacetátu

28.04.99

- Parafin : parafinový olej prodáváný pod názvem Winog 70 společností Wintershall
- BzP : benzoylperoxid
- Pektinlyasa : pektinlyasa dostupná od společnosti Sigm pod obchodními názvy P7052, P2804 a P2679
- Proteasa : proteolytický enzym prodáváný Novo Nordisk A/S pod obchodními názvy Savinase, Alcalase, Durazym, nebo společností Gist-Brocades jako Maxacal, Maxapem, a proteasy popsané v patentech W091/06637 nebo W095/10591 nebo EP 251 446
- Amylasa : amylolytický enzym prodáváný pod obchodním názvem Purafact Ox Am^R, popsáný ve W094/18314, prodáváný Genencor, produkty Termamyl®, Fungamyl® a Duramyl®, dostupné od Novo Nordisk A/S a enzymy popsané ve W095/26397
- Lipasa : lipolytický enzym prodáváný pod obchodními názvy Lipolase, Lipolase Ultra, společností Novo Nordisk A/S
- Celulasa : celulolytický enzym prodáváný pod obchodními názvy Carezyme, Celluzyme a Endolase společností Novo Nordisk A/S
- CMC : sodná sůl karboxymethylcelulosy

28.04.99

HEDP	: kyselina 1,1-hydroxyethan difosfonová
DETPMP	: diethylentriamin penta (kyselina mehylen-fosfonová), nabízená Monsanto pod obchodním názvem Dequest 2060
PVNO	: poly(4-vinylpyridin)-N-oxid
PVPI	: poly(4-vinylpyridin)-N-oxidový kopolymer s vinyl-imidazolem a vinyl-pyrrolidinem
Zjasňovač 1	: dvojsodná sůl 4,4'-bis(2-sulfostyryl) bifenyly
Zjasňovač 2	: 4,4'-bis-(4-anilino-6-morfolino-1.3.5-triazin-2-yl)stilben-2:2'-disulfonát, dvojsodná sůl,
Silikonové protipěnidlo	: polydimethylsiloxanové činidlo kontrolující pění se siloxan-oxyalkylenovým kopolymerem jako dispergačním činidlem, s poměrem řečených dvou činidel 10:1 až 100:1
Granulární protipěnidlo	: 12 % silikon/křemelina, 18 % stearyl alkohol, 70 % škrobu v granulární formě
SRP 1	: sulfobenzoylové koncově pokryté estery s oxyethylen-oxy- a tereftaloylovou kostrou
SRP2	: diethoxylovaný poly(1,2-propylen-tereftalátový) polymer o krátkých blocích

28.04.99

Síran : bezvodý síran sodný

HMWPEO : polyethylenoxid o vysoké molekulové hmotnosti

PEG : polyethylenglykol

BTA : benzotriazol

Vizmut nitrát : dusičnatá vizmutitá sůl

NaDCC : dichlorisokyanurát sodný

Parfém : technologie dodávání vonných látek
v nerozpustné formě, používající zeolit 13x,
parfém a aglomerační vazač dextrosu/glycerin

KOH : 100 % aktivní roztok hydroxidu draselného

pH : měřeno jako 1 % roztok v destilované vodě
při 20°C

28.04.99

Příklad 1

Podle vynálezu byly připraveny následující prací
detergenční prostředky

	I	II	III	IV	V	VI
LAS	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
C25E3	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4
QAS	-	0,8	0,8	-	0,8	0,8
Zeolit A	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
Uhličitan	13,0	13,0	13,0	27,0	27,0	27,0
Silikát	1,4	1,4	1,4	3,0	3,0	3,0
Síran	26,1	26,1	26,1	26,1	26,1	26,1
PB4	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
TAED	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
DETPMP	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
HEDP	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Pektinlyasa	0,005	0,01	0,05	0,01	0,02	0,08
Proteasa	0,0026	0,0026	0,0026	0,0026	0,0026	0,0026
Amylase	0,0009	0,0009	0,0009	0,0009	0,0009	0,0009
MA/AA	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
CMC	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Fotoaktivované bělidlo (ppm)	15	15	15	15	15	15
Zjasňovač 1	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
Parfém	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Silikonové protipěnídlo	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Různé/minoritní	Do 100 %					
Hustota v g/l	850	850	850	850	850	850

28.04.99

Příklad 2

Podle vynálezu byly připraveny následující granulární prací detergenční prostředky o hustotě 750 g/l:

	I	II	III
LAS	5,25	5,61	4,75
TAS	1,25	1,86	1,57
C45AS	-	2,24	3,89
C25AE3S	-	0,76	1,18
C45E7	3,25	-	5,0
C25E3	-	5,5	-
QAS	0,8	2,0	2,0
STPP	19,7	-	-
Zeolit A	-	19,5	19,5
NaSKS-6/Citronová kys. (79:21)	-	10,6	10,6
Uhličitan	6,1	21,4	21,4
Bikarbonát	-	2,0	2,0
Silikát	6,8	-	-
Síran sodný	39,8	-	14,3
PB4	5,0	12,7	-
TAED	0,5	3,1	-
DETPMP	0,25	0,2	0,2
HEDP	-	0,3	0,3
Pektinlyasa	0,001	0,02	0,005
Proteasa	0,0026	0,085	0,043
Lipasa	0,003	0,003	0,003
Celulasa	0,0006	0,0006	0,0006
Amylase	0,0009	0,0009	0,0009
MA/AA	0,8	1,6	1,6
CMC	0,2	0,4	0,4

28.04.99

Fotoaktivované bělidlo (ppm)	15 ppm	27 ppm	27 ppm
Zjasňovač 1	0,08	0,19	0,19
Zjasňovač 2	-	0,04	0,04
Parfém	0,3	0,3	0,3
Silikonové protipěnidlo	0,5	2,4	2,4
Minoritní/různé do 100 %			

Příklad 3

Podle vynálezu byly připraveny následující detergenční prostředky, přičemž I je detergenční prostředek obsahující fosfor, II je detergenční prostředek obsahující Zeolit a III je kompaktní detergenční prostředek:

	I	II	III
Foukaný prášek			
STPP	24,0	-	24,0
Zeolit A	-	24,0	-
C45AS	9,0	6,0	13,0
MA/AA	2,0	4,0	2,0
LAS	6,0	8,0	11,0
TAS	2,0	-	-
Silikát	7,0	3,0	3,0
CMC	1,0	1,0	0,5
Zjasňovač 1	0,2	0,2	0,2
Mýdlo	1,0	1,0	1,0
DETPMP	0,4	0,4	0,2

28.04.99

Nanášené sprejem

C45E7	2,5	2,5	2,0
C25E3	2,5	2,5	2,0
Silikonové protipěnidlo	0,3	0,3	0,3
Parfém	0,3	0,3	0,3

Suché přísady

Uhličitan	6,0	13,0	15,0
PB4	18,0	18,0	10,0
PB1	4,0	4,0	-
TAED	3,0	3,0	1,0
Fotoaktiv. bělidlo	0,02	0,02	0,02
Pektinlyasa	0,05	0,05	0,01
Proteasa	0,01	0,01	0,01
Lipasa	0,009	0,009	0,009
Amylase	0,002	0,003	0,001
Síran sodný	3,0	3,0	3,0

Doplňení (vlhkost a různé) na 100.0

Hustota (g/l)	630	670	670
---------------	-----	-----	-----

28.04.99

Příklad 4

Podle vynálezu byly připraveny detergenční prostředky neobsahující bělicí činidlo, obzvláště pro použití při praní barevných oděvů:

	I	II	III
Foukaný prášek			
Zeolit A	15,0	15,0	-
Síran sodný	0,0	5,0	-
LAS	3,0	3,0	-
DETPMP	0,4	0,5	-
CMC	0,4	0,4	-
MA/AA	4,0	4,0	-
Aglomeráty			
C45AS	-	-	11,0
LAS	6,0	5,0	-
TAS	3,0	2,0	-
Silikát	4,0	4,0	-
Zeolit A	10,0	15,0	13,0
CMC	-	-	0,5
MA/AA	-	-	2,0
Uhličitan	9,0	7,0	7,0
Nanášené sprejem			
Parfém	0,3	0,3	0,5
C45E7	4,0	4,0	4,0
C25E3	2,0	2,0	2,0
Suché přísady			
MA/AA	-	-	3,0
NaSKS-6	-	-	12,0
Citrát	10,0	-	8,0

28.04.99

Bikarbonát	7,0	3,0	5,0
Uhličitan	8,0	5,0	7,0
PVPVI/PVNO	0,5	0,5	0,5
Pektinlyasa	0,05	0,005	0,02
Proteasa	0,026	0,026	0,026
Lipasa	0,009	0,009	0,009
Amylasa	0,005	0,005	0,005
Celulasa	0,006	0,006	0,006
Silikonové protipěnidlo	5,0	5,0	5,0
Suché přísady			
Síran sodný	0,0	9,0	0,0
Doplnění (vlhkost a různé)	100	100	100
Hustota (g/l)	700	700	700

28.04.99

Příklad 5

Podle vynálezu byly připraveny následující detergenční prostředky:

	I	II	III	IV
LAS	20,0	14,0	24,0	22,0
QAS	0,7	1,0	-	0,7
TFAA	-	1,0	-	-
C25E5/C25E7	-	1,0	-	-
C45E3S	-	2,5	-	-
STPP	30,0	18,0	30,0	22,0
Silikát	9,0	5,0	10,0	8,0
Uhličitan	13,0	7,5	-	5,0
Bikarbonát	-	7,5	-	-
DETPMP	0,7	1,0	-	-
SRP 1	0,3	0,2	-	0,1
MA/AA	2,0	1,5	2,0	1,0
CMC	0,8	0,4	0,4	0,2
Pektinlyasa	0,08	0,04	0,02	0,01
Proteasa	0,08	0,01	0,026	0,026
Amylase	0,007	0,004	-	0,002
Lipasa	0,004	0,002	0,004	0,002
Celulasa	0,0015	0,0005	-	-
Fotoaktiv. bělidlo (ppm)	70 ppm	45 ppm	-	10 ppm
Zjasňovač 1	0,2	0,2	0,08	0,2
PB1	6,0	2,0	-	-
NOBS	2,0	1,0	-	-
Doplnění (vlhkost a různé)	100	100	100	100

28.04.99

Příklad 6

Podle vynálezu byly připraveny následující detergenční prostředky:

	I	II	III	IV
Foukaný prášek				
Zeolit A	30,0	22,0	6,0	6,7
NaSKS-6	-	-	-	3,3
Polykarboxylát	-	-	-	7,1
Síran sodný	19,0	5,0	7,0	-
MA/AA	3,0	3,0	6,0	-
LAS	14,0	12,0	22,0	21,5
C45AS	8,0	7,0	7,0	5,5
Kationické	-	-	-	1,0
Silikát	-	1,0	5,0	11,4
Mýdlo	-	-	2,0	-
Zjasňovač 1	0,2	0,2	0,2	-
Uhličitan	9,0	16,0	20,0	10,0
DETPMP	-	0,4	0,4	-
Nanášená sprejem				
C45E7	1,0	1,0	1,0	3,2
Suché přísady				
PVPVI/PVNO	0,5	0,5	0,5	-
Pektinlyasa	0,005	0,01	0,005	0,01
Proteasa	0,05	0,01	0,005	0,01
Lipasa	0,009	0,009	0,009	0,009
Amylase	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008
Celulasa	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
NOBS	-	6,1	4,5	3,2
PBI	1,0	5,0	6,0	3,9
Síran sodný	-	6,0	-	K DOPL.
Doplnění	100	100	100	

28.04.99

Příklad 7

Podle vynálezu byly připraveny následující detergenční prostředky o vysoké hustotě a obsahující bělicí činidlo:

	I	II	III
Foukaný prášek			
Zeolit A	15,0	15,0	15,0
Síran sodný	0,0	5,0	0,0
LAS	3,0	3,0	3,0
QAS	-	1,5	1,5
DETPMP	0,4	0,4	0,4
CMC	0,4	0,4	0,4
MA/AA	4,0	2,0	2,0
Aglomeráty			
LAS	5,0	5,0	5,0
TAS	2,0	2,0	1,0
Silikát	3,0	3,0	4,0
Zeolit A	8,0	8,0	8,0
Uhličitan	8,0	8,0	4,0
Nanášené sprejem			
Parfém	0,3	0,3	0,3
C45E7	2,0	2,0	2,0
C25E3	2,0	-	-
Suché přísady			
Citrát	5,0	-	2,0
Bikarbonát	-	3,0	-
Uhličitan	8,0	15,0	10,0
TAED	0,5	2,0	5,0
PB1	14,0	7,0	10,0
Polyethylenoxid MH 5 000 000	-	-	0,2

28.04.99

Bentonitová hlinka	-	-	10,0
Pektinlyasa	0,005	0,01	0,08
Proteasa	0,01	0,01	0,01
Lipasa	0,009	0,009	0,009
Amylase	0,005	0,005	0,005
Celulasa	0,002	0,002	0,002
Silikonové protipěnidlo	5,0	5,0	5,0
Suché přísady			
Síran sodný	0,0	3,0	0,0
Doplnění (vlhkost a různé)	100	100	100
Hustota (g/l)	850	850	850

28.04.99

Příklad 8

Podle vynálezu byly připraveny následující detergenční prostředky o vysoké hustotě:

	I	II
Aglomeráty		
C45AS	11,0	14,0
Zeolit A	15,0	6,0
Uhličitan	4,0	8,0
MA/AA	4,0	2,0
CMC	0,5	0,5
DETPMP	0,4	0,4
Nanášené sprejem		
C25E5	5,0	5,0
Parfém	0,5	0,5
Suché přísady		
HEDP	0,5	0,3
SKS 6	13,0	10,0
Citrát	3,0	1,0
TAED	5,0	7,0
Peruhličitan	20,0	20,0
SRP 1	0,3	0,3
Pektinlyasa	0,02	0,005
Proteasa	0,04	0,04
Lipasa	0,009	0,009
Celulasa	0,004	0,004
Amylase	0,005	0,005
Silikonové protipěnidlo	5,0	5,0
Zjasňovač 1	0,2	0,2
Zjasňovač 2	0,2	-
Doplnění (vlhkost a různé)	100	100
Hustota (g/l)	850	850

28.04.99

Příklad 9

Podle vynálezu byly připraveny následující granulární detergenční prostředky

	I	II	III	IV	V
LAS	21,0	25,0	18,0	18,0	-
Kokos. C12-14 AS	-	-	-	-	21,9
AE3S	-	-	1,5	1,5	2,3
Decyl dimethyl hydroxyethyl NH ₄ Cl	-	0,4	0,7	0,7	0,8
Neionické	1,2	-	0,9	0,5	-
Kokos. C12-14 mast. Alkohol	-	-	-	-	1,0
STPP	44,0	25,0	22,5	22,5	22,5
Zeolit A	7,0	10,0	-	-	8,0
MA/AA	-	-	0,9	0,9	-
SRP1	0,3	0,15	0,2	0,1	0,2
CMC	0,3	2,0	0,75	0,4	1,0
Uhličitan	17,5	29,3	5,0	13,0	15,0
Silikát	2,0	-	7,6	7,9	-
Pektinlyasa	0,005	0,01	0,007	0,01	0,02
Proteasa	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007
Amylasa	-	0,004	0,004	0,004	0,004
Lipasa	0,003	0,003	0,003	-	-
Celulasa	-	0,001	0,001	0,001	0,001
NOBS	-	-	-	1,2	1,0
PB1	-	-	-	2,4	1,2
Kys. diethylen- diamin	-	-	-	0,7	1,0
pentaoctová Kys. diethylen-	-	-	0,6	-	-

28.04.99

triamin
pentamthyl
fosfonová
Mg sulfát

	-	-	0,8	-	-
Fotoaktivované	45 ppm	50 ppm	15 ppm	45 ppm	42 ppm
bělidlo (ppm)					

Zjasňovač 1	0,05	-	0,04	0,04	0,04
-------------	------	---	------	------	------

Zjasňovač 2	0,1	0,3	0,05	0,13	0,13
-------------	-----	-----	------	------	------

Voda a minoritní	Do	100 %
------------------	----	-------

28.04.99

Příklad 10

Podle vynálezu byly připraveny následující kapalně
detergenční prostředky

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
LAS	10,0	13,0	9,0	-	25,0	-	-	-
C25AS	4,0	1,0	2,0	10,0	-	13,0	18,0	15,0
C25E3S	1,0	-	-	3,0	-	2,0	2,0	4,0
C25E7	6,0	8,0	13,0	2,5	-	-	4,0	4,0
TFAA	-	-	-	4,5	-	6,0	8,0	8,0
QAS	-	-	-	-	3,0	1,0	-	-
TPKFA	2,0	-	13,0	2,0	-	15,0	7,0	7,0
Řepkové mastné kys.	-	-	-	5,0	-	-	4,0	4,0
Citronová	2,0	3,0	1,0	1,5	1,0	1,0	1,0	1,0
Dodecenyl/ tetradecenyl	12,0	10,0	-	-	15,0	-	-	-
jantarová								
Oleová kys.	4,0	2,0	1,0	-	1,0	-	-	-
Ethanol	4,0	4,0	7,0	2,0	7,0	2,0	3,0	2,0
1,2 propan- diol	4,0	4,0	2,0	7,0	6,0	8,0	10,0	13,0
Mono ethanolamin	-	-	-	5,0	-	-	9,0	9,0
Tri ethanolamin	-	-	8	-	-	-	-	-
NaOH }pH	8,0	8,0	7,6	7,7	8,0	7,5	8,0	8,2
Ethoxylov- aný tetra- ethylen pentamin	0,5	-	0,5	0,2	-	-	0,4	0,3
DETPMP	1,0	1,0	0,5	1,3	2,0	1,2	1,0	-
SRP 2	0,3	-	0,3	0,1	-	-	0,2	0,1
PVNO	-	-	-	-	-	-	-	0,10
Pektinlyasa	0,005	0,005	0,005	0,005	0,05	0,07	0,02	0,01

Proteasa	0,005	0,005	0,004	0,003	0,008	0,005	0,003	0,006
Lipasa	-	0,002	-	0,001	-	-	0,003	0,003
Amylase	0,002	0,002	0,005	0,004	0,002	0,008	0,005	0,005
Celulasa	-	-	-	,0001	-	-	,0002	,0001
K. boritá	0,1	0,2	-	2,0	1,0	1,5	2,5	2,5
Na mravenčan	-	-	1,0	-	-	-	-	-
Ca chlorid	-	0,01	-	0,01	-	-	-	-
Bentonitová hlínka	-	-	-	-	4,0	4,0	-	-
Suspenzní hlínka SD3	-	-	-	-	0,6	0,3	-	-
Doplnění vlhkost a různé	100	100	100	100	100	100	100	100

28.04.99

Příklad 11

Podle vynálezu byly připraveny následující granulární prostředky k čištění tkanin, jež poskytují schopnost „změkčovat prostřednictvím praní“ :

	I	II
45AS	-	10,0
LAS	7,6	-
68AS	1,3	-
45E7	4,0	-
25E3	-	5,0
Kokosový alkyl dimethyl hydroxy-ethyl amonium chlorid	1,4	1,0
Citrát	5,0	3,0
Na-SKS-6	-	11,0
Zeolit A	15,0	15,0
MA/AA	4,0	4,0
DETPMP	0,4	0,4
PB1	15,0	-
Peruhličitan	-	15,0
TAED	5,0	5,0
Smektitová hlínka	10,0	10,0
HMWPEO	-	0,1
Pektinlyasa	0,01	0,01
Proteasa	0,02	0,01
Lipasa	0,02	0,1
Celulasa	0,001	-
Amylasa	0,03	0,005
Silikát	3,0	5,0

28.04.99

Uhličitan	10,0	10,0
Granulární potlačovač pění	1,0	4,0
CMC	0,2	0,1
Voda/minoritní složky	do 100 %	

Příklad 12

V souladu s vynálezem byl připraven následující prostředek, přidávaný k máchání pro změkčování tkanin:

Aktivní změkčovač	20,0
Pektinlyasa	0,01
Amylasy	0,001
Celulasy	0,001
HCl	0,03
Činidlo potlačující pění	0,01
Modré barvivo	25 ppm
CaCl ₂	0,20
Parfém	0,90
Voda / minoritní složky	Do 100 %

28.04.99

Příklad 13

V souladu s vynálezem byly připraveny následující prostředky k změkčování tkanin:

	I	II	III
DEQA	2,6	19,0	-
SDASA	-	-	70,0
Kyselina stearová IV = 0	0,3	-	-
Neodol 45-13	-	-	13,0
Kyselina chlorovodíková	0,02	0,02	-
Etahanol	-	-	1,0
PEG	-	0,6	-
Pektinlyasa	0,005	0,05	0,01
Parfém	1,0	1,0	0,75
Digeranyl jantar	-	-	0,38
Silikonové protipěnído	0,01	0,01	-
Elektrolyt	-	600 ppm	-
Barvivo	100 ppm	50 ppm	0,01
Voda a minoritní složky	100 %	100 %	

Příklad 14

V souladu s vynálezem byly připraveny prostředky k čištění tkanin ve formě syntetické detergentové kostky:

	I	II	III	IV
C26 AS	20,00	20,00	20,00	20,00
CFAA	5,0	5,0	5,0	5,0
LAS (C11-13)	10,0	10,0	10,0	10,0
Uhličitan sodný	25,0	25,0	25,0	25,0
Pyrofosfát sodný	7,0	7,0	7,0	7,0
STPP	7,0	7,0	7,0	7,0
Zeolit A	5,0	5,0	5,0	5,0
CMC	0,2	0,2	0,2	0,2
Polyakrylát (MH 1 400)	0,2	0,2	0,2	0,2
Kokosový monethanolamid	5,0	5,0	5,0	5,0
Pektinlyasa	0,1	0,1	0,15	0,2
Amylasa	0,01	0,02		-
Proteasa	0,3	-	0,5	0,05
Zjasňovač, parfém	0,2	0,2	0,2	0,2
CaSO ₄	1,0	1,0	1,0	1,0
MgSO ₄	1,0	1,0	1,0	1,0
Voda	4,0	4,0	4,0	4,0

Plnidlo*: doplnění na 100 %

* Lze vybrat z vhodných materiálů jako jsou CaCO₃, mastek, hlinka (kaolinová, smektitová), silikáty a podobně

28.04.99

Příklad 15

V souladu s vynálezem byly připraveny kompaktní detergenční prostředky na mytí nádobí I až VI s vysokou hustotou (0,96 kg/l).

	I	II	III	IV	V	VI
STPP	-	-	49,0	38,0	-	-
Citrát	33,0	17,5	-	-	54,0	25,4
Uhličitan	-	17,5	-	20,0	14,0	25,4
Silikát	33,0	14,8	20,4	14,8	14,8	-
Metasilikát	-	2,5	2,5	-	-	-
PB1	1,9	9,7	7,8	14,3	7,8	-
PB4	8,6	-	-	-	-	-
Peruhličitan	-	-	-	-	-	6,7
Neionické	1,5	2,0	1,5	1,5	1,5	2,6
TAED	4,8	2,4	2,4	-	2,4	4,0
HEDP	0,8	1,0	0,5	-	-	-
DETPMP	0,6	0,6	-	-	-	-
PAAC	-	-	-	0,2	-	-
BzP	-	-	-	4,4	-	-
Parafin	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,2
Pektinlyasa	0,07	0,05	0,1	0,01	0,08	0,01
Proteasa	0,075	0,05	0,10	0,10	0,08	0,01
Lipasa	-	0,001	-	0,005	-	-
Amylase	0,01	0,005	0,015	0,015	0,01	0,0025
BTA	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	-
Bi dusičnan	0,3	-	-	-	-	-
PA30	4,0	-	-	-	-	-
Terpolymer	-	-	-	4,0	-	-
480N	-	6,0	2,8	-	-	-

28.04.99

Síran	7,1	20,8	8,4	-	0,5	1,0
pH (1 % roztok)	10,8	11,0	10,9	10,8	10,9	9,6

Příklad 16

V souladu s vynálezem byly připraveny granulární detergenční prostředky na mytí nádobí, příklady I až VI, se sypkou hustotou 1,02 kg/l.

	I	II	III	IV	V	VI
STPP	30,0	30,0	30,0	27,9	34,5	26,7
Uhličitan	30,5	30,5	30,5	23,0	30,5	2,80
Silikát	7,4	7,4	7,4	12,0	8,0	20,3
PB1	4,4	4,4	4,4	-	4,4	-
NaDCC	-	-	-	2,0	-	1,5
Neionické	0,75	0,75	0,75	1,9	1,2	0,5
TAED	1,0	1,0	-	-	1,0	-
PAAC	-	-	0,004	-	-	-
BzP	-	1,4	-	-	-	-
Parafin	0,25	0,25	0,25	-	-	-
Pektinlyasa	0,01	0,01	0,01	0,05	0,01	0,05
Proteasa	0,05	0,05	0,05	-	0,1	-
Lipasa	0,005	-	0,001	-	-	-
Amylasa	0,003	0,001	0,01	0,02	0,01	0,015
BTA	0,15	-	0,15	-	-	-
Síran	23,9	23,9	23,9	31,4	17,4	-
pH (1 % roztok)	10,8	10,8	10,8	10,7	10,7	12,3

28.04.99

Příklad 17

V souladu s vynálezem byly připraveny následující detergenční prostředky jako tablety o hmotnosti 25 g, pomocí lisování granulárních detergenčních prostředků k mytí nádobí, s použitím tlaky 13 kN/cm² a standardního lisu 12 s rotační hlavou:

	I	II	III
STPP	-	48,8	47,5
Citrát	26,4	-	-
Uhličitan	-	5,0	-
Silikát	26,4	14,8	25,0
Pektinlyasa	0,007	0,01	0,05
Proteasa	0,03	0,075	0,01
Lipasa	0,005	-	-
Amylase	0,01	0,005	0,001
PB1	1,6	7,8	-
PB4	6,9	-	11,4
Neionické	1,2	2,0	1,1
TEAD	4,3	2,4	0,8
HEDP	0,7	-	-
DETPMP	0,65	-	-
Parafin	0,4	0,5	-
BTA	0,2	0,3	-
PA30	3,2	-	-
Síran	25,0	14,7	3,2
pH (1 % roztok)	10,6	10,6	11,0

28.04.99

Příklad 18

Podle vynálezu byly připraveny kapalné detergenční prostředky I až II k mytí nádobí, s hustotou 1,40 kg/l:

	I	II
STPP	33,3	20,0
Uhličitan	2,7	2,0
Silikát	-	4,4
NaDCC	1,1	1,15
Neionické	2,5	1,0
Parafin	2,2	-
Pektinlyasa	0,005	0,05
Proteasa	0,03	0,02
Amylase	0,005	-
480N	0,50	4,0
KOH	-	6,0
Síran	1,6	-
pH (1 % roztok)	9,1	10,0

28.04.99

Příklad 19

V souladu s vynálezem byly připraveny následující kapalně detergenční prostředky na čištění pevných povrchů:

	I	II	III	IV	V	VI
Pektinlyasa	0,005	0,01	0,02	0,02	0,005	0,005
Amylasa	-	-	0,005	0,02	-	0,005
Proteasa	0,05	0,01	0,02	0,03	0,005	0,005
EDTA*	-	-	2,90	2,90	-	-
Citrát	-	-	-	-	2,90	2,90
LAS	1,95	-	1,95	-	1,95	-
C12 AS	-	2,20	-	2,20	-	2,20
NaC12 (ethoxy)** sulfát	-	2,20	-	2,20	-	2,20
C12 dimethylamin oxid	-	0,50	-	0,50	-	0,50
SCS	1,30	-	1,30	-	1,30	-
Hexylkarbitol***	6,30	6,30	6,30	6,30	6,30	6,30
Voda:	doplnění do 100 %					

* Na4 ethylendiamin dioctová kyselina

** diethylenglykol monohexyl ether

*** všechny prostředky nastaveny na pH 7

28.04.99

Příklad 20

V souladu s vynálezem byly připraveny následující sprejové detergenční prostředky na čištění pevných povrchů a odstraňování nánosů v domácnosti:

	I
Pektinlyasa	0,01
Amylase	0,01
Protease	0,01
Oktylsulfát sodný	2,00
Dodecylsulfát sodný	4,00
Hydroxid sodný	0,80
Silikát (Na)	0,04
Parfém	0,35
Voda/minoritní složky	do 100 %

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Detergenční prostředek v y z n a č u j í c í s e t í m,
že obsahuje enzym pektinlyasu v podstatě prostý jiných
pektických enzymů.
2. Detergenční prostředek podle nároku 1,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že enzym pektinlyasa má
enzymatickou aktivitu alespoň 10 %, s výhodou 25 %,
výhodněji 40 % své optimální aktivity při pH v rozsahu od 7
do 11.
3. Detergenční prostředek podle nároku 2,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že enzym pektinlyasa má
optimum aktivity při pH v rozsahu od 7 do 11.
4. Detergenční prostředek podle nároků 1 až 3,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že enzym pektinlyasa je
přítomen v hladině 0,0001 % až 2 %, s výhodou 0,0005 % až
0,5 %, výhodněji 0,001 % až 0,1 % čistého enzymu podle
celkové hmotnosti prostředku.
5. Detergenční prostředek podle nároků 1 až 4,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje méně než
25 %, s výhou méně než 10 %, výhodněji méně než 5 % jiných
pektických enzymů, bráno podle hmotnosti enzymu
pektinlyasy.
6. Detergenční prostředek podle kteréhokoli z předcházejících
nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že dále obsahuje
dispergační činidlo.

7. Detergenční prostředek podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že dále obsahuje jiný detergenční enzym.
8. Detergenční prostředek podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že řečený detergenční enzym je vybrán z celulasy, proteasy, lipasy, amyasy nebo jejich směsí.
9. Detergenční prostředek podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že dále obsahuje enzymatický bělicí systém.
10. Detergenční prostředek podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že dále obsahuje konvenční aktivovaný bělicí systém s bělicím katalyzátorem, založeným na manganu.
11. Detergenční prostředek podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že dále obsahuje polymer inhibující přenos barviv.
12. Detergenční prostředek podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že řečený prostředek je ve formě kapaliny, pasty, kostky, tablet, prášku nebo v granulární formě.
13. Detergenční přídatný prostředek v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje enzym pektinlyasu v podstatě prostý jiných pektických enzymů.

28.04.99

14. Způsob použití detergenčních prostředků podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že prostředek se používá k čištění tkanin a odstraňování znečištění tkanin, nebo k udržování bělosti tkanin nebo ke změkčování tkanin nebo k udržování barevného vzhledu nebo k inhibici přenosu barviv.
15. Způsob použití detergenčních prostředků podle nároků 1 až 13, v y z n a č u j í c í s e t í m, že prostředek se používá k čištění pevných povrchů jako jsou podlahy, zdi, koupelnové kachlíky a podobně.
16. Způsob použití detergenčních prostředků podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že prostředek se používá k ručnímu a strojovému mytí nádobí.