

71.536/SZE

KIVONAT

Amilázt és fehérítőaktiváló átmenetifém-vegyületek keverékét
tartalmazó mosó- és tisztítószer~~ek~~ készítmény és a
keverék alkalmazása

A találmány ^{szerinti} tárgya ~~amiláz-tartalmú~~ mosó- ^{és} ~~vagy~~ tisztítószer ^{készítmény} amely
természetes eredetű Bacillus amilolique-faciens-ből származó amilázt,
egy fehérítőhatást ^{fokozó} ~~erősítő~~ átmenetifém-komplex~~ek~~ ^{keverékét}, és a szokásos, az
ilyen típusú enzimekkel összeférhető egyéb alkotóanyagokat tartalmaz.

Szintén a találmány tárgyát képezi az ilyen ^{keverék} ~~kombinációk~~ alkalmazása
mosó- és tisztítószer~~ek~~, különösen peroxidvegyületeket tartalmazó, vi-
zes mosó- illetve tisztítóoldatok~~ban~~ történő alkalmazásánál mutatott
tisztítóhatásának fokozására.

82'
31/06/21

71.536/SZE

Amiláz és fehérítőaktiváló átmenetifém-vegyületek keverékét
tartalmazó mosó- és tisztítószerkészítmény és a
keverék alkalmazása

A jelen találmány tárgyát olyan, enzimtartalmú mosó- és tisztítószerképezik, amelyek a szokásos alkotóelemeken kívül *Bacillus amiloliquefaciens*-ből származó amilázt és egy bizonyos fehérítőaktiváló hatóanyagot tartalmaznak.

A mosószer a mosási eljárás szempontjából nélkülözhetetlen alkotóelemek, mint a tenzidek és a szerkezeti anyagok, mellett általában további alkotóanyagokat is tartalmaznak, amelyeket Mosási segédanyagok név alatt foglalhatunk össze, és amelyek különböző hatóanyagcsoportokba így például a habzásszabályzók, szürkülésgátlók, fehérítőszer, fehérítőaktivátorok vagy a színátvitelt gátló anyagok közé tarthatnak. Az ilyen jellegű segédanyagok közé tartoznak azok az anyagok is, amelyek a tenzidek teljesítményét a textilen található szennyeződések enzimatis lebonatása útján javítják. Ez a hatás természetesen kemény felületek esetében is érvényesül. Ennek során a proteíneltávolítást elősegítő proteázok és a zsírhasító lipázok mellett fokozott szerep jut az amilázoknak. Az amilázok szerepe a keményítőtartalmú szennyeződések eltávolításának a keményítő-poliszacharid katalitikus hidolízisének útján történő megkönnyítése. Ezen képességük miatt az



amilázokat már hosszabb ideje alkalmazzák edénytisztító szerekben, valamint textilanyagoknál felhasznált mosószerekben. Az esetek leg-túlnyomóbb részében amilázként a *Bacillus licheniformis*-ből származó hőálló amilázt alkalmazzák, amely a kereskedelmi forgalomban például Termamyl® néven kapható. Az utóbbi időkben ezekben a szerekben egyre gyakrabban alkalmaznak géntechnológiai úton módosított amilázokat, azaz olyan, a természetben előforduló amilázokat, amelyek aminosav-sorrendjét géntechnológiai módszerek segítségével megvál-toztatták. Ennek a beavatkozásnak a célja az amiláz teljesítményének növelése mellett az enzim stabilitásának, különösen oxidálószerekkel szembeni stabilitásának növelése.

Egy ezen cél elérésére kidolgozott megoldás leírása a WO 94/18314 sz. nemzetközi közzétételi iratban található, amelynek lényege, hogy az amiláz aminosavai közül eltávolítják az oxidációra különösen fogékony aminosavakat, így a metionint, a triptofánt, a ciszteint vagy tirozint vagy ezeket más, oxidációra kevésbé hajlamos aminosavakkal cserélik ki.

Hasonló megoldást ismertet a WO 95/21247 sz. nemzetközi közzétételi irat, amely szerint úgy járnak el, hogy az amiláz aminosavai közül leg-alább egy metionint egy metionintól, illetve ciszteintől eltérő aminosav-val helyettesítenek.

Jóllehet, az ilyen jellegű géntechnológiai módosítások bizonyos körülmények között jobb amiláz-stabilitást eredményezhetnek, nem javítják az illető, az amilázt tartalmazó szer mosó- illetve tisztítóteljesítményét.

Meglepő módon, úgy találtuk, hogy egy, a természetben előforduló α -amilázból és egy fehérítőaktiváló átmenetifém-vegyületből álló kombináció nem várt, szinergetikus teljesítményjavulást eredményez, amennyiben ezeket a kombinációkat mosó- vagy tisztítószerekben alkalmazzuk.

Ennek megfelelően a találmány tárgyát egy olyan amiláz-tartalmú mosó- vagy tisztítószer képezi, amely a *Bacillus amyloliquefaciens*-ből származó α -amilázt és egy alkáli-perkarbonátot tartalmaz a szokásos, az ilyen alkotóelemekkel összeférhető komponensekkel együtt.

A találmány tárgyát képezi továbbá egy ilyen, megfelelő kombináció alkalmazása mosó- illetve tisztítószeres teljesítményének növelésére, különösen keményítő-tartalmú és/vagy színes, különösen teából származó szennyeződéseknel, vizes peroxidvegyületeket tartalmazó mosó- illetve tisztítóoldatokban történő alkalmazás esetén. A színes szennyeződésekkel szemben mutatott tisztítóhatást a lehető legszélesebb értelemben kell venni, amely magába foglalja a textilen található szennyeződések fehérítését, a textilről leoldott felülúszó szennyeződések fehérítését, valamint a felülúszó részben található, a mosási körülmények között a textilről távozó textilszínezék oxidatív elroncsolását, mielőtt azok más textilekre átkerülhetnének. Hasonló módon, a tisztítóoldatok kemény felületek tisztítására történő alkalmazásakor ezalatt a kifejezés alatt a kemény felületeken található szennyeződések, különösen teamaradék, valamint a edények mosogatása során keletkező, fe-



lülúszó anyagban található, a kemény felületről leoldott szennyeződés fehéritését értjük.

A *Bacillus amiloliquefaciens*-ből származó α -amiláz már régóta, ismeretes, így például, ilyen anyagot ír le az US 1 227 374 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás, amely amiláz a kereskedelmi forgalomban Amylase BAN® néven kapható.

A találmány szerinti szer előnyösen 0,001 - 0,5 mg, különösen 0,02 - 0,3 mg amilolitikus proteint tartalmaz a teljes szer 2 g-nyi mennyiségére vonatkoztatva. A proteinkoncentráció megállapítása ismert módszerek, így például bicinkonsavas eljárás (BCA-eljárás, Pierce Chemical Co., Rockford, IL) vagy Biuret-eljárás (A.G. Gornall, C.S. Bardawill és M.m. David, J. Biol. Chem. 177, 751-766, 1948) segítségével állapítható meg.

Fehéritőaktiváló átmenetifém-vegyületként előnyösen mangán-, vas-, kobalt-, molibdén-, vanádium-, titán- vagy ruténium-komplexeket, illetve ezek keverékeit alkalmazzuk. A szóba jöhető fehéritőaktiváló átmenetifém-komplexek közé tartoznak például a WO 97/07192 sz. nemzetközi közzétételi iratból ismert mangán-, vas-, kobalt-, molibdén- vagy ruténium-komplexek, illetve ezen vegyületeknek a WO 94/44430 sz. nemzetközi szabadalmi bejelentésből ismert N-analóg vegyületei; a DE 195 36 082 sz. német szabadalmi bejelentésből ismert, mangán-, vas-, kobalt-, molibdén- vagy ruténium-karbonil komplexek; a WO 97/30144 sz. nemzetközi közzétételi iratból ismert, nitrogéntartalmú tripod-ligandumokkal rendelkező mangán-, vas-, kobalt-, molib-



dén-, titán-, vanádium-, réz- vagy ruténium-komplexek; a WO 97/36988 sz. nemzetközi közzétételi iratból ismert kobalt-, vas-, réz- és ruténium-amminkomplexek; a DE 197 57 918 sz. valamint a DE 198 09 713 sz. német szabadalmi bejelentésből ismert, Dendrimer-ligandumokkal rendelkező komplexek; a DE 44 16 438 sz. német szabadalmi bejelentésből ismert mangán-, réz- és kobalt-komplexek; az EP 0 272 030 sz. európai szabadalmi bejelentésből ismert kobalt-komplexek; az EP 0 693 550 sz. európai szabadalmi leírásból ismert mangán-komplexek; az EP 0 392 592 sz. európai szabadalmi leírásból ismert mangán-, vas-, kobalt- és réz-komplexek; a WO 96/23859, WO 96/23860 és WO 96/23861 sz. nemzetközi közzétételi iratokból ismert kobalt-komplexek; és/vagy az EP 0 458 397, az EP 0 458 398, az EP 0 549 271, az EP 0 549 272, az EP 0 544 490 valamint az EP 0 544 519 sz. európai szabadalmi bejelentésekből ismert mangán-komplexek. A fehérítőaktiváló átmenetifém-komplexeket a találmány szerinti készítményekben az átmenetifémre vonatkoztatott előnyösen legfeljebb 1 tömeg%-ban, különösen azonban 0,001 – 0,25 tömeg%-ban és különösen előnyösen 0,015 – 0,1 tömeg%-ban alkalmazzuk.

Fehérítőhatást erősítő átmenetifém-komplexxként előnyösen egy (I) általános képletű vegyületet, ahol

M egy átmeneti fém, amely kobalt, vas vagy ruténium lehet,

L jelentése egy koordinációs helyen kapcsolódó ligandum,

L² jelentése egy két koordinációs helyen kapcsolódó ligandum,

x értéke 0 – 5, és y értéke 0 – 2, azzal a feltétellel, hogy $x + 2y$ értéke legfeljebb 5 lehet,

A egy sóképző anion, és

n egy olyan szám, amelynek esetén az egy általános képletű vegyület nem rendelkezik töltéssel,

vagy

egy (II) általános képletű vegyületet, ahol

UM mangán, vas, kobalt, ruténium vagy molibdén,

R jelentése alkilén-, alkenilén-, fenilén- vagy cikloalkilén-csoport, amely az X szubsztituensen kívül adott esetben 1-12 szénatomos alkil- vagy aril-csoporttal szubsztituált is lehet, ahol R-en belül a az UM-mel komplexet képező N-atomok közötti legrövidebb távolság 1-5 szénatomnyi,

X jelentése hidrogénatom, $-OR^3$ általános képletű csoport, nitro-csoport, fluoratom, klóratom, brómatom vagy jódatom,

R^1 , R^2 és R^3 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1-4 szénatomos alkilcsoport,

Y^1 és Y^2 jelentése egymástól függetlenül egy elektroneltoló szubsztituens, ahol Y^1 és Y^2 nem lehet egyaránt hidrogénatom, amennyiben R jelentése alkilén vagy ciklohexilén-csoport,

Z^1 és Z^2 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, $-CO_2M$ vagy SO_3M általános képletű csoport vagy nitrocsoport,

M jelentése hidrogénatom vagy valamely alkálifém, így például lítium, nátrium vagy kálium, és

A egy töltéskiegyenlítő anionligandum,



vagy

a mangán, a vas, a kobalt, a ruténium, a molibdén, a titán, a vanádium és/vagy a réz olyan komplexeit, amelyek egy vagy több (III) általános képletű ligandumot tartalmaznak, ahol

R jelentése közvetlen kémiai kötés vagy adott esetben egy aminocsoporttal helyettesített 1-4 szénatomos alkilénecsopott,

A jelentése egy kondenzált vagy nem kondenzált gyűrűrendszer, és

B jelentése az A szubsztituens jelentésével megegyező, vagy hidrogénatom, hidroxicsopott vagy egy (IV) általános képletű csopott, ahol

A és R jelentése a (III) általános képletnél megadottakkal megegyező, és

X jelentése egy hidrox- vagy 1-4 szénatomos alkilcsopotttal szubsztituált fenilénygyűrű vagy egy adott esetben hidroxicsopotttal szubsztituált 1-4 szénatomos alkilénecsopott,

alkalmazunk.

Egy, a találmány szerinti előnyös kiviteli alak esetén az átmenetifém-komplex adott esetben egy N-alkilezett triaza-ciklononán-ligandum. A találmány szerinti szerek egy további, előnyös kiviteli alakjánál az átmenetifém-komplex egy olyan, az EP 0 832 969 sz. európai szabadalmi leírás által ismertetett hatóanyag-kombináció formájában van jelen, amely egy kétértékű átmenetifém – kobalt, vas, réz vagy ruténium – vízdoldható sójának illetve ezek keverékeinek, egy vízdoldható ammó-



niumsónak és adott esetben egy peroxid-alapú oxidálószernek valamint egy inert hordozóanyagnak az összekeverésével állítható elő.

A találmány szerinti mosó- illetve tisztítószer, amelyek különösen por alakú szilárd anyag, utólag töményített részecske, homogén oldat vagy szuszpenzió formájúak lehetnek, a találmány szerinti alkalmazott enzimkombináción kívül lényegében bármilyen, az ilyen szerekben általánosan alkalmazott alkotóanyagokat tartalmazhatnak. A találmány szerinti szerek így tartalmazhatnak különösen szerkezeti anyagokat, felületaktív tenzideket, szerves és/vagy szervetlen peroxivegyület-alapú fehérítőszereket, fehérítőaktivátorokat, vízzel elegyedő szerves oldószerket, további enzimeket, kicsapószerket, elektrolitokat, pH-szabályzókat és egyéb segédanyagokat, így például optikai világosítóanyagokat, sötétedést gátló anyagokat, színátadást gátló anyagokat, habzás-gátló anyagokat, ezüstkorróziót gátló anyagokat, illetve szín- és illatanyagokat.

A találmány szerinti szerek tartalmazhatnak egy vagy több tenzidet, amelyek különösen anionos tenzidek, nemionos tenzidek, illetve ezek keverékei de ezeken kívül kationos, kötött ionos illetve amfoter tenzidek is lehetnek.

A találmány szempontjából alkalmas nemionos tenzidek lehetnek különösen az alkilglikozidok, illetve az alkilglikozidok vagy az egyenes vagy elágazó szénláncú, az alkilrészben 12-18 szénatomot tartalmazó, 3-20, előnyösen 4-10 alkil-éter-csoporttal rendelkező alkoholok etoxi-



lezési és/vagy propoxilezési termékei. Alkalmazhatók továbbá az N-alkil-aminok, a vicinális diolok, a zsírsavészterek és a zsírsavamidok - amelyek alkilrészüket tekintve az említett hosszú szénláncú alkohol-származékokkal egyezők - megfelelő etoxilezési és/vagy propoxilezési termékei.

Nemionos tenzidekként, előnyösen alkoxilezett, előnyösen etoxilezett, különösen 8-18 szénatomos, mólonként átlagosan 1-12 mól EO-t tartalmazó primer alkoholok alkalmazhatók, amelyekben az alkoholrész lineáris, vagy előnyösen a 2-es helyzetben metilcsoportot tartalmaz, illetve amely vegyesen tartalmazhat lineáris, illetve metil-oldalláncokkal rendelkező csoportokat, oly módon, amint azok általában az oxoalkil-csoportoknál előfordulnak. Különösen azonban a lineáris, természetben előforduló, 12-18 szénatomos alkoholokból, így például kókusz-, pálma-, faggyúzsír- vagy oleilalkoholból származó, mólonként 2-8 EO-val rendelkező alkohol-etoxilátok előnyösek.

Előnyös etoxilezett alkoholok lehetnek például a 3 vagy 4 EO-val rendelkező 12-14 szénatomos alkoholok, a 7 EO-val rendelkező 9-11 szénatomos alkoholok, a 3, 5, vagy 8 EO-val rendelkező 13-15 szénatomos alkoholok, a 3, 5 vagy 7 EO-val rendelkező 12-18 szénatomos alkoholok, valamint ezek keverékei, így például egy 3 EO-val rendelkező 12-14 szénatomos alkohol, valamint egy 7 EO-val rendelkező 12-18 szénatomos alkohol keveréke.

A megadott etoxilezettségi fokok statisztikai középértékek, amelyek egy bizonyos termék tekintetében egész, illetve tört szám is lehet.



Az előnyös alkoholetoxilátok korlátozott homológ-eloszlással rendelkeznek (narrow range ethoxylates, NRE).

Az említett nemionos tenzideken túlmenően alkalmazhatók több, mint 12 EO-val rendelkező zsíralkoholok is. Ilyen zsíralkoholok lehetnek például a 14, 16, 20, 25, 30 vagy 40 EO-val rendelkező (faggyú-) zsíralkoholok. A gyakorlatban a kiemelkedően gyenge habzású vegyületeket különösen gépi mosogatásra alkalmas tisztítószerekben alkalmazzák. Ebbe a csoportban tartoznak előnyösen a 12-18 szénatomos alkil-poli(etilén-glikol)-poli(propilén-glikol)-éterek, amelyek molekulánként akár 8 EO-t illetve propilén-oxid egységet (PO) is tartalmazhatnak. Ugyanakkor felhasználhatók más, ismert, gyengén habzó nemionos tenzidek is, mint például a végein zárt alkil-poli(alkilén-glikol)-vegyeséterek.

Különösen előnyösek a hidroxicsoporthal rendelkező alkoxilezett alkoholok, az ún. hidroxivegyeséterek, mint például azt az EP 0 300 305 sz. európai szabadalom ismerteti. A nemionos tenzidek közé tartoznak az RO(G) általános képletű alkilglikozidok is, amelyekben

R jelentése primer egyenes szénláncú vagy metil-oldalláncokkal rendelkező, különösen a 2-es pozícióban metilcsoporttal rendelkező, 8-22 szénatomos, előnyösen azonban 12-18 szénatomos alifás csoport, és

G jelentése 5 vagy 6 szénatomos glükózegység, előnyösen glükóz.

Az „x” oligomerizáltsági fok, amely a monoglikozidok és az oligoglikozidok eloszlását mutatja meg, egy tetszőleges szám - amely, mint analiti-

kialakítását meghatározható érték törtszám is lehet - 1 és 10 között, értéke előnyösen azonban 1,2-1,4.

Szintén alkalmas vegyületek az (V) általános képletű polihidroxi-zsír-savamidok, amelyekben

R^1CO jelentése 6-22 szénatomos alifás acilcsoport,

R^2 jelentése hidrogénatom, 1-4 szénatomos alkilcsoport, 1-4 szénatomos hidroxialkil-csoport, és

$[Z]$ jelentése lineáris vagy elágazó szénláncú 3-10 szénatomos polihidroxi-alkil csoport.

A polihidroxi-zsír-savamidok előnyösen 5-6 szénatommal rendelkező redukáló cukrokból, különösen glükózból származtathatók. A polihidroxi-zsír-savamidok körébe tartoznak továbbá a (VI) általános képletű vegyületek is, amelyeknél

R^3 jelentése 7-12 szénatomos egyenes vagy elágazó szénláncú alkil- vagy alkilén-csoport,

R^4 jelentése 1-8 szénatomos, lineáris, elágazó szénláncú vagy ciklikus alkil-, aril- vagy oxi-alkilcsoport, amelyek közül az 1-4 szénatomos alkilcsoportok előnyösek, és

$[Z]$ jelentése lineáris polihidroxi-alkil csoport, amelynek alkilánca legalább két hidroxicsoporthal helyettesített; vagy ezen csoportok alkoxilezett, előnyösen etoxilezett vagy propoxilezett származékai.

A $[Z]$ szubsztituens kialakítása történhet előnyösen például egy cukor, így például glükóz, fruktóz, maltóz, laktóz, galaktóz, mannóz vagy xilóz redukatív aminálásával.

Az N-alkoxi- vagy N-ariloxi-helyettesített vegyületek ezután a WO 95/073331 sz. nemzetközi közzétételi irat kitanítása szerint katalizátorként valamely alkoxid jelenlétében zsírsav-metilészterekkel végzett reakció útján a kívánt polihidroxi-zsírsavamidokká alakíthatók.

A nemionos tenzidek egy további, előnyösen alkalmazott csoportja amelyek vagy egyedülálló nemionos tenzidként vagy más nemionos tenzidekkel, különösen alkoxilezett zsíralkoholokkal és/vagy alkil-glikozidokkal kombinációban kerülnek alkalmazásra, olyan alkoxilezett, előnyösen etoxilezett vagy etoxilezett és propoxilezett, az alkilláncban 1-4 szénatomot tartalmazó vegyületek, előnyösen zsírsav-metilészterek, amelyek leírása például a JP 58/217598 sz. japán szabadalomban található meg, illetve amelyek előnyösen az WO 90/13533 sz. nemzetközi közzétételi iratban foglaltak szerinti eljárás alapján állíthatók elő. Alkalmasak lehetnek az aminosav típusú nemionos tenzidek, így például az N-kókuszalkil-N,N-dimetil-aminoxid és az N-faggyúalkil-N,N-dihidroxi-etil-aminoxid, valamint a zsírsav-alkanol-aminok. A nemionos tenzidek mennyisége előnyösen nem több, mint az etoxilezett zsíralkoholok mennyisége, előnyösen nem haladja meg annak felét.

További alkalmazható tenzidek az ún. Gemini tenzidek. Ezalatt általában olyan vegyületeket értünk, amelyek molekulánként két hidrofil csoportot tartalmaznak. Ezek a csoportok egymástól rendszerint egy ún. „spacer”-rel vannak elválasztva. Ez a spacer általában egy szénlánc, amely elegendően hosszú ahhoz, hogy a hidrofil csoportok egymástól megfelelő távolságra kerüljenek, és egymástól függetlenül rea-



gáljanak. Az ilyen tenzidekre általában az jellemző, hogy kritikus micellakoncentrációjuk szokatlanul alacsony, és a víz felületi feszültségét erősen képesek csökkenteni. Kivételes esetekben a Gemini tenzidek alatt nem csak ilyen „dimereket” értünk, hanem a megfelelő „trimer” tenzideket is.

Alkalmas Gemini tenzidek lehetnek például a szulfatált hidroxi-vegyes-éterek, amelyek leírása a DE 43 21 022 sz. német szabadalmi leírásban található vagy a DE 193 03 061 sz. német szabadalom által ismertetett dimeralkohol-bisz- és trimeralkohol-trisz-szulfátok valamint -éterszulfátok.

A DE 195 13 391 sz. német szabadalomban ismertetett, a láncvégeken zárt dimer illetve trimer vegyeséterek különösen bi- illetve multifunkcionalitásukkal tűnnek ki. Így például ezek, a láncvégeken zárt tenzidek jó térhálósodási tulajdonságokkal rendelkeznek, és gyengén habzanak, amiből kifolyólag különösen alkalmasak gépi mosó- illetve tisztítóeljárásokban történő alkalmazásra. Alkalmazhatók ugyanakkor Gemini polihidroxi-zsírsavamidok vagy poli(polihidroxi-zsírsavamid)-ok is, amint az a WO 95/19953, a WO 95/19954, valamint a WO 95/19955 sz. nemzetközi közzétételi iratban ismertetésre kerül.

A találmány szerinti szerekben alkalmazható anionos tenzidek lehetnek különösen a szappanok valamint olyanok, amelyek szulfát- vagy szulfonát-csoportokat. Szulfonát-típusú tenzidként előnyösen 9-13 szénatomos alkil-benzolszulfonátokat, olefinszulfonátokat, azaz alkén- és hidroxi-alkánszulfonátok valamint diszulfonátok keverékei alkal-

mazhatók, amelyek előállíthatók például oly módon, hogy egy 12-18 szénatomos monoolefint amely láncvégi és belső kettőskötéseket is tartalmaz, gáz halmazállapotú kén-trioxiddal szulfonáljuk, majd a szulfonálás eredményeként kapott terméket alkálikus vagy savas hidrolízisnek vetjük alá. Alkalmazhatók továbbá alkilszulfonátok, amelyek 12-18 szénatomos alkánokból például szulfoklórozással vagy szulfoxidációval majd egy ezt követő hidrolízissel illetve semlegesítéssel állíthatók elő. Alkalmazhatók ezen kívül az α -szulfozsírsavak észterei (észterszulfonátok), így például a hidratált kókusz-, pálmamag- vagy faggyúzsírsavak α -szulfonált metilészterei, amelyek a zsírsavmolekulában 8-20 szénatomot tartalmazó, növényi vagy állati eredetű zsírsavak metilésztereinek szulfonálásával és ezt követő, vízdoldható mono-sóvá történő semlegesítése útján állíthatók elő. Előnyösen alkalmazhatók a hidratált kókusz-, pálmamag- vagy faggyúzsírsavak α -szulfonált észterei, amelyeknél kis, előnyösen 2-3 tömeg %-nál alacsonyabb mennyiségben telítetlen zsírsavak, így például olajsav is jelen lehet. Különösen előnyösen alkalmazhatók a szulfozsírsav-alkilészterek, amelyek észtercsoportjában nem több mint 4 szénatomot tartalmazó alkilánc található, így például metilészter, etilészter, propilészter vagy butilészter. Különösen előnyösen alkalmazható vegyületek a szulfozsírsavak metilészterei (MES), illetve ezek elszappanosított disói. További alkalmas anionos tenzidek lehetnek például a szulfonált zsírsav-glicerinészterek, amelyek mono-, di- vagy triészter formájúak lehetnek, illetve ezek keverékei, amelyek egy monoglicerin 1-3 mól zsírsavval történő észterezése vagy trigliceridek 0,3-2 mól glicerinnel történő átészterezése útján állíthatók elő. Alk(en)ilénszulfátként előnyösen a 12-18 szénatomos zsíralkoholok így például kókusz- és zsíralkohol, faggyúzsíralkohol,

laurilalkohol, mirisztilalkohol, cetilalkohol vagy szterarilalkohol, vagy a 10-20 szénatomos oxoalkoholok kénsav-félészterének nátriumsói vagy ilyen lánc hosszúságú szekunder alkoholok hasonló típusú félészterei alkalmazhatók.

Előnyösek továbbá azok az említett lánc hosszúságú alk(en)il-szulfátok amelyek egy olyan szintetikus, petrokémiai alapon előállított egyenes szénláncú alkilcsoportot tartalmaznak, amely a megfelelő zsírkémiai alapon előállított nyersanyagokéhoz hasonló lebomlási tulajdonsággal rendelkezik.

Mosástechnikai szempontokból előnyösen alkalmazható vegyületek a 12-16 szénatomos alkilszulfátok és a 12-15 szénatomos alkilszulfátok, míg különösen előnyösen alkalmazhatók a 14-15 szénatomos alkilszulfátok. Anionos tenzidként alkalmazhatók továbbá a US 3 234 258 vagy az US 5 075 041 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalomban leírtak szerint előállított 2,3-alkilszulfátok, amelyek a kereskedelmi forgalomban a Shell Oil Company DAN® néven árusított termékei. Szintén alkalmasak az 1-6 etilénoxiddal (EO) etoxilezett egyenes vagy elágazó szénláncú 7-21 szénatomos alkoholok, mint például a 2-metilcsoporttal rendelkező 9-11 szénatomos, átlagosan 3,5 mól EO-val rendelkező alkoholok vagy az 1-4 mól EO-val rendelkező 12-18 szénatomos zsíralkoholok.

Előnyös anionos tenzidekként alkalmazhatók továbbá a az alkilszulfoborostyánkősav sói, amelyeket szulfo-szukcinátoknak vagy szulfoborostyánkősav-észtereknek is neveznek, valamint a szulfo-borostyán-

kősav alkoholokkal, előnyösen zsíralkoholokkal, különösen etoxilezett zsíralkoholokkal képzett mono- illetve diészterei. Az előnyös szulfo-szukcinátok 8-18 szénatomos zsíralkoholokat vagy ezek keverékeit tartalmazzák. A különösen előnyös szulfo-szukcinátok olyan zsíralkohol-csoportot tartalmaznak, amelyek olyan etoxilezett zsíralkoholokból származtathatók, amelyek önmagukban is nemionos tenzidnek tekinthetők. Ezek közül megint a korlátozott homológ-eloszlású etoxilezett zsíralkoholokból származtatható zsíralkohol-csoportok jönnek különösen előnyös csoportokként számba.

Szintén alkalmazhatók az alk(en)illácnban előnyösen 8-18 szénatomot tartalmazó alk(en)il-borostyánkősavak vagy ezek sói.

További anionos tenzidként alkalmazhatók például az aminosavak, így például az N-metiltaurin és/vagy az N-metilglicin zsírsav-származékai (tauridok, illetve szarkozidok) is. Különösen előnyösek a szarkozidok, illetve a szarkozinátok, különösen a nagyobb szénatomszámú, adott esetben egyszeresen vagy többszörösen telítetlen zsírsavak, mint például szarkozinátjai, mint például az oleil-szarkozinát.

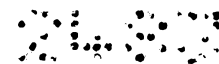
További anionos tenzidekként alkalmazhatók különösen a szappanok. Erre a célra különösen alkalmasak a telített zsírsav-szappanok, mint például a laurinsav, a mirisztinsav, a palmitinsav, a sztearinsav, a hidratált erukasav, a behensav sói, valamint különösen a természetes zsírsavakból, így például kókusz-, pálmamag- vagy faggyú zsírsavakból származtatható szappankeverékek. Az előbb említett szappanokkal

együtt vagy ezen szappanok kiegészítőiként az ismert alkenil-boros-tyánkősav-sók is alkalmazhatók.

Az anionos tenzidek - beleértve a szappanokat is - nátrium-, kálium-, vagy ammóniumsó formájukban valamint szerves bázisok, így például mono-, di- vagy trietanol-amin, oldható sóiként egyaránt jelen lehetnek. Az anionos tenzidek előnyösen nátrium- vagy káliumsó formájában, különösen nátriumsó formájában kerülnek alkalmazásra.

A találmány szerinti mosószerekben a tenzidek előnyösen 5 - 50 tömeg%-ban különösen előnyösen 8 - 30 tömeg %-ban vannak jelen, ugyanakkor a kemény felületek - különösen edények gépi - tisztítására alkalmas találmány szerinti szereknél alacsonyabb legfeljebb 10 tömeg%-nyi különösen legfeljebb 5 tömeg%-nyi, és különösen előnyösen 0,5 - 3 tömeg%-nyi tenzidmennyiséget alkalmazunk.

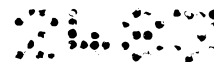
Egy találmány szer előnyösen legalább egy vízdoldható és/vagy vízben nem oldható szerves és/vagy szervetlen szerkezeti anyagot tartalmaz. Vízdoldható szerves szerkezeti anyagok lehetnek például a polikarbonsavak, különösen a citromsav valamint a cukorsavak, a monomer és a polimer amino-polikarbonsavak, különösen a metilglicindiecetsav, a nitrilo-triecetsav és az etilén-diamin-tetraecetsav, valamint a poliaszparaginsav; a polifoszfonsavak, különösen az amino-trisz-(metilén-foszfonsav), az etilén-diamin-tetrakis-(metilén-foszfonsav) és az 1-hidroxi-etán-1,1-difoszfonsav; a polimer hidroxivegyületek, mint például a dextrin valamint a polimer (poli-)karbonsavak, különösen azpoliszacharidok illetve a dextrinek oxidációja útján előállított



polikarboxilátok, amelyeknek leírása az EP 0 625 992 sz. európai szabadalomban illetve a WO 92/18542 az. nemzetközi közzétételi iratban valamint az EP 0 232 202 sz. európai szabadalomban található; valamint a polimer akrilsavak, metakrilsavak, maleinsavak, és az ezekből származtatható vegyes polimerek, amelyek polimerizált formában kis mennyiségű karbonsav-csoport nélküli polimerizálható anyagokat is tartalmazhatnak. A homopolimer, telítetlen karbonsavak relatív molekulatömege általában 3000 és 200000 közé esik, a kopolimereké pedig 2000 és 200000, előnyösen 30000 és 120000 közé. Ezek az értékek minden esetben a szabad savra vonatkoztatott értékek.

Az egyik különösen előnyös akrilsav-maleinsav kopolimer relatív molekulatömege 30000 és 100000 közé esik. A kereskedelmi forgalomban kapható ilyen termékek például a BASF által gyártott SOKALAN® CP 5, CP 10, és PA 30. Alkalmas, bár kevésbé előnyös ilyen típusú vegyületek az akrilsav vagy a metakrilsav viniléterekkel, így például vinil-metiléterrel; vinilészterrel, etilénnel, propilénnel vagy sztirollal képzett kopolimerjei, amelyek savtartalma legalább 50 tömeg%.

Vízoldható szerves szerkezeti anyagként alkalmazhatók továbbá terpolimerek is, amelyek monomerként két telítetlen savat és/vagy ezek sóit valamint harmadik monomerként vinilalkoholt és/vagy egy észterezett vinilalkoholt vagy egy szénhidrátot tartalmaznak. Az első savas monomer illetve ennek sója egy monoetilénesen telítetlen 3-8 szénatomos, előnyösen 3-4 szénatomos monokarbonsavból, különösen (met)-akrilsavból származtatható. A második savas monomer illetve ennek sója lehet például egy 3-4 szénatomos dikarbonsav-származék,



különösen előnyösen maleinsav-származék és/vagy olyan allil-szulfonsav-származék, ahol az allil-szulfonsav a 2-es pozícióban alkilcsoporttal vagy arilcsoporttal helyettesített. Az ilyen polimerek különösen olyan eljárásokkal állíthatók elő, amelyek leírása a DE 42 21 381 sz. német szabadalomban illetve a DE 43 00 772 sz. német szabadalmi leírásban található. Ezen polimerek relatív molekulatömege 1000 és 200000 közé esik. További előnyös kopolimerek az olyan vegyületek, amelyek a DE 43 03 320 illetve a DE 44 17 734 sz. német szabadalmi leírásokban kerülnek ismertetésre, és amelyek monomerként előnyösen akroleint és akrilsavat/akrilsav-sókat illetve vinilacetátot tartalmaznak.

A szerves szerkezeti anyagok alkalmazhatók különösen folyékony, vizes oldat, előnyösen 30 - 50 tömeg%-os vizes oldat formájú készítmények előállítására. Az előbb említett savak általában vízzoldható sóik, különösen alkáli sóik formájában kerülnek alkalmazásra.

Az ilyen szerves szerkezeti anyagok kívánt esetben legfeljebb 40 tömeg%-nyi, különösen legfeljebb 25 tömeg%-nyi és előnyösen 1 - 8 tömeg%-nyi mennyiségben lehetnek jelen. A felső határhoz közeli mennyiségeket előnyösen paszta formájú vagy folyékony, különösen vizet tartalmazó találmány szerinti szerekben alkalmazzuk.

Vízzoldható, szervetlen szerkezeti anyagokként alkáli-szilikátok, alkáli-karbonátok vagy alkáli-foszfátok jöhetnek szóba, amelyek alkálikus semleges, vagy savas nátrium- vagy káliumsóik formájában is jelen lehetnek. Ilyenek lehetnek például a trinátrium-foszfát, a tetranátrium-



-difoszfát, a dinátrium-dihidrogénfoszfát, a pentanátrium-trifoszfát, az ún. nátrium-hexa-metafoszfát, az 5-1000, különösen 5-50 oligomerezettségi fokkal rendelkező oligomer trinátrium-foszfát valamint a megfelelő káliumsók, illetve nátrium-illetve káliumsók keverékei.

Vízben nem oldódó, vízben diszpergálható szervesetlen szerkezeti anyagként különösen kristályos vagy amorf alkáli-alumoszilikátok alkalmazhatók, legfeljebb 50 tömeg%-nyi, előnyösen nem több, mint 40 tömeg%-nyi, folyékony készítmények esetén különösen 1-5 tömeg%-nyi mennyiségben. Ezek közül előnyösen alkalmazhatók a mosószer minőségű nátrium-alumoszilikátok, különösen a Zeolith A, P és adott esetben X különállóan vagy keverékben, például a Zeolith A és a Zeolith X ko-krisztallizátumaként (amely a kereskedelmi forgalomban a Condea Augusta S. p. A. cég Vegobond® AX termékeként kapható). A felső háthoz közeli mennyiségek előnyösen szilárd részecskék formájában kerülnek alkalmazásra. Az alkalmas alumo-szilikátok különösen nem tartalmaznak 30 μm -nél nagyobb részecskékkel, és legalább 80 tömeg%-nyi mennyiségben tartalmaznak 10 μm -nél kisebb részecskéket. Ezen vegyületek kalcium-megkötő képessége, amelyet a DE 24 12 837 sz. német szabadalomban leírt módszerek szerint állapíthatunk meg, rendszerint 100-200 mg CaO/g vegyület értékek körül mozog.

Az alumo-szilikátok megfelelő helyettesítő illetve rész-helyettesítő vegyületei lehetnek például a kristályos alkálszilikátok, amelyek önállóan vagy amorf szilikátokkal alkotott keverék formájában lehetnek jelen. A találmány szerinti készítményekben vázanyagokként alkalmazható alkálszilikátoknál a alkáli-oxid - SiO_2 molaránya 0,95-nél kisebb



érték, különösen 1:1,1 - 1:12, és ezek a vegyületek amorfok illetve kristályosak is lehetnek. Előnyös alkáli-szilikátokként a nátriumszilikátok, különösen az amorf, 1:2 - 1:2,8 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ molaránnyal rendelkező amorf nátriumszilikátok alkalmazhatók. Az ilyen jellegű, 1:1,9 - 1:2,8 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ molaránnyal rendelkező anyagok az EP 0 425 427 sz. európai szabadalmi bejelentésben foglaltak alapján állíthatók elő.

Kristályos szilikátokként, amelyek vagy különállóan vagy amorf szilikátokkal keverékben kerülhetnek alkalmazásra, előnyösen $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1.y}\text{H}_2\text{O}$ általános képletű kristályos rétegszilikátokat alkalmazunk, amelyekben x azaz, az ún. modul, egy 1,9-től 22-ig különösen 1,9-től 4-ig terjedő szám, és y egy 0-tól 33-ig terjedő szám, és ahol x előnyösen 2, 3 vagy 4. az ezzel az általános képlettel rendelkező kristályos rétegszilikátok előállítási eljárásait például a az EP 0 164 514 sz. európai szabadalmi bejelentés írja le. Előnyös kristályos rétegszilikátokként azok a vegyületek kerülnek alkalmazásra, amelyeknél x értéke az említett általános képletben 2 vagy 3. Különösen előnyösek mind a β -, mind a δ -nátrium-diszilikátok, amelyek az $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5.y\text{H}_2\text{O}$ általános képlettel jellemezhetők, és amely β -nátrium-szilikátok például a WO 91/08171 sz. nemzetközi közzétételi iratban leírtak szerint állíthatók elő.

Az 1,9-3,2 közötti modullal rendelkező δ -nátrium-szilikátok a JP 04/238 809 vagy a JP 04/260 610 sz. japán szabadalmi bejelentésben leírtak szerint állíthatók elő. A találmány szerinti készítményekben alkalmazhatók továbbá az olyan, amorf alkálszilikátokból előállított, lényegében vízmentes, a fenti általános képlettel rendelkező kristályos



alkálszilikátok, amelyekben x jelentése 1,9-től 2,1-ig terjedő szám, amely vegyületek előállítását az EP 0 548 599, az EP 0 502 325 és az EP 0 452 428 sz. európai szabadalmi leírások ismertetik.

A találmány szerinti készítmények egy további előnyös kiviteli alakja esetén egy 2-től 3-ig terjedő modullal rendelkező kristályos nátrium-rétegszilikátot alkalmazunk, amint azt az EP 0 436 835 sz. európai szabadalmi bejelentés ismerteti, amelynél az illető rétegszilikátot homokból és szódából állítjuk elő.

Egy másik, előnyös, a találmány szerinti kiviteli alak esetén az 1,9-től 3,5-ig terjedő modullal rendelkező, az EP 0 164 552, és/vagy EP 0 294 753 sz. európai szabadalmi leírások alapján előállított kristályos nátriumszilikátokat alkalmazzuk.

A fentiekben említett réteges, (I) általános képlettel rendelkező szilikátokat a Clariant GmbH (Németország) gyártja és hozza forgalomba Na-SKS név alatt, ilyen készítmények például az Na-SKS-1 ($\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, kenyait), az Na-SKS-2 ($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, magadiit), az Na-SKS-3 ($\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) valamint az Na-SKS-4 ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, makatit). Ezen, az előbb említett csoportba tartozó vegyületek közül a legalkalmasabb vegyületek az Na-SKS-5 ($\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), az Na-SKS-7 ($\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, natrosilit), az Na-SKS-9 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), az Na-SKS-10 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, kanemit), az Na-SKS-11 ($t\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), és az Na-SKS-13 (NaHSi_2O_5), különösen alkalmas az Na-SKS-6 ($\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$).



A kristályos rétegszilikátok áttekintő összefoglalása megtalálható például a „Hoechst High Chem Magazin 14/1993” kiadvány 33-38. oldalain, illetve a „Seifen-Öle-Fette-Wachse, 116. Jahrgang, Nr. 20/1990” kiadvány 805-808. oldalain közzétett cikkekben.

A találmány szerinti készítmények egy további előnyös kiviteli alakja esetén egy kristályos rétegszilikátból és citrátból, valamint kristályos rétegszilikátból és (ko-)polimer polikarbonsavból álló granulátum formájú keveréket - amint azt a DE 198 19 187 sz. német szabadalmi bejelentés ismerteti - vagy mint az például a WO 95/22592 sz. nemzetközi közzétételi iratban található, egy alkálszilikátból és alkálikarbonátból álló keveréket alkalmazunk, amely utóbbi a kereskedelmi forgalomban Nabion® 15 néven kapható.

A szerkezeti anyagok a találmány szerinti készítményekben adott esetben akár 90 tömeg%-nyi mennyiségben is jelen lehetnek, előnyösen azonban legfeljebb 75 tömeg%-nyi mennyiségben kerülnek alkalmazásra. A találmány szerinti mosószerekben ezek az anyagok különösen 5-50 tömeg%-nyi mennyiségben fordulnak elő. A találmány szerinti, kemény felületek, különösen edények gépi tisztítására alkalmas készítményekben a szerkezeti anyagok mennyisége különösen 5-88 tömeg%-nyi lehet, amely esetben előnyösen nem vízben nem oldódó szerkezeti anyagokat alkalmazunk.

Egy további, a találmány szerinti, különösen edények gépi mosására alkalmas, előnyös készítmény esetén 20-40 tömeg%-nyi vízzel oldható,

szerves szerkezeti anyagot, különösen alkálicitrátot, 5-15 tömeg% alkálikarbonátot és 20-40 tömeg% alkáli-diszilikátot alkalmazunk.

A találmány szerinti készítményekben történő felhasználásra alkalmas peroxid-vegyületek közül különösen a szerves persavak, illetve szerves savak persavas sói, így például a ftálimido-perkapronsav, a perbenzoesav, a di-perdodekán-disav sói, a hidrogén-peroxid, illetve a mosási körülmények között hidrogén-peroxidot kibocsátó szerves sók, így például perborát, perkarbonát, perszilikát és/vagy perszulfát, mint például a karoát. Amennyiben szilárd halmazállapotú peroxid-vegyületek alkalmazására kerül sor, úgy ezek felhasználhatók por, illetve granulátum formájában, amelyek lényegében ismert módon bevontak is lehetnek. Ha a találmány szerinti szerekben ilyen vegyületeket is alkalmazunk, úgy azok legfeljebb 50 tömeg%-ban, különösen 5 – 30 tömeg%-nyi mennyiségben kerülnek felhasználásra. Kis mennyiségű, ismert fehérítőszer-stabilizátor, így például foszfonátok, borátok illetve metaborátok és metaszilikátok illetve magnéziumsók, így például magnézium-szulfát hozzáadása célszerű lehet.

A fehérítőaktiváló tulajdonsággal rendelkező átmenetifém-komplexeken kívül alkalmazhatók továbbá a perhidrolízises körülmények között a peroxo-savakat hasító vegyületek, az ún. fehérítőaktivátorok is. Ilyen fehérítőaktivátorok és átmenetifém-fehérítőkatalizátorok kombinációt írnak le például a WO 97/36987 és a WO 95/27775 sz. nemzetközi közzétételi iratok.



Fehérítőaktivátorokként olyan vegyületek jöhetnek számításba, amelyek perhidrolízises körülmények között alifás, előnyösen 1-10 szénatomos, különösen 2-4 szénatomos peroxo-karbonsavakat és/vagy adott esetben szubsztituált perbenzoesavakat eredményeznek. Alkalmasak továbbá azok az anyagok is, amely az előbb említett szénatomszámmal rendelkező O- vagy N-acilcsoportokat és/vagy adott esetben szubsztituált benzoilcsoportokat viselnek.

Előnyösen alkalmazható vegyületek a többszörösen acilezett alkiléndiaminok, különösen a tetraacetil-etil-diamin (TAED); az acilezett triazin-származékok, különösen a 2,4-dioxo-hexahidro-1,3,5-triazin (DADHT); az acilezett glikolurilok, különösen a tetraacetil-glikoluril (TAGU); az N-acilimidek, különösen az N-nonanoil-szukcinimid (NOSI); az acilezett fenolszulfonátok, különösen az n-nonanoil- vagy izononanoil-oxi-benzolszulfonát (n- illetve izo-NOBS); a karbonsavanhidridok, különösen a ftálsavanhidrid; az acilezett többértékű alkoholok, különösen a triacetin vagy az etilén-glikol-diacetát; a 2,5-diacetoxi-2,5-dihidro-furán valamint a DE 196 16 693 és a DE 196 16 767 sz. német szabadalmi leírásokból ismert enolészterek valamint acetilezett szorbitol és mannitol, illetve ezen vegyületeknek az EP 0 525 239 sz. európai szabadalmi leírásban ismertetett keverékei (SORMAN); az acilezett cukorszármazékok, különösen a pentaacetil-glükóz (PAG), a pentaacetil-fruktóz, a tetraacetil-xilóz és az oktaacetil-laktóz; valamint az acetilezett, adott esetben N-alkilezett glükamin és glükonolakton; és/vagy az N-acetilezett laktámok, így például az N-benzoil-kaprolaktám, amely vegyületek a WO 94/27970, a WO 94/28102, a WO



94/28103, a WO 95/00626, a WO 95/14759 valamint a WO 95/14798 sz. nemzetközi közzétételi iratokból ismeretesek.

Szintén előnyösen alkalmazható vegyületek továbbá a DE 196 16 770 sz. német szabadalmi leírásban és a WO 95/14075 sz. nemzetközi közzétételi iratban ismertetett acil-laktámok. Alkalmazhatók továbbá a DE 44 43 177 sz. német szabadalmi leírásból ismert, hagyományos fehérítőaktivátorokból álló kombinációk is. Az ilyen fehérítőaktivátorokat általában a szokásos mennyiségben, előnyösen 0,5 - 10, különösen 1 - 8 tömeg%-ban alkalmazzuk a teljes készítmény tömegére vonatkoztatva. A hagyományos fehérítőaktivátorokon túlmenően vagy azok helyett alkalmazhatók még az EP 0 446 982 valamint az EP 0 453 003 sz. európai szabadalmakban ismertetett szulfonimineket is.

A találmány szerinti szerekben a találmány lényegét képező amilázon kívül alkalmazható enzimek lehetnek továbbá a lipázok, kutinázok, pullulanázok, hemicellulázok, cellulázok, oxidázok, lakkázok és peroxidázok illetve ezek keverékei. Ezeken kívül továbbá jelen lehetnek a találmány lényegét képező amilázoktól eltérő ilyen vegyületek is. Különösen alkalmasak például a gombákból illetve baktériumokból, így például *Bacillus subtilis*-ből, *Bacillus licheniformis*-ből, *Streptomyces griseus*-ből, *Humicola lanuginosa*-ból, *Humicola insolens*-ből, *Pseudomonas pseudoalcaligenes*-ből, *Pseudomonas cepacia*-ból vagy *Coprinus cinereus*-ből származó enzimátikus hatóanyagok. A találmány szerinti amilázokat és az adott esetben adalékként alkalmazott enzimeket a korai inaktiválódás megakadályozása érdekében hordozóanyagokhoz köthetjük vagy héjanyagokba burkolhatjuk, amint azt pél-



dául a WO 92/11347 vagy a WO 94/23005 sz. nemzetközi közzétételi irat ismerteti. Ezek az enzimek a találmány szerinti mosó- illetve tisztítószer-készítményekben előnyösen legfeljebb 5 tömeg%-ban, különösen 0,2 - 4 tömeg%-nyi mennyiségben lehetnek jelen.

Amennyiben a találmány szerinti készítmény proteázt tartalmaz úgy a készítmény proteolitikus aktivitása előnyösen 100 PE/g - 10000 PE/g, (PE=proteázegység) különösen 300 - 8000 PE/g közötti. Amennyiben a találmány szerinti készítményekben több enzimet is alkalmazunk úgy az történhet két egymástól elkülönülő illetve ismert módon külön konfekcionált enzim vagy egy egy granulátumban közösen konfekcionált enzimek - ahogy az például a WO 96/00772 vagy a WO 96/0773 sz. nemzetközi közzétételi iratok ismertetik - formájában is.

A találmány szerinti készítményekben, különösen a folyékony halmazállapotú vagy pasztózus készítményekben a víz mellett alkalmazható szerves oldószerek lehetnek például az 1-4 szénatomos alkoholok, különösen a metanol, etanol, izopropanol és a terc-butanol, a 2-4 szénatomos diolok, különösen az etilén-glikol és a propilén-glikol, valamint ezek keverékei és az ezen vegyületcsoportokból származtatható éterek. Az ilyen, vízzel elegyedő oldószerek a találmány szerinti készítményekben előnyösen nem több, mint 30 tömeg%-nyi, különösen 6 - 20 tömeg%-nyi mennyiségben kerülnek alkalmazásra.

Ezekén kívül a készítmények tartalmazhatnak további, a mosó- és tisztítószerekben szokásosan alkalmazott egyéb alkotóanyagokat is. Ezek, a tetszés szerint alkalmazott anyagok lehetnek például különösen enzimstabilizátorok, szürkülést gátló anyagok, színátviteli inhibito-



rok, habzásgátlók, és optikai világosítóanyagok valamint szín- és illatanyagok. Az ezüstkorróziós hatás kivédése érdekében a találmány szerinti, edények mosogatására alkalmas készítmények ezüstkorróziós inhibitorokat is.

Egy, a találmány szerinti, kemény felületek tisztítására alkalmas készítmény ezen kívül tartalmazhat továbbá ledörzsölő hatású alkotóelemeket, így például kvarcórleményeket, faórleményeket, műanyagórleményeket, krétákat illetve mikroméretű üveggolyócskákat, valamint ezek keverékeit. A ledörzsölő hatású anyagokat a találmány szerinti tisztítószernek előnyösen nem több, mint 20 tömeg%-nyi, különösen 5 - 15 tömeg%-nyi mennyiségben tartalmazzák.

Valamely kívánt, a szokásos komponensek összekeverése útján magától nem adódó pH-érték beállítása céljából a találmány szerinti szerek a rendszereket illetve a környezetet nem károsító savakat, különösen citromsavat, ecetsavat, borkősavat, almasavat, tejsavat, glikolsavat, borostyánkősavat, glutársavat, és/vagy adipinsavat de akár ásványi savakat, így például különösen kénsavat vagy bázisokat, különösen ammónium- vagy alkáli-hidroxidokat is tartalmazhatnak. Ilyen jellegű pH-szabályozók a találmány szerinti készítményekben előnyösen nem több, mint 20 tömeg%-nyi, különösen 1,2 - 17 tömeg%-nyi mennyiségben vannak jelen.

A találmány szerinti textilmosószerekben alkalmazott színátadást gátló anyagok lehetnek például különösen a poli(vinilpirrolidon), a poli(vinilimidazol), a polimer N-oxidok így például a poli-(vinil-piridin-N-



oxid) valamint a vinilpirrolidon és a vinilimidazol által alkotott kopolimerek.

A találmány szerinti készítményekben alkalmazott szürkülést gátló anyagoknak az a szerepe, hogy a szálakról leoldott szennyeződések a felülúszó anyagban szuszpendálva tartsa. Erre a vízzoldható, többnyire szerves természetű kolloidok, így például keményítők, enyvek, zselatinok, a keményítő vagy a cellulóz éter-karbonsavainak vagy éter-szulfonsavainak sói, vagy a keményítő vagy a cellulóz savas kénsav- észte-reinek sói alkalmasak. Erre a célra alkalmasak továbbá a vízzoldható, savas csoportokat tartalmazó poliamidok is. Továbbá, más, a fent említett keményítőszármazékoktól eltérő vegyületek, így például aldehid-keményítők is alkalmazhatók. Előnyösen alkalmazható vegyületek a cellulózáterek, így például a karboximetil-cellulóz (nátrium-só, a metil-cellulóz, a hidroxialkil-cellulóz; és a cellulóz-vegyeséterek, így például a metil-hidroxietil-cellulóz, a metil-hidroxipropil-cellulóz, a metil-karboximetil-cellulóz valamint ezek keverékei, amelyek a találmány szerinti vegyületekben a teljes készítmény tömegére vonatkoztatott 0,1 - 5 tömeg%-nyi mennyiségben lehetnek jelen.

A találmány szerinti textilmosószeres optikai világosítószerként diaminosztilbén-diszulfonsav-származékokat, illetve ezek alkálifém-sóit tartalmazhatják. Ilyen, alkalmas vegyület lehet például a 4,4'-bisz-(2-anilino-4-morfolino-1,3,5-triazinil-6-amino)-sztilbén-2,21-diszulfonsav vagy a hasonló felépítésű vegyületek, amelyek a morfolino-csoport helyén dietanol-amino-csoportot, metil-amino-csoportot, anilino-csoportot, vagy 2-metoxi-etil-amino-csoportot hordoznak. Világosító anyag-



ként jelen lehetnek továbbá szubsztituált-difenil-sztiril típusú vegyületek is, így például a 4,4'-bisz-(2-szulfosztiril)-difenil, a 4,4'-bisz-(4-klór-3-szulfosztiril)-difenil vagy a 4-(4-klór-sztiril)-4'-(2-szulfosztiril)-difenil alkálifém-sói. Szintén alkalmazhatók az előbb említett optikai világosítóanyagok keverékei is.

Különösen gépi mosóeljárásoknál lehet előnyös, ha a találmány szerinti készítményekhez szokásos habzásgátló anyagokat adagolunk. Ilyen, habzásgátló anyagként alkalmazható például természetes vagy szintetikus eredetű szappanok, amelyek jelentős mennyiségű 18-24 szénatomos zsírsavat tartalmaznak. Alkalmas, nem-tenzid jellegű habzásgátló anyagok lehetnek például az organo-polixiloxánok, valamint ezen anyagok mikrofinom, adott esetben szilanizált kovasavval, illetve paraffinokkal, viaszokkal, és mikrokristályos viaszokkal és ezek szilanizált kovasavval vagy bisz-zsírsav-alkilén-diamiddal alkotott keverékeivel képzett elegyei. Előnyösen alkalmazhatók továbbá a különböző habzásgátló anyagok által képzett keverékek is, így például a szilikonokból, paraffinokból vagy viaszokból képzett keverékek. A habzásgátló anyagok, különösen a szilikon- és/vagy paraffintartalmú habzásgátló anyagok egy granulált, vízben oldódó illetve diszpergálódó hordozóanyaghoz vannak kötve. Különösen előnyösek ebben e tekintetben a paraffinokból és a bisztearil-etilén-diamidból képzett elegyek.

A találmány szerinti szilárd készítmények előállítása semmiféle nehézségbe nem ütközik, és ismert módon, például porlasztva szárítással vagy granulálással kivitelezhető., amely folyamatok során az enzimek, és az egyéb, hőre érzékeny alkotóanyagok, mint például a fehérítősze-



rek hozzáadására adott esetben később, külön kerül sor. A növelt szárazanyag-tartalommal, különösen 650 - 950 g/l szárazanyag-tartalommal rendelkező, találmány szerinti készítmények előállítására alkalmas, egy extrudálási lépést is tartalmazó előnyös eljárás az EP 0 486 592 sz. európai szabadalomból ismeretes.

Egy további, előnyös, granulálási eljárást magába foglaló előállítási módszer leírása az EP 0 642 576 sz. európai szabadalomból ismeretes.

A találmány szerinti, egyfázisú vagy többfázisú, egyszínű vagy többszínű és különösen egy rétegből álló vagy több rétegből álló, tabletta formájú készítmények előállítása előnyös módon úgy történhet, hogy az összes alkotóelemet - adott esetben egy-egy rétegre vonatkoztatva - egy keverőben elkeverjük, majd az így kapott elegyet hagyományos tabletta-
tázógépen, így például excenterprésen vagy hengeres présen, 50 - 100 kN, előnyösen 60 - 70 kN erővel tablettákká préseljük. Különösen a többretegű tablettáknál lehet előnyös, amennyiben legalább egy réteget előre összepréselünk. Ez előnyösen 5 - 20 kN, különösen 10 - 15 kN erővel történhet. Így mindenfajta nehézségek nélkül törésálló, ám a felhasználási körülmények között megfelelően gyorsan oldódó normális körülmények között 100 - 200 N, előnyösen azonban 150 N feletti törési- illetve hajlítási szilárdságú tablettákhoz jutunk. Egy ilyen módon előállított tabletta előnyösen 10 - 50 g, különösen 15 - 40 g tömegű lehet. A tabletta térbeli kialakítása tetszőleges, így például kerek, ovális vagy szögletes vagy akár az ezek közti átmenetnek megfelelő formájú is lehet. A sarkok és az élek előnyösen lekerekítettek. A kerek formájú tabletták előnyösen 30 - 40 mm-es átmérővel rendelkeznek.

Különösen a sarkos vagy a négyszögletes tabletták nagysága - amely tabletták túlnyomó részt például egy mosogatógép adagolóberendezésén keresztül kerülnek bejuttatásra - függhet az adagolóberendezés geometriájától és befogadóképességétől is. Így például egyes előnyös kiviteli formák felülete (20 - 30 mm) x (34 - 40 mm), különösen azonban 26 x 36 mm vagy 24 x 38 mm lehet.

A folyékony halmazállapotú illetve pasztózus, találmány szerinti, a szokásos oldószereket tartalmazó oldat formájú mosó- illetve tisztítószerek előállítása során általában úgy járunk el, hogy az alkotóanyagokat egyszerűen összekeverjük, amely keveréket rögtön vagy feloldva, oldatként, automatikus keverőbe rakva dolgozhatunk fel a találmány szerinti készítményekké.

PÉLDÁK

1. példa

Egy edények gépi mosogatására alkalmas, 55 tömeg% nátrium-tripolifoszfátot (vízmentesnek véve), 4 tömeg% amorf nátrium-diszilikátot (vízmentesnek véve), 22 tömeg% nátrium-karbonátot, 9 tömeg% nátrium-perborátot, 2 tömeg% TAED-et, 2 tömeg% nemionos tenzidet illetve 2 tömeg% amiláz-granulátumot (Termamyl® 60T), valamint 1,4 tömeg%-nyi Bacillus lentus proteázból származó proteáz-granulátumot (200000 PE/g aktivitású) tartalmazó V1 tisztítószeret (100 tömeg%-ra vízzel, illat, illetve színyanyagokkal feltöltve), illetve egy V2 tisztítószeret, amely összetétele megegyezett a V1 tisztítószerével, azzal a különbséggel, hogy ez továbbá az EP 0832 969 sz. európai szabadalmi leírás szerinti, kobalt-tartalmú hatóanyag-kombináció olyan mennyiségét tartalmazta, amelynek eredményeképpen a szer kobalt-tartalma 100 ppm lett, és ezen kívül egy M1 és egy M2, találmány szerinti tisztítószeret, amelyek összetétele megegyezett a V1 tisztítószerével, azzal a különbséggel, hogy ezek továbbá az EP 0832 969 sz. európai szabadalmi leírás szerinti, kobalt-tartalmú hatóanyag-kombináció olyan mennyiségét tartalmazták, amelynek eredményeképpen a szer kobalt-tartalma 100 ppm lett, hasonlítottunk össze.

A tesztet a következőképpen végeztük:

Egy Miele® G575 mosogatógépbe (univerzális program, 20 g tesztkészítmény, vízkeménység: 14-16 °d, működési hőmérséklet: 55°C) kísérletenként 6 db, standardizált keményítőszennyeződéssel beszenyezett tányért helyeztünk el. A mosogatás után visszamaradó szennyező

dés mennyiségét gravimetriás módszerrel határoztuk meg, és a kiindulási mennyiséghez képest (100%) %-osan számoltuk ki. Az alábbi táblázatban az eltávolított szennyeződés mennyiségét %-os formában tüntetjük fel.

Tisztítási teljesítmény: (%-os keményítőeltávolítás)

Szer	Tisztítási teljesítmény (%)
V1	57
V2	83
M1	98
M2	69

Látható, hogy a találmány szerinti készítményekkel az egyéb készítményeknél lényegesen jobb tisztítási eredmények érhetők el. Lényegében ugyanez tapasztalható, amennyiben a találmány szerinti készítményekben a kobalt-tartalmú hatóanyag-kombinációt az eredetivel megegyező mértékű kobalt-koncentrációt eredményező mennyiségben klór—pentamin-kobalt(III) -kloriddal helyettesítjük.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Amiláz-tartalmú mosó- vagy tisztítószer, amely természetes eredetű *Bacillus amilolique-faciens*-ből származó amilázt, egy fehérítőhatást erősítő átmenetifém-komplexet, és a szokásos, az ilyen típusú enzimekkel összeférhető egyéb alkotóanyagokat tartalmazza.
2. Az 1. igénypont szerinti szer, azzal jellemezve, hogy 0,001 - 0,5 g, különösen 0,02 - 0,3 mg/g termék mennyiségű amilázt tartalmaz.
3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti szer, azzal jellemezve, hogy fehérítőhatást erősítő átmenetifém-komplexxként mangán-, vas-, kobalt-, réz-, molibdén-, vanádium-, titán- vagy ruténium-komplexet vagy ezek keverékeit alkalmazzuk.
4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti szer, azzal jellemezve, hogy fehérítőhatást erősítő átmenetifém-komplexxként előnyösen egy (I) általános képletű vegyületet, ahol
M egy átmeneti fém, amely kobalt, vas vagy ruténium lehet,
L jelentése egy egy koordinációs helyen kapcsolódó ligandum,
L² jelentése egy két koordinációs helyen kapcsolódó ligandum,
x értéke 0 - 5, és y értéke 0 - 2, azzal a feltétellel, hogy $x + 2y$ értéke legfeljebb 5 lehet,

A egy sóképző anion, és

n egy olyan szám, amelynek esetén az egy általános képletű vegyület nem rendelkezik töltéssel, alkalmazunk.

5. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti szer, azzal jellemezve, hogy fehéritőhatást erősítő átmenetifém-komplexxként egy olyan hatóanyag-kombinációt alkalmazunk, amely egy kétértékű átmenetifém – kobalt, vas, réz vagy ruténium - vízoldható sójának illetve ezek keverékeinek, egy vízoldható ammóniumsónak és adott esetben egy peroxid-alapú oxidálószernek valamint egy inert hordozóanyagnak az összekeverésével állítható elő.
6. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti szer, azzal jellemezve, hogy átmenetifém-komplexxként legalább egy, adott esetben N-alkilezett triaza-ciklononán-ligandumot alkalmazunk.
7. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti szer, azzal jellemezve, hogy fehéritőhatást erősítő átmenetifém-komplexxként egy (II) általános képletű vegyületet, ahol
UM mangán, vas, kobalt, ruténium vagy molibdén,
R jelentése alkilén-, alkenilén-, fenilén- vagy cikloalkilén-csoport, amely az X szubsztituensen kívül adott esetben 1-12 szénatomos alkil- vagy aril-csoporttal szubsztituált is lehet, ahol R-en belül a az UM-mel komplexet képező N-atomok közötti legrövidebb távolság 1-5 szénatomnyi,

X jelentése hidrogénatom, $-OR^3$ általános képletű csoport, nitro-csoport, fluoratom, klóratom, brómatom vagy jódatom,
 R^1 , R^2 és R^3 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1-4 szénatomos alkilcsoport,
 Y^1 és Y^2 jelentése egymástól függetlenül egy elektroneltoló szubsztituens, ahol Y^1 és Y^2 nem lehet egyaránt hidrogénatom, amennyiben R jelentése alkilén vagy ciklohexilén-csoport,
 Z^1 és Z^2 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, $-CO_2M$ vagy SO_3M általános képletű csoport vagy nitrocsoport,
M jelentése hidrogénatom vagy valamely alkálifém,
A egy töltés kiegyenlítő anionligandum,
alkalmazunk.

8. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti szer, azzal jellemezve, hogy fehérítőhatást erősítő átmenetifém-komplexxként a mangán, a vas, a kobalt, a ruténium, a molibdén, a titán, a vanádium és/vagy a réz olyan komplexeit, amelyek egy vagy több (III) általános képletű ligandumot tartalmaznak, ahol

R jelentése közvetlen kémiai kötés vagy adott esetben egy aminocsoporttal helyettesített 1-4 szénatomos alkilén-csoport,
A jelentése egy kondenzált vagy nem kondenzált gyűrűrendszer, és
B jelentése az A szubsztituens jelentésével megegyező, vagy hidrogénatom, hidroxics csoport, alkalmazunk.

9. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti szer, azzal jellemezve, hogy fehérítőhatást erősítő átmenetifém-komplexxként a mangán, a vas, a kobalt, a ruténium, a molibdén, a titán, a vanádium és/vagy a réz

olyan komplexeit, amelyek egy vagy több (IV) általános képletű ligandumot tartalmaznak, ahol

R jelentése közvetlen kémiai kötés vagy adott esetben egy aminocsoporttal helyettesített 1-4 szénatomos alkilénecsoport,

A jelentése egy kondenzált vagy nem kondenzált gyűrűrendszer, és

X jelentése egy hidroxil- vagy 1-4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált fenilgyűrű vagy egy adott esetben hidroxilcsoporttal szubsztituált 1-4 szénatomos alkilénecsoport,

alkalmazunk.

10. Az 1-9. igénypontok bármelyike szerinti szer, azzal jellemezve, hogy az átmenetifém-komplexet - az átmenetifém tömegére vonatkoztatva - legfeljebb 1 tömeg%-nyi, előnyösen 0,001 - 0,25 tömeg%-nyi mennyiségben alkalmazzuk.

11. Az 1-10. igénypontok bármelyike szerinti szer, azzal jellemezve, hogy legfeljebb 50 tömeg%-ban, különösen 5 - 30 tömeg%-nyi mennyiségben peroxidvegyületeket tartalmaz.

12. Az 1-11. igénypontok bármelyike szerinti szer, azzal jellemezve, hogy 0,5 - 10 tömeg%-nyi, különösen 1 - 8 tömeg%-nyi, perhidrolízises körülmények között a peroxosavakat hasító vegyületet tartalmaz.

13. *Bacillus amyloliquefaciens*-ből származó amiláz és egy átmenetifém-komplex kombinációjának alkalmazása mosó- és tisztítószerként különösen peroxidvegyületeket tartalmazó vizes mosó- illetve tisztító-

tóoldatokban történő felhasználásánál mutatott tisztítóhatásának fokozására.

14. A 10. igényponti szerinti alkalmazás, azzal jellemezve, hogy a tisztítási teljesítmény keményítőtartalmú és/vagy színes, különösen tea-eredetű szennyeződések esetén növekszik.

A meghatalmazott

ifj. Szentpéteri Ádám
szabadalmi ügyvivő
az S.B.C. & K. Nemzetközi
Szabadalmi Iroda tagja
H-1068 Budapest, Andrássy út 113.
Telefon: 34-24-950; Fax: 34-24-323

+ 1 rajz oldal
szl'

01/06/21

