

# PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

## 296 124

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLového  
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1999-2182**  
(22) Přihlášeno: **12.12.1997**  
(30) Právo přednosti: **20.12.1996 US 1996/770972**  
**16.06.1997 US 1997/049659**  
**10.11.1997 US 1997/65034**  
(40) Zveřejněno: **16.08.2000**  
**(Věstník č. 8/2000)**  
(47) Uděleno: **09.11.2005**  
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **11.01.2006**  
**(Věstník č. 1/2006)**  
(86) PCT číslo: **PCT/US1997/022694**  
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 1998/028393**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

**C11D 3/30** (1968.09)  
**C11D 3/386** (1974.07)

(73) Majitel patentu:

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

(72) Původce:

**Ofosu-Asante Kofi, Cincinnati, OH, US**  
**Owens Robert, Cincinnati, OH, US**  
**Vinson Phillip Kyle, Fairfield, OH, US**  
**Oglesby Janice Lee, West Harrison, IN, US**  
**Scheibel Jeffrey John, Loveland, OH, US**  
**Scheper William Michael, Lawrenceburg, IN, US**  
**Clarke Joanna Margaret, Ixelles, BE**  
**Kasturi Chandrika, Fairfield, OH, US**  
**McKenzie Kristen Lynne, Mason, OH, US**

(74) Zástupce:

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

(54) Název vynálezu:

**Detergentní prostředek na ruční mytí nádobí**

(57) Anotace:

Detergentní prostředek pro ruční mytí nádobí podle vynálezu obsahuje

a) účinné množství organického diaminu s nízkou molekulovou hmotností, který má obě konstanty pK1 a pK2 v rozmezí 8,0 až 11,5; a

b) od 0,5 do 90 % hmotn. aniontového surfaktantu účinného pro čištění;

přičemž pH detergentního prostředku, měřeno v 10% vodném roztoku, je v rozmezí 8,0 až 12, s tím, že organický diamin nezahrnuje 1,3-propandiamin a 1,4-butandiamin.

Detergentní prostředek pro ruční mytí nádobí lépe odstraňuje tuky, má výhodu lepšího penění, lepší stabilitu při nízké teplotě a lepší rozpouštěcí vlastnosti.

CZ 296124 B6

## Detergentní prostředek pro ruční mytí nádobí

### Oblast techniky

5 Vynález se týká detergentního prostředku na mytí nádobí, který obsahuje organické diaminy s nízkou molekulovou hmotností. Podrobněji řečeno, vynález je zaměřen na detergentní prostředky pro ruční mytí nádobí, které lépe odstraňují tuky a mají výhodu tvorby pěny. Detergenty podle tohoto vynálezu mají také lepší stabilitu při nízké teplotě, lepší rozpouštěcí vlastnosti. Detergentní prostředky podle tohoto vynálezu mohou být v libovolné formě, včetně granulí, pasty, gelu nebo kapaliny. Nejvýhodnější provedení je v kapalné nebo gelové formě.

15 Jsou-li detergenty pro ruční mytí nádobí formulovány pro pH nad 8,0, pak diaminy jsou mnohem účinnější náhradou za ionty Ca/Mg, používané při nízké koncentraci jako posilovače povrchové aktivity, které jsou již dlouho známy v oboru mytí nádobí. Diaminy poskytují současně všechny výhody při odstraňování tuků, pění, rozpouštění a při nízkoteplotné stabilitě. A to bez nevýhod spojených s aplikací iontů Ca/Mg.

### Dosavadní stav techniky

Běžné komerční prostředky pro ruční mytí nádobí obsahují dvojmocné ionty (Mg, Ca) k zajištění přiměřeného rozpouštění tuků v měkké vodě. Avšak přítomnost dvojmocných iontů ve formulacích obsahujících anionické, neionické nebo případně další surfaktanty (povrchově aktivní látky, 25 jako je např. alkyldimethylaminoxid, alkylenhoxylát, amid alkanoylglukózy, alkylbetainy) vede ke snížení rychlosti smísení produktu s vodou (a tudíž ke slabšímu povrchovému pění), k nedostatečnému vypláchnutí a k horší stabilitě při nízké teplotě. Mimo to příprava stabilních detergentů na mytí nádobí obsahujících ionty Ca/Mg je velmi obtížná vzhledem k vysrážení látek sloučených (adičně spojených) s ionty Ca a Mg, jakmile pH vzroste.

30 US 4 556 509 popisuje dikyselinové soli diaminů. Zjistili jsme, že tyto materiály za stejných podmínek mají různá omezení. Mimo to účinky jsou omezeny na tvrdost vody do 70 mg/kg. US 4 556 509 popisuje také použití vyplňujících členů C2 („C2 spacers“), jako např. dikyselinová sůl ethylendiaminu a ethoxylované diaminy. Obě tyto látky silně omezují účinnost při běžném 35 provedení.

Nyní bylo zjištěno, že použití určitých organických diaminů (podrobněji popsanych dále) se surfaktanty v prostředcích na mytí nádobí, které mají pH 8,0 až 12 (měřeno v 10% roztoku), vede k dokonalejšímu odstranění houževnatých potravinových skvrn a tuků a olejů v porovnání 40 s použitím iontů Mg nebo Ca v konvenčních detergentních prostředcích. Tyto organické diaminy také neočekávaně zlepšují stabilitu pěny v přítomnosti špíny, a to zejména špíny obsahující mastné kyseliny a proteiny.

45 Dále velká účinnost ve vynálezu uváděných diaminů při odstraňování tuků umožňuje omezení či vypuštění iontů Mg/Ca ve formulacích při zachování účinnosti vůči tukům. Odstranění iontů Mg/Ca dále vede k lepšímu rozpouštění, vyplachování a k větší stabilitě produktu při nízké teplotě.

Diaminy podle tohoto vynálezu v kombinaci se surfaktanty poskytují také výhodu v účincích na smysly. Bylo zjištěno, že přítomnost tohoto prostředku uděluje mycí kapalině „hedvábný“ pocit a 50 „příjemné“ (mírné) působení na kůži. Bylo zjištěno, že diaminy dodávají mycí kapalině také antibakteriální účinky. Specifické prostředky uváděné v tomto vynálezu jsou určeny speciálně pro mytí nádobí, avšak poměrně vysoké pH, deterzivní surfaktanty a volitelné enzymy jsou nežádoucí pro čištění kontaktních čoček.

Nyní bylo zjištěno, že uvedených výhod se dosáhne použitím organických diaminů s nízkou molekulovou hmotností při vyšším pH (8,0 až 12) a to v širokém rozsahu tvrdosti vody (8 až více než 1000 mg/kg).

- 5 US 4 556 509 popisuje použití dikyselinových solí organických diaminů s nízkou molekulovou hmotností v detergentech s rozsahem pH od 6 do 8.

JP 61131134 A 88/06/03 popisuje prostředky na čištění kontaktních čoček obsahující diaminy a reagující se sloučeninami halogenů, jako je 1,2-dichlorethan.

10

#### Podstata vynálezu

- 15 Detergentní prostředky podle tohoto vynálezu obsahují diaminy a surfaktanty. Přesněji řečeno, detergenty podle tohoto vynálezu obsahují.

a) účinné množství organického diaminu s nízkou molekulovou hmotností (méně než 400, výhodně méně než 200, a výhodněji 150 nebo méně), přičemž diamin má pK1 a pK2 (obojí) v rozmezí 8,0 až 11,5;

20

b) od 0,5 do 90 % hmotn. aniontového surfaktantu účinného pro čištění, přičemž pH detergentního prostředku (měřeno jako 10% vody roztok) činí 8,0 až 12, výhodně 9,2 až 12, výhodněji 8,5 až 11, a nejvýhodněji 8,5 až 10,2, s tím, že organický diamin nezahrnuje 1,3-propandiamin a 1,4-butandiamin.

25

Výhodný hmotnostní poměr surfaktantu (povrchově aktivní činidla) k organickému diaminu je v rozmezí 40 : 1 až 2 : 1, výhodněji 10 : 1 až 5 : 1.

30 Je výhodné, aby detergentní prostředky dále obsahovaly snížené množství iontů Mg/Ca ve srovnání se známými běžnými detergentními prostředky. Jinak řečeno, v prostředcích podle tohoto vynálezu se použije nejvíce 1,5 %, výhodněji nejvíce 0,6 % dvojmocných kovů, z nichž výhodné jsou vápník a hořčík. Nejvýhodnější je, jsou-li detergentní prostředky podle tohoto vynálezu v podstatě bez (tj. méně než 0,1 %) přídavných dvojmocných kovů.

35 Jako surfaktanty použitelné podle tohoto vynálezu se zvolí anionické nebo neionické surfaktanty, nebo jejich směsi. Výhodnými aniontovými surfaktanty podle vynálezu jsou: lineární alkylbensulfonáty, sulfonát, alfa-olefinu, sulfonáty, parafinu, methylesterů, alkylsulfáty, alkylalkoxysulfát, alkylsulfonáty, alkyl-alkoxylované sulfáty, sarkosináty, alkyl-alkoxy-karboxyláty, a taurináty. Výhodné neionické surfaktanty použitelné podle vynálezu se zvolí ze skupiny látek, tvořené alkyl-dialkylaminoxidem, alkylethoxylátem, alkanoylglukosamidem, alkylpolyglukosidem, 40 alkyl-betainy, a jejich směsí. V jednom velmi výhodném provedení se aniontový surfaktant zvolí z alkylsulfátů nebo alkyl-alkoxysulfátů nebo jejich směsí. V jiném vysoce výhodném provedení se za neiontový surfaktant zvolí aminoxid, alkylbetain, alkanoyl-glukosamid, nebo jejich směsí. Použije-li se směsí anionického a neionického surfaktantu, pak výhodný hmotnostní poměr anio- 45 nického k neionickému surfaktantu je v rozmezí 50 : 1 až 1 : 50, výhodněji 50 : 1 až 3 : 1. Při použití směsí aniontových a neiontových surfaktantů bude detergentní prostředek pro ruční mytí nádobí výhodně dále obsahovat enzym proteázu, enzym amylázu, nebo jejich směsí. Taková provedení detergentů pro ruční mytí nádobí dále výhodně obsahují ještě hydrotrop. Vhodným hydrotropem je sodík, draslík, amonium nebo ve vodě rozpustné substituované amonné soli 50 kyseliny toluensulfonové, naftalensulfonové, kumensulfonové nebo xylensulfonové.

55 Detergent výhodně dále obsahuje jeden nebo více deterzivních (povrchově aktivizujících) přísad, zvolených z následujících látek: polymery uvolňující špínu, disperzanty, polysacharidy, abraziva, baktericidy, inhibitory vzniku nových skvrn (a ztráty lesku), stavební (vyplňující) činidla, enzymy, barviva, tlumící činidla, zesilovače pění, zjasňovačů, protikorozní přísady, stabi-

lizační antioxidanty a chelanty (chelatační činidla). Do detergentních prostředků podle vynálezu lze zvolit také kationické surfaktanty, avšak výhodná provedení jsou v podstatě bez kationtových surfaktantů. Mimo to prostředky podle vynálezu jsou v podstatě bez halogenidových iontů (chloridu, fluoridu, bromidu nebo jodidu), a také v podstatě bez močoviny. Termínem „v podstatě“ se míní méně než 1 %, výhodněji méně než 0,1 % hmotnosti celkového prostředku, a nejvýhodněji 0 % přidané příslušné komponenty.

Mimo to detergentní prostředky pro ruční mytí nádobí obsahují dále enzymy, z nichž výhodné jsou: proteáza, lipáza, amyláza, celulóza a jejich směsi; nejvýhodnější enzymy jsou proteáza a amyláza.

Dále je výhodné, aby diaminy použité podle tohoto vynálezu byly v podstatě bez nečistot. Tímto „v podstatě“ se míní, že čistota diaminů je přes 95 %, tj. výhodně přes 97 %, výhodněji přes 99 %, a nejvýhodněji přes 99,5 %. Příkladem nečistot, které mohou být obsaženy v komerčně dodávaných diaminech, je 2-methyl-1,3-diaminobutan a alkyldihydropyrimidin. Mimo to se předpokládá, že diaminy budou bez oxidujících reaktantů (látek), aby nedošlo k degradaci diaminu a vývinu amoniaku. Dále je nutné při použití aminoxidového a/nebo jiného surfaktantu, aby tyto surfaktanty neobsahovaly peroxid vodíku. Přípustný obsah peroxidu vodíku v aminoxidu nebo v aminoxidové pastě, je 0 až  $40 \cdot 10^{-4}$  % hmotn., výhodněji 0 až  $15 \cdot 10^{-4}$  % hmotn. Aminové nečistoty v aminoxidu a betainech (jsou-li použity) musí být uvedeny na minimální úroveň, uvedenou výše pro peroxid vodíku.

Odstranění peroxidu vodíku z prostředků je důležité v případech, kdy tyto prostředky obsahují nějaký enzym. Peroxid může reagovat s enzymem a zrušit tak veškeré výhody, které enzym prostředku dodává. I malé množství peroxidu vodíku může u formulací obsahujících enzym způsobit problémy. Nicméně diaminy mohou reagovat s jakýmkoliv obsaženým enzymem a působit jako stabilizátor enzymů, a předejít tak reakci peroxidu vodíku s enzymem. Jedinou výhodou této stabilizace enzymů diaminem je, že vzniklé sloučeniny dusíku způsobují zápach prostředků obsahujících diamin. Působí-li diamin jako stabilizátor enzymů, nemůže již poskytovat výhody, pro které byl původně použit do prostředku, totiž schopnost odstraňovat tuky, zlepšit pěnivost, rozpouštěcí schopnost a stabilitu při nízké teplotě. Dává se tudíž přednost minimalizaci obsahu peroxidu vodíku, který se v invenčních formulacích pokládá za nečistotu, a používají se komponenty v podstatě bez peroxidu vodíku, a/nebo se použijí benzdiaminové antioxidanty přesto, že diamin může působit jako stabilizátor enzymů, přičemž byl vzniklý páchnoucí sloučeniny a snížil by se obsah diaminu schopného vykonat svou primární úlohu.

Je tedy důležité, aby prostředky podle tohoto vynálezu byly „bez zápachu“, tedy aby pach v prostoru hlavy zákazníka nezpůsobil negativní čichovou odezvu. Toho lze dosáhnout mnoha způsoby, včetně použití parfémů k zamaskování nežádoucích pachů, použití stabilizátorů jako jsou antioxidanty, chelanty atd., a/nebo použití diaminů, které jsou v podstatě bez nečistot. Bez uvážení teoretických hledisek se má za to, že to jsou nečistoty v diaminech, které způsobují většinu pachů v prostředcích podle tohoto vynálezu. Tyto nečistoty se mohou vytvořit během přípravy nebo uskladnění diaminů. Mohou se také vytvořit během přípravy nebo uskladnění prostředků podle vynálezu. Použití stabilizátorů jako jsou antioxidanty nebo chelanty se zabrání nebo předejde vytvoření těchto nečistot v daném prostředku, a to od doby přípravy až k poslednímu použití zákazníkem a i nadále. Nejvýhodnější je tudíž odstranit, potlačit a/nebo předejít tvorbě těchto pachů přidáním parfémů (vonidel), stabilizátorů a/nebo použitím diaminů, které jsou v podstatě bez nečistot.

Detergentní prostředky pro ruční mytí nádobí mohou podle tohoto vynálezu dále obsahovat také pekařskou sodu, a to zejména při formulacích pro pH pod 9. V případě použití je pekařská soda obsažena v množství od 0,5 do 5 %, výhodněji od 1 do 3 % z hmotnosti celkového prostředku.

Všechny díly, procenta a poměry použité v tomto vynálezu jsou hmotnostní, pokud není uvedeno jinak. Všechny citované dokumenty jsou svou podstatnou částí vtěleny do tohoto vynálezu.

Podrobný popis vynálezu

5 Definice. – Ve vynálezu detergentních prostředků se uvádí „účinné množství“ nebo „množství zlepšující odstraňování špíny“, týkající se jednotlivých komponent definovaných ve vynálezu. „Účinným množstvím“ diaminu a přídatných ingrediencí se ve vynálezu míní množství, které potlačuje ke zlepšení (cílenému nebo s 90% mírou pravděpodobnosti) účinnosti čistícího prostředku ve vztahu ke nejmenším k některým druhům špíny a skvrny. Tudíž v prostředku s určením zahrnujícím určité skvrny po tucích musí formulátor použít dostatečné množství diaminu, aby alespoň cílově (cíleně) zlepšil účinnost proti těmto skvrnám. V případě plně formulovaného detergentu je tedy důležité, aby diaminu bylo možno použít v takové hladině, která by zajišťovala při nejmenším cílené zlepšení čistící účinnosti, a zahrnovala by širokou paletu špíny a skvrn, jak bude patrné z příkladů uvedených dále.

15 Jak již bylo poznamenáno, diaminy se použijí v detergentních prostředcích podle vynálezu v kombinaci s deterzivními surfaktanty v množství účinných pro dosažení při nejmenším cíleného zlepšení čistící účinnosti. V kontextu s prostředky pro ruční mytí nádobí toto „používání množství“ mohou velmi kolísat nejen podle typu a síly zašpinění a skvrn, ale také podle teploty mycí vody, jejího objemu a délky doby, kdy je nádobí v kontaktu s mycí vodou.

20 Zvyky a praxe uživatelů detergentních prostředků sice doznává značných obměn, avšak bude zcela potlačovat, přidají-li se diaminy do těchto prostředků v množství 0,25 až 15 %, výhodněji 0,5 až 10 %, a nejvýhodněji 0,5 až 6 % hmotnostních.

25 V jednom z několika hledisek tento vynález poskytuje možnost účinnějšího odstraňování mastné či olejové špíny kombinováním specifických diaminů podle tohoto vynálezu se surfaktanty. Mastná či olejovitá „každodenní“ špína je směsí triglyceridů, lipidů, komplexních polysacharidů, mastných kyselin, anorganických solí a bílkovinných látek.

30 Předpokládáme (aniž bychom byli omezeni teoretickými hledisky), že velká účinnost proti tukům, dosahovaná s pomocí organických diaminů v širokém rozmezí tvrdosti vody (až do 0,1 % hmotn. – vyjádřeno v  $\text{CaCO}_3$ ) snižuje potřebu dvojmocných kovů v detergentu pro ruční mytí nádobí, které by zesilovaly účinnost v měkké vodě. Je velmi významné, že odstranění dvojmocných kovů z běžných formulací pro ruční mytí nádobí vede k výhodě rychlejšího smísení produktu s vodou (označovaného jako „rozpuštění“), povrchového pění, lepšího výpachu a ke stabilitě prostředku za nízké teploty.

40 Prostředky podle vynálezu je nutno formulovat podle požadavků zákazníka pro viskozity nad 0,05, výhodněji nad 0,1 a nejvýhodněji v rozmezí 0,1 až 0,4 Pa.s. V případě evropských formulací je nutno formulovat prostředky pro viskozity až 0,8 Pa.s.

45 Mimo to vyšší rychlost rozpouštění, dosahovaná snížením obsahu dvojmocných kovů, umožňuje formulátorovi vyrobit detergenty pro ruční mytí nádobí (a to zejména u kontaktních formulací) pro značně vyšší viskozity (např. 1,0 Pa.s a více), než jsou u konvenčních formulací, a dodržet při tom výtečnou rozpustnost a čistící účinnost. To je významná potenciální výhoda při výrobě kompaktních produktů s vyšší viskozitou a při zachování přijatelné rozpustnosti. Termínem „kompaktní“ nebo „ultra“ jsou míněny formulace se sníženou potřebou vody v porovnání s konvenčními kapalnými detergenty. Obsah vody je pot 50 %, výhodněji pod 30 % z hmotnosti detergentního prostředku. Tyto koncentrované produkty poskytují výhody jak zákazníkovi, který má produkt použitelný v menším množství, tak i výrobcí, který má nižší náklady na dopravu.

55 Větší účinnosti v odstraňování tuků a rozpouštění se dosáhne, udrží-li se pH detergentu v rozmezí 8,0 až 12. Tento rozsah pH se volí proto, aby obsah neprotonového diaminu (na jednom z atomů dusíku) byl během používání maximální.

Ve výhodném aspektu předloženého vynálezu prostředek obsahuje účinné množství nízkomolekulárního organického diaminu s pK1 a pK2, přičemž pK2 uvedeného diaminu je v rozmezí větším než 9,2 až 11 a pK1 uvedeného diaminu je v rozmezí od 8 do 11,5.

Ve výhodnějším aspektu předloženého vynálezu prostředek obsahuje účinné množství nízkomolekulárního organického diaminu s pK1 a pK2, přičemž pK2 uvedeného diaminu je v rozmezí 8 až 9,2 a pK1 uvedeného diaminu je v rozmezí od 8 do 11,5.

To je opak situace, kdy pH je pod 8 (viz US 4 556 509, Colgate), a kdy diamin je vysoce protonizován a má malou nebo žádnou zbytkovou ústožnou (útlumovou, pufrovou) kapacitu, nebo použije-li se předem vytvořené aminové soli nebo kvaternární deriváty.

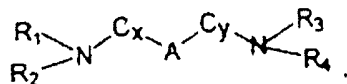
Diaminy. – Výhodnými organickými diaminy jsou ty, které mají pK1 a pK2 v rozmezí 8,0 až 11,5, výhodněji 8,4 až 11, a nejvýhodněji 8,6 až 10,75, ale kromě 1,3-propandiaminu a 1,4-butandiaminu. Materiály výhodnými z hlediska účinnosti a přístupnosti jsou 1,6-hexandiamin (pK1 = 11; pK2 = 10), 1,3-pentadiamin („Dytek EP“) (pK1 = 10,5; pK2 = 8,9), 2-methyl-1,5-pentadiamin („Dytek A“) (pK1 = 11,2; pK2 = 10,0). Jinými výhodnými materiály jsou primární/primární diaminy s alkylenovými rozmístovacími (vyplňovacími) členy v rozsahu C4 až C8, ale kromě 1,3-propandiaminu a 1,4-butandiaminu. Obecně lze říci, že primární diaminy jsou oproti sekundárním a terciárním diaminům výhodnější.

Definice pK1 a pK2 – Ve vynálezu používané „pK1“ a „pK2“ jsou veličiny odborníkům běžně známé jak „pKa“. pKa je zde použito stejným způsobem jaký používají odborníci v chemii. Hodnoty zde uváděné lze získat z literatury, jako je publikace Smitha a Martela „Critical Stability Constants“, sv. 2, „Amines“, Plenum Press. NY a Londýn, 1975. Další informace lze získat v příslušné firemní literatury, jaká je dodávána firmou Dupont – výrobcem diaminů.

Jako pracovní definici ve vynálezu uvádíme, že konstanta pKa diaminů je definována ve vodném roztoku při 25 °C a iontové síle v rozmezí 0,1 až 0,5 M. pKa je rovnovážná konstanta, která se mění s teplotou a iontovou silou; hodnoty uváděné v literatuře nejsou tudíž vždy vhodné, protože závisejí na metodě měření a podmínkách. K odstranění nejednoznačnosti jsou důležité podmínky a/nebo reference použité pro pKa zde uváděny tak, jak jsou definovány ve vynálezu nebo v publikaci „Critical Stability Constants“, sv. 2, „Amines“. Jednou z typických metod měření je potenciometrická titrace kyseliny hydroxidem sodným a stanovení pKa vhodnými metodami popsanými a odkazovanými v publikaci Shugara a Deana „The Chemist's Ready Reference Handbook“, McGraw Hill, N.Y., 1990.

Bylo zjištěno, že substituenty a strukturní modifikace snižují pK1 a pK2 pod 8,0 jsou nežádoucí a způsobují ztráty na účinnosti. Může to zahrnovat substituenty vedoucí k ethoxylovaným diaminům, hydroxyethyl-substituovaným diaminům, k diaminům s kyslíkem v poloze beta (a o něco méně gama) vůči dusíku ve vyplňujícím (rozmístovacím) členu (jako je např. triethylenglykoldiamin, „Jeffamine EDR 148“). Mimo to jsou nevhodné materiály založené na ethylendiaminu.

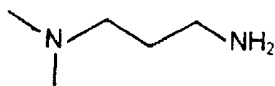
Diaminy použitelné podle vynálezu jsou definovány následující strukturou:



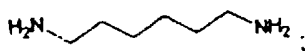
kde R<sub>1-4</sub> se nezávisle na sobě zvolí z těchto látek: H, methyl, –CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> a ethylenoxid; C<sub>x</sub> a C<sub>y</sub> se nezávisle na sobě zvolí z methylenových skupin nebo větvených alkylskupin, kde x+y činí 3 až 6; a A je volitelné, a zvolí se skupiny dodávající (donory) nebo odnímající elektrony tak, aby se upravila pKa na žádanou hodnotu. Je-li A přítomno, pak x a y musí být (každé) 1 nebo větší. Uvedené platí i tím, že organické diaminy nezahnují 1,3-propandiamin nebo 1,4-butandiamin.

Příklady výhodných diaminů:

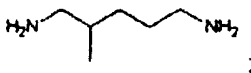
Dimethylamino-propylamin:



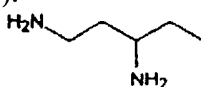
5 1,6-hexandiamin:



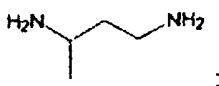
2-methyl-1,5-pentadiamin:



10 1,3-pentadiamin  
(k máni pod obch. názvem „Dytek EP“):



1-methyl-diaminopropan:

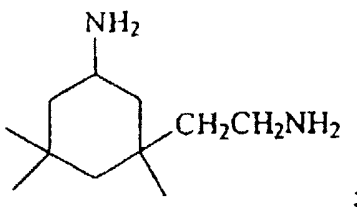


triethylenglykoldiamin (Jeffamine EDR 148):

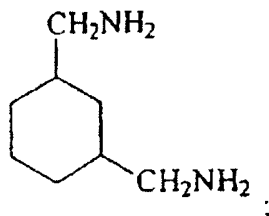
15



Izoforon-diamin:



1,3-bis(methylamin)-cyklohexan:



20 a jejich směsi.

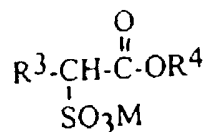
Při zkouškách s přibližně ekvimolární náhradou za Ca/Mg v takřka neutrálním pH (7 až 8) měly organické diaminy pouze stejnou účinnost v odstraňování tuků, jakou má Ca/Mg. Lepšího výsledku není možno dosáhnout ani s použitím Ca/Mg, ani s použitím organických diaminů při pH pod 8 nebo s použitím organických solí diaminů a dikyselin při pH pod 8.

Anionické surfaktanty. – Anionické surfaktanty použitelné podle tohoto vynálezu se výhodně zvolí z těchto látek: lineární alkyl-benzensulfonát, alfa-sulfonát, olefinu, sulfonátu parafinů,

methylestersulfonáty, alkylsulfáty, alkyl-alkoxysulfát, alkylsulfonáty, alkyl-alkoxykarboxylát, alkyl-alkoxylované sulfáty, sarkosináty, taurináty, a jejich směsi. Podle tohoto vynálezu se použije účinné množství anionického deterzivního (povrchově aktivního) surfaktantu, tj. 0,5 až 90 %, výhodněji 5 až 50 %, a nevýhodněji 10 až 30 % z hmotnosti tohoto surfaktantu.

Jedním typem aniontových surfaktantů použitelných podle vynálezu jsou alkyl-estersulfonáty. Tyto jsou žádoucí, protože je možno je získat z obnovitelných neropných zdrojů. Alkylester-sulfonátovou komponentu surfaktantu je možno připravit metodami známými v technické literatuře. Tak např. lineární estery karboxylických (karbonových) kyselin  $C_8$  až  $C_{20}$ , které se sulfonují plyným  $SO_3$  podle přípravku v časopise „The Journal of the American Oil Chemists Society“, 52 (1975), str. 323 – 329. Vhodným výchozím materiálem jsou přírodní mastné látky odvozené od tálového, palmového a kokosového atd. oleje.

Výhodným alkyl-ester-sulfonátovým surfaktantem, a to zejména pro prádelnické aplikace, jsou alkyl-ester-sulfonátové surfaktanty o strukturním vzorci:



kde  $R^3$  je  $C_8$ – $C_{20}$  hydroxykarbyl, výhodně alkyl, nebo jejich kombinace,  $R^4$  je  $C_{1-6}$  hydrokarbyl, výhodně alkyl, nebo jejich kombinace, a M je rozpustný kation vytvářející sůl. Vhodnou solí jsou soli kovů jako je sodík, draslík, a lithium, a soli substituovaného nebo nesubstituovaného amonia, jako jsou methyl-, dimethyl-, trimethyl a kvaternární amoniové kationty, jako např. tetramethyl-amonium a dimethyl-piperidinium, a dále kationty odvozené od alkanolaminů, jako např. monoetanolaminy, dietanolamin a trietanolamin. Výhodně  $R^3$  je  $C_{10-6}$  alkyl, a  $R^4$  je methyl, ethyl nebo izopropyl. Zejména výhodně jsou methylestersulfonáty, kde  $R^3$  je  $C_{14-16}$  alkyl.

Jiným typem aniontových surfaktantů důležitých pro použití podle vynálezu jsou alkylsulfonátové surfaktanty. Vedle výtečné celkové čisticí schopnosti při použití v kombinaci s amidy polyhydroxy-mastných kyselin (viz dále), se rozpuštěním alkylsulfátů dosahuje intenzivního odstraňování tuků a olejů v širokém rozmezí teplot, koncentrací při praní a doby praní (mytí); rovněž pro lepší formulovatelnost kapalných detergentních formulací jsou vhodné ve vodě rozpustné soli nebo kyseliny o vzorci  $ROSO_3M$ , kde R je  $C_{10-24}$ -hydroxykarbyl, výhodněji alkyl nebo hydroxyalkyl s  $C_{10-20}$ -alkylovou komponentou, a nevýhodněji  $C_{12-18}$ -alkyl nebo hydroxyalkyl, a kde M je H nebo kation, jako např. alkalický kov nebo kov alkalických zemin (skupina IA nebo IIA) (např. sodík, draslík, lithium, hořčík, vápník), kationty substituované nebo nesubstituovaného amonia jako je methyl-, dimethyl- a trimethyl-amonium a kvaternární kationty amonia, jako např. tetramethylamonium a dimethylpiperidinium, a kationty odvozené od alkanolaminů jako je etanolamin, dietanolamin, trietanolamin a jejich směsi, a podobně. Obecně řečeno, alkylové řetězce  $C_{12-16}$  jsou výhodnější pro nižší teploty praní či mytí (např. pod  $50^\circ\text{C}$ ), a alkylové řetězce  $C_{16-18}$  jsou výhodnější pro vyšší teploty (např. nad  $50^\circ\text{C}$ ).

Alkyl-alkoxylované sulfáty jsou další kategorií použitelných aniontových surfaktantů. Tyto surfaktanty jsou ve vodě rozpustné soli nebo kyseliny o vzorci  $RO(A)_mSO_3M$ , kde R je nesubstituovaná  $C_{10-24}$ -alkyl nebo hydroxyalkylskupina, která má  $C_{10-24}$ -alkylovou komponentu, výhodněji  $C_{12-20}$ -alkyl nebo hydroxyalkyl, a nevýhodněji  $C_{12-18}$ -alkyl nebo hydroxyalkyl, dále A je jednota ethoxy nebo propoxy, m je větší než nula, obvykle 0,5 až 6, výhodněji 0,5 až 3, a M je H nebo kation, jímž může být např. kov (jako sodík, draslík, lithium, vápník, hořčík, atd.), amonný kation nebo substituované amonium. Dle vynálezu lze použít také ethoxylovaných alkylsulfátů a propoxylovaných alkylsulfátů. Specifickými příklady substituovaných amoniových kationtů jsou methyl-, dimethyl-, trimethyl-amonium a kvaternární amonium, jako je tetramethylamonium, dimethylpiperidinium a kationty odvozené od alkanolaminů, např. monoethanolamin, diethanolamin a triethanolamin, a jejich směsi. Příkladnými surfaktanty jsou polyethoxylát (1,0)



$C_{12-18}$ -alkylsulfátu, polyethoxylát (2,25)  $C_{12-18}$ -alkylsulfátu, polyethoxylát (3,0)  $C_{12-18}$ -alkylsulfátu a polyethoxylát (4)  $C_{12-18}$ -alkylsulfátu, při čemž se za M vhodně zvolí sodík nebo draslík. Surfaktanty pro použití podle vynálezu je možno vyrobit z přírodního nebo syntetického alkoholu. Délky řetězců představují průměrné (střední) rozdělení uhlovodíku včetně větvení.

5 Ostatní anionické surfaktanty. – Do prostředků podle vynálezu je možno přidat také další anionické surfaktanty pro deterzivní účely. Mohou to být soli mýdel (včetně např. sodných, draselných, amonných solí a solí substituovaného amonia, jako jsou mono-, di- a triethanolaminové soli), dále  $C_{9-12}$  lineární alkylbenzensulfonáty,  $C_{8-22}$  primární a sekundární alkansulfonáty,  $C_{8-24}$ -olefinsulfonáty, sulfonované polykarbonové kyseliny připravené sulfonací produktu pyrolýzy citrátů kovů alkalických zemin, které jsou popsány např. v britském patentovém spise GB 1 082 179, alkylglycerol-sulfonáty, mastné oleylglycerolsulfáty, alkylfenol-ethylenoxid-ether-sulfáty, sulfonáty parafinu (voskových alkanů), alkylfosfáty, izothionáty, jako jsou acylizothionáty, N-acyl-tauráty, mastné amidy methyltauridu, alkyl-sukcinamáty a sulfosukcináty (sulfojantarany), monoestery sulfosukcinátu (zejména nasycené a nenasycené  $C_{12-18}$ -monoestery), diestery sulfosukcinátu (zejména nasycené a nenasycené  $C_{6-14}$ )-diestery, N-acylsarkosináty, sulfáty alkylpolysacharidů jakou jsou sulfáty alkylpolyglukosidu (neionické nesulfonované sloučeniny jsou popsány dále), větvené primární alkylsulfáty, alkyl-polyethoxy-karboxyláty, jako např. o vzorci  $RO(CH_2CH_2O)_kCH_2COO-M^+$ , kde R je  $C_{8-22}$ -alkyl, k je celé číslo od 0 do 10, a M je kation tvořící rozpustnou sůl, a dále jsou to mastné kyseliny esterifikované isethionovou kyselinou a neutralizované hydroxidem sodným. Vhodné jsou také pryskyřičné kyseliny a hydrované pryskyřičné kyseliny jako je kalafuna, hydrogenovaná kalafuna, a dále pryskyřičné kyseliny a hydrogenované pryskyřičné kyseliny přítomné v talovém oleji nebo od něho odvozené. Další příklady jsou uvedeny v publikaci Schwartz, Perryho a Bercha „*Surface Active Agents and Detergents*“, sv. I. a II. Četné takové surfaktanty jsou obecně uvedeny také v US 3 929 678, publ. 30. prosince 1975, (Laughlin aj.), sl. 23, řádek 58 až sl. 29, řádek 23.

30 Sekundární surfaktanty. – Sekundární detergentní (povrchově aktivní) surfaktanty se zvolí ze skupiny neiontových, kationtových, amfolytických a obojetně iontových látek, a z jejich směsí. Volbou typu a množství deterzivního surfaktantu spolu s dalšími přídatnými ingrediencemi lze formulovat detergentní prostředky pro použití v prádelnictví nebo v jiných čistících aplikacích včetně mytí nádobí. Příslušné surfaktanty se mohou tudíž velmi odlišovat podle předkládaného konečného použití. V dalším následuje popis vhodných surfaktantů.

35 Neionické detergentní surfaktanty. – Vhodné neionické detergentní surfaktanty jsou obecně popsány v US 3 929 67, publ. 30. 12. 1975 (Laughlin aj.), sl. 13, řádek 14 až sl. 16, řádek 6, který je zde uveden jako odkaz. Jako nevyčerpávající příklad použitelných neiontových surfaktantů lze uvést: alkyl-dialkyl-aminoxid, alkylethoxylát, alkanoylglukosamid, alkylbetainy, a jejich směsi.

40 Dalšími neiontovými surfaktanty pro použití dle vynálezu jsou: polyethylen- poly-propylen- a polybutylen-oxidové kondenzáty alkylfenolů. Obecně lze říci, že výhodné jsou polyethylen-oxidové kondenzáty. Mezi tyto sloučeniny patří kondenzační produkty alkylfenolů obsahujících alkylskupinu o 6 až 12 atomech uhlíku v přímém nebo i větveném řetězci, a alkyleneoxidu. Ve výhodném provedení je ethyleneoxid obsažen v množství 5 až 25 mol ethyleneoxidu na mol alkylfenolu. Komerčně dostupnými neiontovými surfaktanty tohoto typu jsou Igepal<sup>R</sup> CO-630, dodávaný firmou GAF Corporation; a Triton<sup>R</sup> X-45, X-114, X-100 X-102, všechny dodávané firmou Rohm&Haas Co. Tyto sloučeniny se obvykle uvádějí jako alkylfenol-alkoxyláty (např. alkylfenol-ethoxylát).

50 Kondenzační produkty alifatických alkoholů s 1 až 25 mol ethyleneoxidu. Alkylový řetězec alifatického alkoholu může být přímý nebo větvený, primární nebo sekundární, a obvykle 8 až 22 atomů uhlíku. Zejména výhodné jsou kondenzační produkty alkoholů obsahující 10 až 20 atomů uhlíku se 2 až 18 moly ethyleneoxidu na molekulu alkoholu. Příkladem komerčně dostupných neiontových surfaktantů tohoto typu je Tergitol<sup>R</sup> 15-S-9 (kondenzační produkt lineárního sekundárního  $C_{11-15}$ -alkoholu s 9 mol ethyleneoxidu), Tergitol<sup>R</sup> 24-L-6 NMW (kondenzační

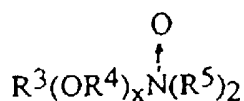
produkt primárního C<sub>12-14</sub>-alkoholu se 6 moly ethylenoxidu a s úzkým rozdělením molekulové hmotnosti), obojí dodávaný společností Union Carbide Corp.; Neodol<sup>R</sup> 45-9 (kondenzační produkt lineárního C<sub>14-15</sub>-alkoholu s 9 moly ethylenoxidu, Neodol<sup>R</sup> 23-6,5 (kondenzační produkt lineárního C<sub>12-13</sub>-alkoholu s 6,5 moly ethylenoxidu), Neodol<sup>R</sup> 45-7 (kondenzační produkt lineárního C<sub>14-15</sub>-alkoholu s 7 moly ethylenoxidu), Neodol<sup>R</sup> 45-4 (kondenzační produkt lineárního C<sub>14-15</sub>-alkoholu se 4 moly ethylenoxidu), které jsou dodávány společností Shell Chemical Company, a Kyro<sup>R</sup> EOB (kondenzační produkt lineárního C<sub>13-15</sub>-alkoholu s 79 moly ethylenoxidu, dodávaný společností The Procter & Gamble Company. Dalšími komerčně přístupnými neiontovými surfaktanty jsou Dobanol 91-8<sup>R</sup> firmy Shell Chemical Co. a Genapol UD-080<sup>R</sup> dodávaný firmou Hoechst. Tato kategorie neiontových surfaktantů bývá označována obvykle jako „alkylethoxyláty“.

Kondenzační produkty ethylenoxidu s hydrofobní bází vytvořenou kondenzací propylenoxidu s propylenglykolem. Hydrofobní část těchto sloučenin má výhodnou molekulovou hmotnost 1500 až 1800 a vytváří nerozpustnost ve vodě. Adice polyoxyethylenových skupin k této hydrofobní části vede u molekuly jako celku je zvýšení rozpustnosti ve vodě, a kapalný charakter produktu se uchová až k bodu, kdy obsah polyoxyethylenu činí 50 % celkové hmotnosti kondenzačního produktu, což odpovídá kondenzaci až 40 mol ethylenoxidu. Příkladem sloučenin tohoto typu jsou jisté komerčně dostupné surfaktanty Pluronic<sup>R</sup>, dodávaný společností BASF.

Další jsou kondenzační produkty ethylenoxidu s produktem reakce propylenoxidu a ethylendiaminu. Hydrofobní část těchto produktů sestává z reakčního produktu ethylendiaminu a přebytku propylenoxidu, a má obvykle molekulovou hmotnost 2500 až 3000. Hydrofobní část se kondenzuje s ethylenoxidem v takové míře, aby kondenzační produkt obsahoval 40 až 80 % hmotnosti polyoxyethylenu a měl molekulovou hmotnost 5000 až 11 000. Příkladem tohoto typu neiontových surfaktantů jsou určité komerčně dostupné sloučeniny Tetronic, dodávané firmou BASF.

Semi-polární neionické surfaktanty jsou zvláště kategorií neiontových surfaktantů zahrnující ve vodě rozpustné aminoxidy, obsahující jednu alkylovou skupinu (část) s 10 až 18 atomy uhlíku a dvě skupiny (části) zvolené z alkylových skupin a hydroxyalkylových skupin obsahujících 1 až 3 atomy uhlíku; dále zahrnující ve vodě rozpustné fosfinoxidy obsahující jednu alkylovou skupinu (část) s 10 až 18 atomy uhlíku a dvě skupiny (části) zvolené z alkylskupin nebo hydroxyalkylskupin obsahujících 1 až 3 atomy uhlíku; a zahrnují ve vodě rozpustné sulfoxidy obsahující jednu alkylovou část s 10 až 18 atomy uhlíku a jednu část zvolenou z alkylskupin a hydroxyalkylskupin o jednom až třech atomech uhlíku.

Semi-polární neionické detergentní surfaktanty zahrnují aminoxidové surfaktanty o vzorci:



kde R<sup>3</sup> je alkyl-, hydroxyalkyl- nebo alkyl-fenyl-skupina nebo jejich směs, obsahující 8 až 22 atomů uhlíku; R<sup>4</sup> je alkylenová nebo hydroxyalkylenová skupina o dvou až třech atomech uhlíku, nebo jejich směs; x je 0 až 3; a každé R<sup>5</sup> je alkyl- nebo hydroxyalkyl-skupina obsahující 1 až 3 atomy uhlíku, nebo je to polyethyloxidová skupina obsahující 1 až 3 ethylenoxidové skupiny. Skupiny R<sup>5</sup> mohou být navzájem spojeny, např. přes atom kyslíku nebo dusíku, a vytvoří kruhovou (cyklickou) strukturu.

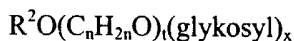
Tyto aminoxidové surfaktanty obsahují zejména C<sub>10-18</sub>-alkyl-dimethylaminoxidy a C<sub>8-12</sub>-alkoxyethyl-dihydroxyethyl-aminoxidy.

Alkylpolysacharidy uvedené v US 4 565 647, publ. 21. 01. 1986 (Llenado), mají hydrofobní skupinu obsahující 6 až 30 atomů uhlíku, výhodně 10 až 16 atomů uhlíku, a polysacharid (např. polyglykosid), a hydrofilní skupinu obsahující 1,3 až 10, výhodněji 1,3 až 3, a nejvýhodněji 1,3

až 2,7 sacharidových jednotek. Je možno použít každého redukujícího sacharidu obsahujícího 5 nebo 6 atomů uhlíku, jako např. glukózy, a glukosylové skupiny je možno nahradit galaktosovou a galaktosylovou skupinou. (Je možno zvolit připojení hydrofóbní skupiny do polohy 2-, 3-, 4- atd., čímž se glukóza nebo galaktóza dostane proti glukosidu nebo galaktosidu). Mezisacharidové vazby mohou být např. mezi jednu polohou další sacharidové jednotky a polohami 2, 3, 4 a/nebo 6 předcházejících sacharidových jednotek.

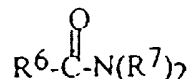
Volitelně avšak méně žádoucně je možno použít polyalkylenoxidového řetězce pro spojení hydrofobní skupiny a polysacharidové skupiny. Výhodným alkýlenoxidem je ethylenoxid. Typickými hydrofobními skupinami jsou alkylskupiny, a to nasycené nebo nenasycené, větvené nebo lineární, a obsahující 8 až 18, výhodněji 10 až 16 atomů uhlíku. Výhodnou alkylskupinou je lineární nasycená alkylskupina. Alkylová skupina může obsahovat až 3 hydroxyskupiny a/nebo polyalkylenoxidový řetězec může obsahovat až 10, výhodněji méně než 5 alkýlenoxidových skupin. Vhodnými alkylpolysacharidy jsou oktyl, nonyl, decyl, undecyl, dodecyl, tridecyl, tetradecyl, pentadecyl, hexadecyl, heptadecyl a oktadecyl, di-, tri-, tetra-, penta- a hexy-glukosidy, galaktosidy, laktosidy, glukózy, fruktózy, fruktózy a/nebo galaktózy. Vhodné směsi jsou kokosové alkyl di-, tri-, tetra- a penta-glukosidy a tálové alkyl tetra-, penta- a hexa-glukosidy.

Výhodné alkylpolyglykosidy mají vzorec



kde za  $R^2$  se zvolí alkyl, alkyl-fenyl, hydroxyalkyl, hydroxyalkyl-fenyl, a jejich směsi, v nichž alkylové skupiny mají 10 až 18, výhodněji 12 až 14 atomů uhlíku;  $n$  je 2 nebo 3, výhodněji 2;  $t$  je 0 až 10, výhodněji 0; a  $x$  je 1,3 až 10, výhodněji 1,3 až 3, a nejvýhodněji 1,3 až 2,7. Glykosyl se výhodně odvolí od glukózy. K přípravě těchto sloučenin se nejprve připraví alkohol nebo alkylpolyethoxy-alkohol, který pak reaguje s glukózou nebo zdrojem glukózy, a vytvoří glukosid (připojení v poloze 1). Potom je možno mezi polohou 1 a polohami 2-,3-, 4- a/nebo 6- (nejvýhodněji 2-) předcházejících glykosylových jednotek připojit další glykosylové jednotky.

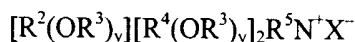
Amidy mastných kyselin jako surfaktanty mají vzorec:



kde  $R^6$  je alkylskupina se 7 až 21 (výhodně s 9 až 17) atomy uhlíku, a za každé  $R^7$  se zvolí vodík, nebo  $C_{1-4}$ -alkyl,  $C_{1-4}$ -hydroxyalkyl, nebo  $-(C^2H_4O)_xH$ , kde  $x$  kolísá od 1 do 3.

Výhodnými amidy jsou  $C_{8-20}$  amoniové amidy, monoetanolidy, dietanolamidy a izopropanolamidy.

Kationické surfaktanty. – Podle tohoto vynálezu se také do detergentních prostředků použijí kationické detenzivní surfaktanty. Kationtovými surfaktanty jsou amoniové surfaktanty, jako jsou alkyltrimethylamonium-halogenidy, a surfaktanty, které mají vzorec:



kde  $R^2$  je alkyl nebo alkylbenzylskupina s 8 až 18 atomy uhlíku v alkylovém řetězci, a za každé  $R^3$  se zvolí  $-CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH(CH_3)-$ ,  $CH_2CH(CH_2OH)-$ ,  $CH_2CH_2CH_2-$ , a jejich směsi; za každé  $R^4$  se zvolí  $C_{1-4}$ -alkyl,  $C_{1-4}$ -hydroxyalkyl, benzyl, nebo kruhové struktury vytvořené spojením dvou skupin  $R^4$ ,  $-CH_2CHOHCHOHCOHCH_2OH$ , kde  $R^6$  je jakákoliv hexóza nebo polymer hexózy s molekulovou hmotností pod 1000, a vodík není-li y kyslík;  $R^5$  je totéž jako  $R^4$ , nebo je to alkylový řetězec, v němž celkový počet atomů uhlíku v  $R^2$  plus  $R^5$  není větší než 18; každé  $y$  je 0 až 10 a součet hodnot  $y$  je 0 až 15; a  $X$  je jakýkoliv kompatibilní anion.

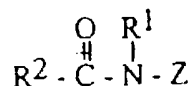
Další kationické surfaktanty použitelné podle vynálezu jsou popsány v US 4 228 044, publ. 10.10. 1980 (Cambre), který zde uvádíme jako odkaz na pramen.

Jiné surfaktanty. – Podle vynálezu se do detergentního prostředku použijí také amfolytické surfaktanty. Tyto surfaktanty je možno zhruba popsat jako alifatické deriváty sekundárních a terciárních aminů, nebo jako alifatické deriváty heterocyklických sekundárních a terciárních aminů, v nichž alifatický radikál může být lineární nebo větvený. Jeden z alifatických substituentů obsahuje nejméně 8 atomů uhlíku, běžně 8 až 18 atomů uhlíku, a nejméně jeden obsahuje anionickou solubilizační (pro vodu) skupinu, např. skupinu karboxy, sulfonát, sulfát. Viz US 3 929 678, publ. 30. 12. 1975 (Leughlin), sl. 19, řádky 18 – 35, kde jsou příklady amfolytických surfaktantů. Výhodnými amfotery jsou  $C_{12-18}$ -alkylethoxyláty („AE“) včetně tak zvaných alkylethoxylátů s úzkým píkem, a  $C_{6-12}$ -alkylfenolalkoxyláty (zejména tohoxyláty a smíšené ethoxy/propózy,  $C_{12-18}$ -betainy a sulfobetainy („sultainy“),  $C_{10-18}$ -aminoxidy, a jejich směsi.

Do detergentních prostředků je možno přidat také obojetně-ionické surfaktanty. Tyto surfaktanty je možno zhruba popsat jako deriváty sekundárních a terciárních aminů, deriváty heterocyklických sekundárních a terciárních aminů, nebo deriváty kvarterních amoniových, kvaternárních fosfoniových nebo terciárních sulfoniových sloučenin. Viz US 3 929 678, publ. 30. 12. 1975 (Leughlin aj.), sl. 19, řádek 38 až sl. 22, řádek 48, kde jsou příklady obojetně-iontových surfaktantů. Amfolytické a obojetně-ionické surfaktanty se obvykle použijí v kombinaci s jedním nebo více aniontových a/nebo neiontových surfaktantů.

Amid polyhydroxy-mastné kyseliny jako surfaktant. – Detergentní prostředky podle vynálezu obsahují také účinné množství amidu polyhydroxy-mastné kyseliny jako surfaktantu. Pojem „účinné množství“ se míní, že formulátor prostředku může zvolit určité množství amidu polyhydroxy-mastné kyseliny a vtělit je do prostředku tak, aby se zvýšila čisticí účinnost tohoto detergentního prostředku. Obvykle postačuje přidání 1 hmotn. procenta amidu polyhydroxy-mastné kyseliny, aby se zvýšila čisticí účinnost.

Detergentní prostředky podle vynálezu obvykle obsahuje 1 hmotn. %, výhodněji 3 % až 30 %, amidu polyhydroxy-mastné kyseliny jako surfaktantu. Tato amidová komponenta surfaktantu obsahuje sloučeniny s následujícím vzorcem:



kde  $R^1$  je H,  $C_{1-4}$ -hydrokarbyl, 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, nebo jejich směsi, výhodně  $C_{1-4}$ -alkyl, výhodněji  $C_1$  nebo  $C_2$ -alkyl, a nejvýhodněji  $C_1$ -alkyl (tj. methyl); a  $R^2$  je  $C_{5-31}$ -hydroxykarbyly, výhodně lineární  $C_{7-19}$ -alkyl nebo -alkenyl, výhodněji lineární  $C_{9-17}$ -alkyl nebo alkenyl, a nejvýhodněji lineární  $C_{11-15}$ -alkyl nebo alkenyl, nebo jejich směsi; a Z je polyhydroxyhydrokarbyl s lineárním hydrokarbylovým řetězcem a s nejméně s 3 hydroxyly přímo napojenými na řetězec, nebo jejich alkoxylovaný derivát (výhodně ethoxylovaný nebo propoxylovaný). Z se výhodně připraví z redukujícího cukru redukční aminační reakcí; výhodněji Z je glycetyl. Vhodnými redukujícími cukry jsou glukóza, fruktóza, maltóza, laktóza, galaktóza, manóza a xylóza. Jako surovinu lze použít vysoce dextrózový kukuřičný (obilný) sirup, vysoce fruktózový kukuřičný (obilný) sirup a vysoce maltózový kukuřičný (obilný) sirup, jakož i jednotlivé cukry uvedené výše. Tyto sirupy poskytují směs cukerných komponent pro Z. Jevšak třeba říci, že v žádném případě nejsou vyloučeny jiné vhodné suroviny. Je vhodné za Z zvolit některou z následujících skupin:  $-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_n-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-(\text{CHOH})_{n-1}-$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_2(\text{CHOR}')(\text{CHOH})-\text{CH}_2\text{OH}$ , a jejich alkoxylované deriváty, kde n je celé číslo od 3 do 5 včetně,  $R'$  je H nebo cyklický nebo alifatický monosacharid. Nejvýhodnější jsou glycityly, v nichž n je 4, zejména pak  $-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$ .

R' může být např. N-methyl, N-ethyl, N-propyl, N-izopropyl, N-butyl, N-2-hydroxyethyl, nebo N-2-hydroxypropyl.

- 5 Jako  $R^2-CO-N<$  může být např. kokosamid (tj. amid kyseliny kokosové atd.), stearamid, oleamid, leuramid, myristamid, kaprinamid, palmitamid, taloamid, atd.

Z může být 1-deoxyglucityl, 2-deoxygluktyl, 1-deoxymaltityl, 1-deoxylaktityl, 1-deoxygalaktyl, 1-deoxymanityl, 1-deoxymaltotrietyl, atd.

- 10 Metody přípravy amidů polyhydroxy-mastných kyselin jsou v oboru známy. Obecně je možno je připravit reakcí alkylaminu s redukujícím cukrem redukčně-aminační reakcí, až se vytvoří příslušný N-alkyl-polyhydroxyamin, a tento N-alkyl-polyhydroxyamin potom reaguje s mastným alifatickým esterem nebo triglyceridem v kondenzačně/amidačním stupni, a vytvoří se produkt, který je amid N-alkyl nebo N-polyhydroxy-mastné kyseliny. Způsoby přípravy prostředků
- 15 obsahujících amidy polyhydroxy-mastných kyselin jsou popsány např. v patentovém spise GB 809 060, publ. 18. 2. 1959 (Thomas Hedley & Co. Ltd.), US 2 965 576, publ. 20. 12. 1960 (E. R. Wilson), v US 2 703 798, publ. 8. 3. 1950 (Anthony M. Schwartz), a v US 1 985 424, publ. 25. 12. 1934 (Piggott), které zde uvádíme jako odkaz na prameny.

- 20 Stavební činidlo. – Prostředky podle tohoto vynálezu dále obsahují stavební systém. Pro použití dle vynálezu je vhodný každý běžný stavební (doplňující) systém včetně aluminosilikátových materiálů, silikátů, polykarboxylátů a mastných kyselin, a materiálů jako je thylendiamion-tetraacetát, včetně maskovačů iontů kovů jako je aminopolýfosfáty, zejména ethylendiamin-tetramethylen-fosfoniová kyselina a diethylentriamin-pentamethylenfosfoniová kyselina. Rovněž je
- 25 možno použít fosfatová stavební činidla, ač tato jsou méně vhodná, a to ze zřejmých ekologických důvodů.

- Vhodnými polykarboxylátovými stavebními činidly podle vynálezu jsou kyselina citronová, výhodně ve formě soli rozpustné ve vodě, deriváty kyselina jantarové (sukcináty) o vzorci
- 30  $R-CH(COOH)CH_2(COOH)$ , kde R je  $C_{10-20}$ -alkyl nebo alkenyl, výhodněji  $C_{12-16}$ , nebo kde R je substituováno hydroxylem, sulfoxylem nebo sulfonem. Konkrétními příklady jsou laurysukcinát (jantaran), myristylsukcinát, palmitylsukcinát, 2-dodecenylysukcinát, nebo 2-tetradecenylysukcinát. Je výhodné použít sukcinátová stavební činidla ve formě soli rozpustných ve vodě, včetně soli sodných, draselných, amonných a alkanolamonia.

- 35 Jinými vhodnými karboxyláty jsou oxodisukcináty a směsi tartrát (vínan)/monojantarová a tartrát/dijantarová kyselina, které jsou popsány v US 4 663 071.

- Vhodné mastné kyseliny jako stavební činidla (zejména pro kapalně provedení detergentu podle
- 40 vynálezu) jsou nasycené nebo nenasycené mastné kyseliny  $C_{10-18}$ , jakož i jejich příslušná mýdla. Výhodné nasycené druhy mají 12 až 16 atomů uhlíku v alkylovém řetězci. Výhodnou nenasycenou mastnou kyselinou je kyselina olejová. Další výhodný stavební systém pro kapalně detergentní prostředky je založen na dodeceny-l-jantarové kyselině a na kyselině citronové.

- 45 Soli stavebních činidel detergentních prostředků jsou obvykle obsaženy v množství 3 až 50 % hmotnosti prostředku, výhodně 5 až 30 %, a nejobvykleji 5 až 25 % hmotnosti prostředku.

- Případné přísady do detergentního prostředku. – Detergentní prostředky podle tohoto vynálezu mohou dále obsahovat jeden nebo více enzymů, které mají také čisticí účinnost. Jako enzym se
- 50 zvolí některá celulóza, hemicelulóza, peroxidáza, proteáza, glukó-amyláza, amyláza, lipáza, kutináza, xylanáza, reduktáza, oxidáza, fenoloxidáza, lipoxigenáza, lignináza, pululanáza, tannáza, pentózanáza, malanáza, betaglukanáza, arabinosidáza, nebo jejich směsi. Výhodnou kombinací je detergentní prostředek obsahující směs běžně použitelných enzymů, jako je proteáza, amyláza, lipáza, kutináza a/nebo celulóza.

55

Celulasy. – Celulasy použitelné podle tohoto vynálezu jsou buď bakteriální, nebo fungální. Vhodné celulázy jsou popsány v US 4 435 307 (Berbesgoard aj.), v němž se uvádí fungální celuláza, kterou produkuje Humicola insolens. Vhodné celulázy jsou uvedeny také v GB-A 2 075 028; GB-A 2 095 275 a v DE-OS 2 247 832.

5

Příkladem takových celuláz jsou celulázy produkované kmenem Humicola insolens (Humicola grisea var. thermoidea), a to zejména kmenem DSM 1800. Jiné vhodné celulázy produkované kmenem Humicola insolens jsou ty, které mají molekulovou hmotnost 50, izoelektrický bod 5,5 a které obsahují 415 aminokyselin. Zejména vhodné jsou ty celulázy, které zachovávají barevnost. Příkladem těchto jsou celulázy popisované v EP 0 495 257.

10

Enzymy peroxidázy se použijí v kombinaci se zdrojem kyslíku, jako např. s perkarbonátem, perborátem, persulfátem, peroxidem vodíku, atd. Používají se pro „rozpuštěcí bělení“ (bělení v roztoku), tj. k předejití přenosu barviv nebo pigmentů vyjmutých z jednoho substrátu během prací operace na jiný substrát, který je současně v pracím (mycím) roztoku. Enzymy peroxidázy jsou v oboru známy, jako např. křenová peroxidáza, lignináza, a halogenperoxidázy, jako je chlorperoxidáza a bromperoxidáza. Detergentní prostředky obsahující peroxidázy jsou popsány např. ve WO 89/0999813 a EP 0 540 784.

15

Uvedené celulázy a/nebo peroxidázy se běžně použijí do detergentního prostředku v množství aktivního enzymu 0,0001 % až 2 % z hmotnosti detergentního prostředku.

20

Proteolytický enzym. – Proteolytické enzymy mohou být živočišného nebo rostlinného původu, nebo z mikroorganismů (tyto jsou nejvýhodnější). Proteázy pro použití v detergentním prostředku jsou (bez omezení na tento výčet): trypsin, subtilisin, chymotrypsin, a proteázy typu elastase. Pro použití podle vynálezu jsou výhodné proteolytické enzymy typu subtilisimu. Zejména je výhodný bakteriální serin–proteolytický enzym, získaný z Bacillus subtilis a/nebo Bacillus licheniformis.

25

Výhodnými proteolytickými enzymy jsou Alcalase<sup>R</sup> (velmi vhodná), Esperase<sup>R</sup>, Savinase<sup>R</sup> firmy Novo Industri A/S, (Kodaň, Dánsko), dále Maxatase<sup>R</sup>, Maxacal<sup>R</sup> a Maxapem<sup>R</sup> firmy Gist-brocade (Delft, Holandsko), a subtilisin BPN a BPN' (výhodný), které jsou komerčně dostupné. Výhodnými proteolytickými enzymy jsou také modifikované bakteriální serin–proteázy vyráběné společností Genencor International, Inc. (San Francisco, Calif.), které jsou popsány v Evropském patentu 251 446B, uděleném dne 28. prosince 1994 (zejména stránka 17, 24 a 98), které jsou v tomto vynálezu nazývány „Protease B“. US 5 030 378, publ. 9. července 1991 (Venegas) odkazuje na modifikovaný bakteriální serin–proteolytický enzym (Genencor International), který zde nazýváme „Protease B“ (tentýž jako BPN'). Úplný popis Proteasy A a jejích variant včetně sekvence aminů viz v US 5 030 378, zejména ve sloupcích 2 a 3. Další proteázy jsou podávány pod obchodními názvy: Promase, Durazym, Opticlen a Optimase. Jako výhodný proteolytický enzym se tedy zvolí Alcalase<sup>R</sup> (Novo Industri A/S), BPN', Protease A a Protease B (Genencor), a jejich směsi. Nejvýhodnější je Protease B.

35

40

Pro použití dle tohoto vynálezu má zvláštní význam proteázy popisované v US 5 470 733.

45

Další výhodnou proteázou označovanou jako „Protease D“ je varianta karbonylhydrolázy, která má sled aminokyselin nezjištěný v přírodě, a která je odvozena od prekursoru karbonylhydrolázy substitucí různých aminokyselin několika (mnoha) zbytků aminokyselin v poloze (této karbonylhydrolázy), jež je ekvivalentní poloze +76, výhodně také v kombinaci s jednou nebo více polohami zbytků aminokyselin, které lze zvolit v následujících: +99, +101, +104, +107, +123, +27, +105, +109, +126, +128, +156, +166, +195, +197, +204, +206, +210, +216, +217, +218, +222, +260, +265, a/nebo +274, a to na základě číslování Bacillus amyloliquefaciens subtilisin, popsaného ve WO 95/10615 spise zveřejněném 20. dubna 1995 Genencor International (autor A. Baeck aj. o názvu „Protease-Containing Cleaning Compositions“) a vydaném jako US 5 679 630.

50

Použitelné proteázy jsou rovněž popsány v publikacích PCT: WO 95/30010, vyd. 9. listopadu 1995 firmou The Procter & Gamble Company; WO 95/30011 publ. 9. listopadu 1995 firmou The Procter & Gamble Company; WO 95/29979 vyd. 9. listopadu 1995 firmou The Procter & Gamble Company;

Enzym proteázy se použije do prostředku podle vynálezu v množství 0,0001 až 2 % aktivního enzymu z hmotnosti prostředku.

Lipáza. – Vhodné enzymy lipázy produkuje mikroorganismus skupin *Pseudomonas*, jako je *Pseudomonas stutzeri* ATCC 19.134, jak je uvedeno v GB 1 372 034. Z lipáz jsou vhodné ty, které vykazují pozitivní imunologickou křížovou reakci s antilátkou lipázy produkované mikroorganismem *Pseudomonas fluorescens* IAMM 1057. Tato lipáza je podávána firmou Amano Pharmaceutical Co. Ltd., Nagoya, Japonsko, pod obchodním názvem Lipase P „Amano“, zde dále označované jako „Amano-P“. Další vhodné lipázy jsou MI Lipase<sup>R</sup> a Lipomax<sup>R</sup> (Gist-Brocades). Jiné vhodné komerční lipázy jsou Amano-CESS, lipázy ex *Chromobacter viscosum*, např. *Chromobacter viscosum* var. *lipolyticum* NRRLB 3673 od firmy Toyo Jozo Co., Tagata, Japonsko; lipázy z *Chromobacter viscosum* od firmy U.S. Biochemical Corp. USA, a Diosynth Co., Holandsko, a lipázy ex *Pseudomonas gladioli*. Výhodnou lipázou pro použití podle vynálezu je enzym LIPOLASE<sup>R</sup>, odvozený od *Humicola lanuginosa* a dodávaný firmou NOVO, viz také EP 0 341 947. Varianty lipáz a amyláz stabilizované proti enzymům peroxidázy jsou popsány ve WO 94 14951 A (Novo). Viz také WO 92 05249 a RD 94359044.

Velmi výhodnou lipázou je lipolytický enzym D96L – varianta nativní lipázy odvozené od *Humicola lanuginosa*, popsaná ve WO96/16153. (Viz také WO 92/05249, kdy v nativní lipáze ex *Humicola lanuginosa* je v poloze 96 residuum kyseliny asparagové za leucin v poloze 98 se označuje jako: D96L). Je výhodné v případě *Humicola Lanuginosa* použít kmen DSM 4106.

Vzdor velkému počtu publikací o enzymech lipázy, širokého použití jako aditiva do pracích (mycích) prostředků dosud došla pouze lipáza odvozená od *Humicola lanuginosa* a produkovaná v *Aspergillus oryzae* jako v hostiteli. Je dodávána firmou Novo Nordisk pod obchodním názvem Lipolase<sup>R</sup> a Lipolase Ultra<sup>R</sup>, jak již bylo uvedeno výše. Firma Novo Nordisk vypracovala větší počet variant za účelem optimalizovat účinnosti Lipolasy v odstraňování skvrn. V dokumentu WO 92/05249 se popisuje, že D96L (což je varianta nativní lipázy z *Humicola lanuginosa*) zlepšuje účinnost odstranění skvrn po vepřovém sádle 4,4 krát oproti divoké lipáze (enzymy byly porovnávány v množství 0,075 až 2,5 mg proteinu na litr). Výzkumná zpráva čís. 35944, zveřejněná 10. března 1994 firmou Novo Nordisk uvádí, že varianta (D96L) lipázy se má přidávat v množství odpovídajícím 0,002 až 100 mg (tj. 5 až 500 000 LU/litr) varianty lipázy na litr prací (mycí) kapaliny.

Rovněž jsou vhodné kutinázy (EC 3.1.1.50), které lze považovat za zvláštní druh lipáz, a to zejména lipáz, které nevyžadují aktivaci na rozhraní fází. Přidávání kutináz do detergentních prostředků bylo popsáno např. ve WO 88/09367 (uděleno pro Genencor).

Lipázy a/nebo kutinázy se normálně přidávají do detergentního prostředku v množství 0,0001 až 2 % aktivního enzymu z hmotnosti prostředku.

Amyláza – Amylázy (alfa a/nebo beta) se přidávají za účelem odstranění skvrn na bázi uhlohydrátů. Vhodnými amylázami jsou Termamyl<sup>R</sup> (Novo Nordisk), Fungamyl<sup>R</sup> a BAN<sup>R</sup> (Novo Nordisk). Enzymy mohou být libovolného vhodného původu, tedy rostlinného, živočišného, bakteriálního, fungálního a z kvasinek. Enzymy amylázy se běžně přidávají do detergentního prostředku v množství 0,001 až 2 %, výhodně 0,001 až 0,5 %, výhodněji 0,005 až 0,1 %, a nejvýhodněji 0,0001 až 0,05 % aktivního enzymu z hmotnosti detergentního prostředku.

Amylázy jsou také popsány ve WO 95/26397. Další specifické amylázy použitelné do detergentních prostředků podle tohoto vynálezu jsou:

- 5 a) alfa-amylázy charakterizované tím, že mají specifickou aktivitu nejméně o 25 % vyšší, než je specifická aktivita Termamylu<sup>R</sup>, a to v rozmezí teplot 25 až 55 °C v rozmezí pH 8 až 10, měřeno zkouškou Phadabas<sup>R</sup> – stanovení aktivity alfa-amylázy. Tato zkouška Phadabas – stanovení aktivity alfa-amylázy je popsána ve WO 95/26397 na straně 9–10.
- 10 b) alfa-amylázy podle a), které obsahují aminosekvence uvedené v seznamu SEQ ID z výše citovaného pramene, nebo alfa-amyláza, která je při nejmenším z 80 % homologní se sekvencí aminokyselin uvedenou v seznamu SEQ ID:
- 10 alfa-amylázy podle a) získané z alkalofilního Bacillus species, které se terminálu N mají následující sekvenci aminokyselin: His–His–Asn–Gly–Thr–Asn–Gly–Thr–Met–Met–Gln–Tyr–Phe–Glu–Trp–Tyr–Leu–Pro–Asn–Asp.
- 15 c) Polypeptid se považuje za X% homolog mateřské (výchozí) amylázy, jestliže porovnání příslušných sekvencí aminokyselin (provedené přes algoritmus popsany např. Lipmanem a Pearsonem v časopise „Science“ 227, 1985, str. 1435) potvrdí identitu na X %.
- 20 d) alfa-amylázy podle a) až c), kdy alfa-amyláza byla získána z alkalofilního Bacillus species, a to zejména v některého z kmenů NCIB 12289, NCIB 12512, NCIB 12513 a DSM 935.
- 25 e) V kontextu s tímto vynálezem termín „byla získána“ nenaznačuje pouze, že amyláza byla produkována kmenem Bacillus, nýbrž také, že tato amyláza zakódovaná sekvencí DNA (izolovanou z kmene Bacillus), byla produkována v hostitelském organismu transformovaném touto sekvencí DNA. alfa-amyláza vykazující pozitivní aminologickou křížovou reaktivitu s protilátkami působícími proti alfa-amyláze, která má sekvenci aminokyselin odpovídající příslušnou alfa-amylázám uvedeným v bodech (a až d).
- 30 f) Varianty následujících mateřských alfa-amyláz, které (i) mají jednu sekvenci aminokyselin odpovídající sekvenci některé z alfa-amyláz uvedených v bodu (a až e), nebo (ii) vykazují nejméně 80% homologii (shodnost) s jednou nebo více uvedenými sekvencemi aminokyselin, a/nebo vykazují imunologickou křížovou reaktivitu s protilátkami působícími proti alfa-amyláze s uvedenými sekvencemi aminokyselin, a/nebo je zakódovaná sekvencí DNA hybridizující stejný vzorek jako sekvence DNA kódující alfa-amylázu s uvedenou sekvencí aminokyselin; v těchto variantách:
- 35 1. nejméně jeden zbytek aminokyseliny z uvedené mateřské alfa-amylázy byl zrušen (vynechán); a/nebo
2. nejméně jeden zbytek aminokyseliny z uvedené mateřské alfa-amylázy byl nahrazen jiným zbytkem aminokyselin; a/nebo
- 40 3. nejméně jeden zbytek aminokyseliny byl vložen (přidán) do uvedené mateřské alfa-amylázy;
- přičemž uvedené varianty musí mít aktivitu alfa-amylázy a nejméně jednu z vlastností uvedené mateřské (výchozí) alfa-amylázy: vyšší tepelnou stabilitu, zvýšenou odolnost (stabilitu) proti oxidaci, sníženou závislost na iontu Ca, zvýšenou stabilitu a/nebo alfa-amylolytickou aktivitu při neutrálních až poměrně vysokých hodnotách pH, zvýšenou alfa-amylolytickou aktivitu při poměrně vysoké teplotě, a vyšší nebo nižší izoelektrický bod (pI) tak, aby jeho hodnota pro alfa-amylázu se lépe přizpůsobila hodnota pH daného prostředí.
- 50 Další amylázy vhodné pro použití podle tohoto vynálezu jsou např. alfa-amylázy popisované ve vynálezu GB 1 296 839 uděleném firmě Novo: RAPIDASE<sup>R</sup> firmy International Bio-Synthetics Inc. a TERMAMYL<sup>R</sup> firmy Novo. Velmi použitelný je FUNGAMYL<sup>(R)</sup> (Novo). Sestavování enzymů s lepší stabilitou (např. oxidativní stabilitou) je známo, viz např. příspěvek



v J. Biological Chem., sv. 260, čís. 11 (červen 1985), str. 6518–6521. Jistá výhodná provedení dnešních prostředků využívají amyláz se zlepšenou stabilitou v detergentech pro automatické mytí nádobí; týká se to zejména TEMAMYL<sup>R</sup> se zvýšenou oxidativní stabilitou měřenou oproti referenčnímu bodu –Temamyl je komerčně využíván od r. 1993. Tyto výhodné amylázy podle vynálezu mají všechny vlastnosti „podpořené stability“, a jsou při nejmenším charakterizovány měřitelným zlepšením jedné nebo více vlastností: oxidativní stability např. vůči peroxidu vodíku/tetraacethylethylendiaminu v ústojném roztoku při pH 9 až 10; tepelné stability např. při běžné teplotě praní při 60 °C; nebo alkalické stability např. při pH 8 až 11, měřeno oproti výše uváděnému referenčnímu bodu amylázy. Stabilitu je možno měřit libovolným, v oboru známým testem, viz např. odkazy v dokumentu WO94/02597. Amylázy se zvýšenou stabilitou je možno obdržet od firmy Novo nebo Genencor International. Jedna třída vysoce výhodných amyláz podle vynálezu má společnou vlastnost, že s pomocí místně směřované mutagenese jsou odvozené od jedné nebo více *Bacillus*-amylas, zejména *Bacillus*-alfa-amylas, a to bez ohledu na to, zda bezprostředními prekursori (předchůdci) byly jeden, dva nebo více kmenů. Pro použití v detergentních prostředcích podle vynálezu jsou výhodné amylázy se zvýšenou oxidativní stabilitou (oproti výše uvedené referenční amyláze) a to zejména u prostředků pro bělení, výhodněji pro bělení kyslíkem (na rozdíl od bělení chlorem). Tyto výhodné amylázy obsahují a) amylázu podle již zmíněného dokumentu WO 94/02597 (Novo) publ. 3. února 1994, s mutantem (jak bude dále znázorněno), v němž je alaninem nebo threoninem, výhodněji threoninem, provedena substituce mezioninového zbytku, umístěného v poloze 197 alfaamylázy z *B. licheniformis*, známé jako TERMAMYL<sup>R</sup>, nebo variace v homologové (shodné), poloze u podobné mateřské amylázy, jako je *B. amyloliquefaciens*, *B. subtilis*, nebo *B. stearothermophilus*; b) amylázy se zvýšenou stabilitou, popsané Firmou Genencor International v příspěvku s názvem „Oxidatively Resistant alpha-Amylases“, předneseném na 207.sjezdu Americké chemické společnosti (13. – 17. března 1994) C. Mitchinsonem. Zde je poznamenáno, že bělicí složky v detergentech pro automatické mytí nádobí inaktivují alfaamylázy, avšak že Genencor vyrobil amylázy se zlepšenou oxidativní stabilitou z *B. licheniformis* NCIB8061. Bylo zjištěno, že nejsnáze modifikovatelným zbytkem je methionin (Met). Met byl substituován postupně v polohách 8, 15, 197, 256, 304, 366 a 438, což vedlo ke specifickým mutantům, z nichž zvláště důležité jsou M197L a M1297T, při čemž nejstabilnější variantou je M197T. Stabilita byla měřena u CASCADE<sup>R</sup> a u SUNLIGHT<sup>R</sup>; c) modifikací bezprostředně výchozí amylázy, jak je to popsáno v dokumentu WO 95/10603 A; tyto varianty dodává Novo pod obchodním názvem DURAMYL<sup>R</sup>. Další zvláště výhodné amylázy se zvýšenou oxidativní stabilitou jsou popsány v dokumentech WO 94/18314 (Genencor International) a WO 94/02597 (Novo). Je možno použít i jinou amylázu se zvýšenou oxidativní stabilitou, a to např. odvozenou (s použitím mutagenese směřované na určité místo) od známých chimérických, hybridních nebo prostých forem výchozího mutantu běžně dostupných amyláz. Jsou k mání i jiné výhodné modifikace enzymů, viz WO 95/09909 A (Novo).

Podle vynálezu se přidávají také různé enzymy karbohydrázy, které způsobují antimikrobiální aktivitu. Těmito enzym jsou endoglykosidáza, typ II endoglykosidázy a glukosidáza, které jsou popsány v patentech US 5 041 236, US 5 395 541, US 5 238 843 a US 5 356 803, jejichž závěry jsou do tohoto patentu pojaty. Je ovšem samozřejmé, že lze použít i jiných enzymů s antimikrobiální aktivitou, včetně peroxidáz, oxidáz a různých jiných enzymů.

Systém stabilizace enzymů. – Prostředky podle vynálezu obsahující enzym výhodně obsahují také 0,001 až 10 %, výhodněji 0,005 až 8 %, a nejvýhodněji 0,01 až 6 % hmotn. systému stabilizujícího enzym. Systémem stabilizujícím enzym může být jakýkoliv stabilizační systém, který je kompatibilní s deterzivním enzymem. Takový systém může být od počátku inherentně vložen spolu s jinými formulačními položkami, nebo může být přidán zvlášť např. formulátorem nebo výrobcem enzymů kompatibilních s detergentem. Takový stabilizační systém může obsahovat např. iont vápníku, kyselinu boritou, propylenoxid, karboxylové kyseliny s krátkým řetězcem, kyselinu bornatou, a jejich směsi, a je určen k zvládnutí různých stabilizačních problémů v závislosti na typu a fyzikální formě detergentního prostředku.

Jedním stabilizačním řešením je použití ve vodě rozpustných zdrojů iontů vápníku a hořčíku v dohotovovaném prostředku, čímž jsou enzymu poskytnuty tyto ionty. Ionty vápníku jsou obecně účinnější než ionty hořčíku, a podle vynálezu jsou účinnější, byl-li použit pouze jeden typ kationu. Typické detergentní prostředky, zejména kapalně, obsahují 1 až 30, výhodněji 2 až 20, a  
 5 nejvýhodněji 8 až 12 milimol iontů vápníků na litr hotového detergentního prostředku, ačkoliv jsou možné variace, a to v závislosti na různých faktorech, jako je počet druhů enzymů, typ a množství přidaných enzymů. Je výhodné použít ve vodě rozpustné soli vápníku nebo hořčíku, jako je např. chlorid vápenatý, hydroxid vápenatý, mravenčan vápenatý, jablečnan vápenatý, maleinam (maleát) vápenatý a acetát vápenatý; obecněji řečeno, je možno použít síran vápenatý  
 10 nebo soli hořčíku odpovídající v příkladu uvedeném solím vápníku. Je ovšem možno použít ještě vyšších hladin vápníku nebo hořčíku, jako např. k podpoře účinku na rozpad tuků v případě určitých typů surfaktantů.

Jiným stabilizačním systémem je použití borátů, viz Severson, US 4 537 706. V případě použití  
 15 se borátové stabilizátory použijí v množství až 10 % hmotn. nebo více, ačkoliv pro kapalně detergenty jsou vhodnější 3 % hmotn. kyseliny borité nebo jiné borité sloučeniny, jako je např. borax nebo ortoborát. Místo kyseliny borité lze použít substituovaných derivátů kyseliny borité jako je fenylbornatát kyselina, butanbornatá kyselina, p-bromfenylbornatá kyselina a podobně; použití takovýchto substituovaných derivátů bórů umožňuje použít v detergentních prostředcích  
 20 menší množství celkového bóru.

Stabilizační systémy určitých čisticích prostředků, jak např. prostředků pro automatické mytí nádobí, dále obsahují 0 až 10 %, výhodněji 0,01 až 6 % hmotn. vymývačů chlorových čisticích  
 25 prostředků; tyto vymývače se přidávají, aby se předešlo porušení a inaktivaci enzymů (zejména v alkalických podmínkách) chlorovými složkami obsaženými v mnohých užitkových vodách. Ačkoliv obsah chloru ve vodě bývá nepatrný (běžně v rozmezí  $0,5 \cdot 10^{-4}$  % hmotn. až  $1,75 \cdot 10^{-4}$  % hmotn.), obsah volného chloru v celkovém objemu vody přicházející do styku s enzymem např. při mytí nádobí nebo praní prádla bývá poměrně velký; stabilita enzymu vůči chloru bývá tedy často problematická. perborát nebo perkarbonát má sice schopnost reagovat s chlorem a bývá  
 30 obsažen v některých instantních prostředcích v množství počítaném odděleně od stabilizačního systému, avšak obecně řečeno použití dalších stabilizátorů proti chloru nemusí být podstatné, i když s jejich použitím se dosahuje lepších výsledků. Vhodné anionty vymývajících chlor jsou široce známy a snadno přístupné, a bývají to soli obsahující kationty amonia se siričitanem (sulfitem), bisulfitem, tiosulfitem, tiosulfátem, jodidem atd. Podobně lze použít antioxidantů jako  
 35 jsou karbamáty, askorbáty atd. organické aminy jako je ethylendiamin-tetraoctová kyselina (EDTA) nebo její sůl s alkalickým kovem, monoetanolamin (MEA), a její směsi. Podobně lze přidávat speciální systémy inhibice enzymů tak, aby různé enzymy měly maximální kompatibilitu. Je-li to žádáno, je možno použít i jiné běžné vymývače jako je bisulfát, nitrát, chlorid, zdroje peroxidu vodíku jako je tetrahydrát perborátu sodného, monohydrát perborátu sodného a perkarbonát sodný, a rovněž fosfát, kondenzovaný fosfát, acetát, benzoát, citrát, mravenčan (fosfát),  
 40 laktát, jablečnan (malát), vínan (tartrát), salicylát atd., a jejich směsi. Obecně řečeno, funkce vymývání chloru mohou sice převzít i přísady samostatně uvedené u lépe poznaných funkcí (jako např. zdroje peroxidu vodíku), avšak neexistuje absolutní požadavek přidávat zvlášť vymývač chloru, není-li v požadovaném rozsahu, a i potom se vymývač přidává pouze z hlediska dosažení  
 45 optimálních výsledků. Mimo to formulátor musí projevit běžné chemické znalosti aby se vyhnul použití vymývače nebo stabilizátoru, který by byl většinou nekompatibilní s ostatními reaktivními ingrediencemi, obsaženými v dané formulaci. V případě použití amonných solí mohou tyto být prostě přimíšeny k detergentnímu prostředku, mají však sklon během skladování adsorbovat vodu a/nebo uvolňovat amoniak. V důsledku toho je žádoucí tyto materiály chránit v (obalených)  
 50 částicích), jak je to popsáno v patentu US 4 652 392 (Baginski aj.).

Parfémy. – Parfémy a vonné ingredience použité v prostředcích a procesech podle tohoto vynálezu obsahují širokou paletu přírodních a syntetických ingrediencí, jako jsou (avšak nejen tyto)  
 55 aldehydy, ketony, estery apod. Jsou to i různé přírodní extrakty a esence, která obsahují složité směsi ingrediencí, jako je pomerančová silice, citrónová silice, růžový extrakt, levandule, pižmo,

pačuli, balzámová esence, santalový olej, borový olej, cedrový olej a pod. Hotové parfémové jsou obsaženy v množství 0,01 až 2 % hmotnosti detergentního prostředku podle vynálezu, a jednotlivé složky parfému obsahují 0,01 až 90 % konečné kompozice parfému.

- 5 Neomezující příklady parfémových ingrediencí použitelných podle vynálezu jsou: 7-acethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-oktahydro-1,1,6,7-tetramethylnaftalen; methyl-ionon; methyl gama-ionon; methyl-cedrylon; methyl-dihydrojasmonát; methyl-1,6,10-trimethyl-2,5,9-cyklodekatrien-1-yl-ke-ton; 7-acethyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetralin; 4-acethyl-6-terc. butyl-1,1-dimethyl-indan; para-hydroxyfenyl-butanon; benzofenon; methyl-beta naftylketon; 6-acethyl-1,1,2,3,3,5-hexamethyl-indan; 5-acethyl-3-izopropyl-1,1,2,6-tetramethyl-indan; 1-dodekanal; 10 (4-hydroxy-4methylpentyl)-3-cyklohexen-1-karboxaldehyd; 7-hydroxy-3,7-dimethyl-okta-nal; 10-undecen-1-al; izohexenyl-cyklohexylkarbox-aldehyd; formyl-tricyklo-dekan; konden-zační produkty hydrocitronelalu a methyl-antranilátu; kondenzační produkty hydrocitronelalu a indolu; kondenzační produkty fenyl-acetaldehydu a indolu; 2-methyl-3-(para terc. butyl-fenyl)propionaldehyd; ethylvanilin; heliotropin; aldehyd hexy-skořicový; aldehyd amyl-skořico-vý; 2-methyl-2-(para izopropylfenyl)-proponaldehyd; kumarin; gama dekalakton; cyklopenta-dekanolid; lakton kyseliny 16-hydroxy-9-hexadecenové; 1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyklopenta-gama-2-benzopyran; methyleter beta naftolu; ambroxan; dodekahydro-3a,6,6,9a-tetramethylnaftol/2,1b/furan; cedrol; 5-(2,2,3-trimethylcyklopent-3-enyl)-3-methyl-pentan-2-ol; 2-ethyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyklopenten-1-yl)-2-buten-1-ol; karyofylenalko-hol; tricyklo-decenyl-propionát; tricyklo-decenyl-acetát; benzylsalicitát; cedrylacetát; a para-(terc.butyl)-cyklohexyl-acetát.

- 25 Nejvýhodnější vonné látky (vondla) jsou ta, která v hotovém produktu prostředků obsahující celulózy poskytují nejlepší zlepšení vůně. Těmito látkami jsou (bez omezení na tento výčet): aldehyd hexylskořicový; 2-methyl-3-(para terc.butylfenyl)-propionaldehyd; 7-acethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-oktahydro-1,1,6,7-tetramethylnaftalen; benzylsalicylát; 7-acethyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetralin; para terc butyl-cyklohexyl-acetát; methyl-dihydrojasmonát; methyleter beta-naftolu; methyl-beta-naftylketon; 2-methyl-2-(pro izopropyl-fenyl) propionaldehyd; 30 1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyklopenta-gama-2-benzopyran; dodekahydro-3a,6,6,9a-tetramethylnaftol/2,1b/furan; aldehyd anýzový; kumarin; cedrol; vanilin; cyklopenta-dekanolid; tricyklo-decenyl-acetát atricyklo-decenyl-propionát.

- 35 Jinými vonnými materiály jsou silice (esence), resinoidy (pryskyřičné látky) a pryskyřice z různých zdroj jako jsou (avšak bez omezení na tyto): Peru balzám, olibanum, sturačová pryskyřice (styrax), pryskyřice laudanum, muškát, kasiový olej, benzoinová pryskyřice, koriandr a lavandin. Ještě dalšími chemickými parfémové jsou fenyl-ethylalkohol, terpineol, linalool, linalyl-acetát, geraniol, nero, 2-(1,1-dimethylethyl)-cyklohexanol-acetát, benzylacetát, a eugenol. V hotových parfémových kompozicích je možno použít diethylftalát jako nosič.

- 40 Polymerní disperzní činidla. – Polymerní disperzní činidla se výhodně použijí v množství 0,1 až 7 % z hmotnosti prostředku podle vynálezu. Předkládá se (bez omezení teorií), že polymerní disperzní činidla celkově zlepšují účinnost detergentu tím, že zabraňují růstu krystalů, peptizaci uvolněných částic špíny a anti-redepozici (opětnému ukládání a přenášení špíny).

- 45 Polymerní polykarboxyláty se připraví polymerací nebo kopolymerací vhodných nenasycených monomerů, a to výhodně v jejich kyselé formě. Nenasycenými monomerními kyselinami polymerizovatelnými na vhodné polymerní polykarboxyláty jsou: kyselina akrylová, kyselina malei-nová (nebo maleinanhidrid), kyselina fumarová, itakonová, akanitová, mezakonová, kyselina citrakonová a methylenmalonová. V polymerních polykarboxylátech je vhodné upravit obsah monomerních segmentů bez karboxylátových radikálů (jako je vinylmethyleter, styren, ethylen, ethylen, atd.) tak, aby obsah těchto segmentů nečinil více než 40 % hmotn.

- 55 Velmi vhodné polymerní karboxyláty lze odvodit od kyseliny akrylové. Takovými polymery na bázi kyseliny akrylové, použitelnými podle vynálezu, jsou ve vodě rozpustné soli polymerované

5 kyseliny akrylové. Průměrná molekulová hmotnost těchto polymerů v kyselé formě je 2000 až 10 000, výhodněji 4000 až 7000, a nejvýhodněji 4000 až 5000. Ve vodě rozpustnou sůl těchto polymerů kyseliny akrylové může tvořit např. alkalický kov, amonium a substituované amonium. Rozpustné polymery tohoto typu jsou známé. Použití polyakrylátů tohoto typu v detergentních prostředcích bylo popsáno např. v US 3 308 067, publ. 7. 03. 1967 (Diehl).

10 Výhodnou složkou disperzních a anti-redepozičních činidel jsou také kopolymery kyseliny akrylové a maleinové. Tyto materiály obsahují ve vodě rozpustné soli kopolymerů kyseliny akrylové a maleinové. Průměrná molekulová hmotnost takových kopolymerů v kyselé formě je v rozmezí 2000 až 100 000, výhodněji 5000 až 75 000, a nejvýhodněji 7000 až 65 000. Poměr akrylátových a maleinových segmentů v těchto kopolymerech je v rozsahu 30:1 až 1:1, výhodněji 10:1 až 2:1. Ve vodě rozpustnou sůl těchto kopolymerů kyseliny akrylové a maleinové může tvořit např. alkalický kov, amonium, nebo substituované amonium. Rozpustné akryláto/maleinové kopolymery tohoto typu jsou známými materiály, které jsou popsány v Evropské patentové  
15 přihlášce EP 0 066 915, zveřejněné 15. 12. 1982, jakož i v EP 0 193 360, zveřejněné 3. 09. 1968, ve kterých se také popisují polymery obsahující hydroxypropylakryláty. Ještě jiná použitá disperzní činidla obsahují terpolymery malein/akryl/vinyl-alkoholu. Tyto materiály jsou rovněž popsány v EP 0 193 360, a to včetně např. terpolymeru 45/45/10 –malein/akryl/vinyl-alkoholu.

20 Jinými použitelnými materiály jsou polypropylenglykol (PPG), propylenglykol (PG) a polyethylenglykol (PEG). PEG má schopnost disperzního činidla, a přitom rovněž působí jako antiredepoziční činidlo odstraňující hlinitou špínu. Rozsah molekulové hmotnosti pro tyto účely jsou v rozmezí 500 až 100 000, výhodněji 1000 až 50 000, a nejvýhodněji 1500 až 10 000.

25 Rovněž je možno použít polyasparagátová a olyglutamátová disperzní činidla, a to zejména ve spojení se zeolitovými stavebními činidly. Dispergační činidla jako jsou polyaspargáty mají výhodnou molekulovou hmotnost (průměrně) kolem 10 000.

30 V detergentních prostředcích podle vynálezu se dále výhodně používají polymerní činidla uvolňující špínu (označovaná dále jako „SRA“ nebo SRA's“). V případě jejich použití budou obsaženy v množství 0,01 až 10,0 %, běžněji 0,1 až 5 %, a nejvýhodněji 0,2 až 3,0 % hmotnosti prostředku.

35 Pro výhodná činidla uvolňující špínu je typickým že mají hydrofilní segmenty hydrofilizující povrch hydrofobních vláken, jako je např. polyester nebo nylon, a dále hydrofobní segmenty, které se usazují na hydrofobních vláknech, kde zůstávají přilnuty a do ukončení prací (mycích) a výplachových cyklů, čímž působí jako kotva pro hydrofilní segmenty. Tím je umožněno, aby skvrny vzniklé po působení činidel uvolňujících špínu byly snadněji odstraněny v dalších pracích (mycích) postupech.

40 Činidla uvolňující špínu obsahují různé nabitě (např. anionické) nebo i kationické (viz US 4 956 447), jakož i nenabitě monomerní jednotky, jejichž struktura může být lineární, větvená, nebo i ve tvaru hvězdy. Obsahují závěrné skupiny, které jsou zvláště účinné při řízení molekulové hmotnosti, nebo pro měnění fyzikálních nebo povrchově aktivních vlastností. Rozdělení struktur a náboje lze upravit pro aplikaci na různá vlákna nebo typy textilií, a také podle různých detergentů nebo přísad do těchto detergentů.  
45

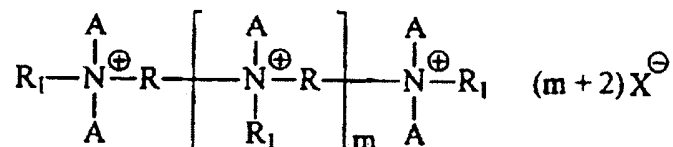
Výhodnými činidly uvolňujícími špínu jsou produkty popsané v US 4 968 451; US 4 711 730; US 4 721 580; US 4 702 857; US 4 877 896; US 3 959 230; US 3 983 929; US 4 00 093; EP 0 219 048; US 5 415 807; US 4 201 824; US 4 240 918; US 4 525 524; US 4 201 824; 50 US 4 579 681; EP 0 279 134A; EP 0 457,205; DE 2,335.044; US 4 240 918; US 4 787 989; US 4 525 524; US 4 877 896; US 4 968 451; US 4 702 857; US 5 691 298; a US 4 451 635. Příkladem komerčně dostupných produktů je SOKALAN HP-22 (dodává BASF, Něm.) ZELCON 5126 (dodává DUPONT), a Milease T (dodává ICI).

Podle vynálezu se použijí také alkoxylované polykarboxyláty, protože poskytují další možnosti odstraňování špíny. Takové materiály jsou popsány ve WO 91/08281 a WO 90/01815 na str. 4 a dalších, uváděných zde jako pramen a pojatých do vynálezu. Chemicky tyto materiály sestávají z polyakrylátů, které mají jeden postranní ethoxy-řetězec na každých 7 až 8 akrylátových jednotek. Postranní řetězce mají vzorec  $-(CH_2CH_2O)_m(CH_2)_nCH_3$ , kde  $m$  je 2–3 a  $n$  je 6–12. Postranní řetězce jsou vázány k polyakrylátovému hlavnímu řetězci esterově a dávají polymeru „hřebenovou“ strukturu. Molekulová hmotnost může být různá, avšak typická je v rozsahu 2000 až 50 000. Tyto alkoxylované polykarboxyláty jsou obsaženy v prostředku podle vynálezu v množství 0,05 až 10 % hmotnosti prostředku.

Jiným polymerním disperzantem použitým dle vynálezu jsou polymery polyethoxylovaných polyaminů (PPP). Výhodnými polyethoxylovanými polyaminy dle vynálezu jsou obecně polyalkylenaminy (PAA), polyalkyleniminy (PAI), výhodně polyethylenamin (PEA) a polyethylenimin (PEI). Běžným polyalkylenaminem (PAA) je tetrabutypentamin. PEA se získají reakcí amoniaku a ethylendichloridu s následnou frakční destilací. Běžně získanými PEA jsou triethylentetramin (TETA) a tetraethylenpentamin (TEPA). Zdá se, že nad pentaminy, tj. hexaminy, heptaminy, oktaminy a možné nonaminy lze z této kogenericky vzniklé směsi oddělit destilací, a že v této směsi mohou být i jiné materiály, jako jsou cyklické aminy a zejména piperazin. Mohou v ní být i cyklické aminy s postranními řetězci, v nichž se objevuje atom dusíku. Viz US 2 792 372, vydaný 14. května 1957 (Dickinson) kde je popsána příprava PEA.

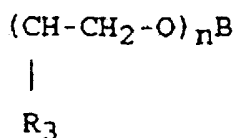
Polyamidy lze připravit např. polymerací ethyleniminu za přítomnosti katalyzátoru jako je dioxid uhlíčitý, bisulfit sodný, kyselina sírová, peroxid vodíku, kyselina chlorovodíková, kyselina octová atd. Specifické metody přípravy těchto polyaminových základních řetězců jsou uvedeny v US 2 182 306, publ. 5. prosince 1936 (Ulrich aj.), US 3 033 746, publ. 8. května 1962 (Mayle aj.), US 2 208 095, publ. 16. července 1940 (Esslmann aj.), US 2 806 839, publ. 17. září 1957 (Crowther), a US 2 553 696, publ. 21. května 1951 (Wilson); všechny tyto patenty jsou zahrnuty do vynálezu s uvedením.

Dále jako disperzanty je výhodné podle vynálezu použít určité alkoxylované (zejména ethoxylované) kvarternární polyaminy které mají obecný vzorec:



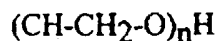
kde jako R se zvolí některé lineární nebo větvené  $C_{2-12}$ -alkyleny,  $C_{3-12}$ -hydroxyalkyleny,  $C_{4-12}$ -dihydroxyalkyleny,  $C_{8-12}$ -dialkylaryleny,  $[(CH_2CH_2O)_qCH_2CH_2]-$  a  $CH_2CH(OH)CH_2O-$   $[(CH_2CH_2O)_qCH_2CH(OH)CH_2]-$  a kde  $q$  (je-li obsaženo) znamená 1 až 100. Ke každé  $R_1$  se nezávisle zvolí  $C_{1-4}$ -alkyl,  $C_{7-12}$ -alkalaryl, nebo A. Na některých dusících může  $R_1$  chybět, avšak kvaternizovány musejí být nejméně tři dusíky.

A má vzorec:



kde za  $R_3$  se zvolí H nebo  $C_{1-3}$ -alkyl,  $n$  je 5 až 100, a za B se zvolí H, nebo  $C_{1-4}$ -alkyl, acethyl nebo benzoyl;  $m$  je 0 až 4; a X je anion rozpustný ve vodě.

Ve výhodných provedeních se za R zvolí  $C_{4-8}$ -alkylem, za  $R_1$  se zvolí  $C_{1-2}$ -alkyl nebo  $C_{2-3}$ -hydroxyalkyl, a A je:



kde za  $\text{R}_3$  se zvolí H nebo methyl,  $n$  je 10 až 50; a  $m$  je 1.

Množství těchto disperzantů může kolísat od 0,1 % až do 10 %, výhodněji od 0,4 % až do 5 % hmotnostních. Tyto disperzanty mohou být syntetizovány metodami uvedenými v US 4 664 848, nebo jinými způsoby odborníkům známými.

Zjasňovadla – Do detergentního prostředku podle vynálezu se přidává zjasňovadla nebo bělicí činidlo v oboru známé v množství 0,01 až 1,2 %. Komerční optická zjasňovadla použitelná podle tohoto vynálezu je možno rozdělit do podskupin (bez omezení na tento výčet), jimiž jsou: deriváty stilbenu, pyrazolin, kumarin, karboxylové (karbonové) kyseliny, methincyaniny, dibenzotiofen-5,5-dioxid, azoly, 5- a 6-ti kruhové heterocykly a různá jiná činidla. Příklady takových zjasňovadel jsou uvedeny v publikaci M. zahradníka „The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents“, John Wiley a synové, New York (1982).

Specifické příklady optických zjasňovadel použitelných do prostředků podle tohoto vynálezu jsou identifikovány v US 4 790 856 publ. 13. prosince 1988 (pro Wixon). Mezi nimi je řada zjasňovadel „PHORWHITWE“ z Verony. Další zjasňovadla uvedená v tomto pramenu jsou Tinopal UNPA, Tinopal CBS a Tinopal 5BM, dodávaná společností Ciba-Geigy; Artic White CC a Artic White CWD, 2-(4-styrylphenyl)-2H-nafto/1,2-d/triazoly; 4,4'-bis-(1,2,3-triazol-2-yl)-stylbeny; 4,4'-bis(styryl)bisfenyly; a aminokumariny. Specifickými příklady těchto zjasňovadel jsou – 4-methyl-7-diethyl-aminokumarin; 1,2-bis(benzimidazol-2-yl)ethylen; 1,3-difenyl-pyrazoliny; 2,5-bis(benzoxazol-2-yl)tiofen; 2-styryl-nafto/1,2-d/oxazol; a 2-(stylben-4-yl)-2H-nafto/1,2-d/triazol Viz také US 3 646 015, publ. 29. února 1972 (Hamilton).

Chelátová činidla. – Detergentní prostředky podle tohoto vynálezu výhodně obsahují také jedno nebo více činidel chelátujících (maskujících) železo a/nebo mangan. Tato chelátující činidla se zvolí ze skupiny látek, tvořené aminokarboxyláty, aminofosfonáty, polyfunkčně-substituovanými aromatickými chelátovými činidly a jejich směsí, jak budou v dalším definovány. Nehledě k teorii nám za to, že přínos těchto materiálů částečně spočívá v jejich výjimečné schopnosti odstraňovat ionty železa a manganu z pracích (mycích) roztoků tím, že s nimi vytvoří rozpustné cheláty (komplexy).

Aminokarboxyláty použitelnými jako výhodné chelátové (chelatační) činidlo jsou: ethylendi-amin-tetraacetáty, N-hydroxyethyl-ethylendiamin-triacetáty, nitrilo-triacetáty, ethylendiamin-tetrapropionáty, triethylentetramin-hexa-acetáty, diethylentriamin-pentaacetáty, a ethanoldiglycidy, alkalický kov, amonium a soli substituovaného amonia, a jejich směsi.

Rovněž jsou do prostředku podle vynálezu vhodné aminofosfonáty jako chelátová činidla (je-li do detergentního prostředku povolen alespoň malý obsah celkového fosforu), jimiž jsou ethylen-diamin-tetrakis (methylenfosfonáty), označované názvem DEQUEST. Je výhodné, neobsahují-li tyto aminofosfonáty alkyl-nebo alkenyl-skupiny s více než 6 atomy uhlíku.

Do prostředků podle tohoto vynálezu je výhodné použít polyfunkčně substituovaná aromatická chelátová činidla – viz US 3 812 044, publ. 21. května 1974 (Connor aj.). Výhodnými sloučeninami tohoto typu (v kyselé formě) jsou dihydroxy-disulfobenzeny, jako je např. 1,2-dihydroxy-3,5-disulfobenzen.

Výhodným biodegradabilním chelantem podle tohoto vynálezu je ethylendiamindisukcinát („EDDS“– diantaran), a zejména jeho /S,S/-izomer, který je popsán v US 4 704 233, publ. 3. list. 1987 (Hartman a Perkins).

- 5 Prostředky podle vynálezu obsahují výhodně také ve vodě rozpustné soli methylglycindiocetové kyseliny (MGDA) (nebo kyselou formu), a to jako chelant nebo spolu–stavební činidlo. Podobně tak zvaná „slabá“ stavební činidla (jako je citrát) mohou být použita rovněž jako chelátující činidlo.

- 10 V případě použití se tato chelátová činidla přidávají obvykle v množství 0,1 až 15 % hmotnosti detergentního prostředku podle vynálezu. Výhodnější je přídavek chelátového činidla 0,1 až 3,0 % hmotnosti prostředku.

- Vytváření pH. – Prostředky na mytí nádobí podle vynálezu jsou během použití podrobeny náporu kyselin vzniklých ze zbytků potravin, tj. po zředění a o aplikaci na špinavé nádobí. Má-li prostředek s pH větším než 7 být účinnější, je výhodné, aby obsahoval ústojné činidlo (pufr), které, obecně řečeno, vytvoří v tomto prostředku a v jeho zředěných roztocích alkalitější pH, a to v množství pufru 0,1 až 0,4 % hmotnosti vodného roztoku prostředku. Hodnota pKa tohoto ústojného činidla má být o 0,5 až 1,0 jednotek pH nižší, než požadovaná hodnota pH prostředku (stanovená jak bylo popsáno výše). Je výhodné, aby hodnota pKa ústojného roztoku byla v rozmezí 7 až 10. Za těchto podmínek ústojné činidlo nejúčinněji činí pH při použití jeho nejmenšího množství.

- Ústojné činidlo může být buď samostatným aktivním detergentem, nebo to může být organický nebo anorganický materiál s nízkou molekulovou hmotností, kterého je použito pouze k udržení alkalického pH v prostředku. Výhodnými ústojnými činidly pro prostředek podle tohoto vynálezu jsou materiály obsahující dusík. Příkladem jsou aminokyseliny jako je lysin, nebo aminy nižších alkoholů jako mono–, di– a tri–etanolaminy. Jinými výhodnými ústojnými činidly obsahující dusík jsou: Tri(hydroxymethyl)aminometan ( $\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$  (TRIS), 2-amino-2-ethyl-1,3-propaniol, 2-amino-2-methyl-propan, 2-amino-2-methyl-1,3-propanol, glutamát dvojsodný, N-methyl-dietanolamid, 1,3-diamino-propanol, N,N'-tetramethyl-1,3-diamino-2-propanol, N,N-bis(2-hydroxyethyl)glycin (bicin) a N-tris(hydroxymethyl)methylglycin (tricin). Přijatelné jsou také směsi výše uvedených látek. Použitými anorganickými pufrů/zdroji jsou uhličitany alkalických kovů a fosfáty alkalických kovů, jak oje např. uhličitán (karbonát) sodný, polyfosfát sodný. Další pufrů viz v publikaci McCutcheona „Emulsifiers and detergents“, North Amer. Edition 1997, divize McCutcheona, MC Publishing Company Kirk, a patent WO 95/07971, které zde uvádíme jako odkaz na pramen.

- 40 Ústojné činidlo (pufr) v případě použití je v prostředku podle vynálezu obsaženo v množství 0,1 až 15 %, výhodněji až 10 %, a nejvýhodněji 2 až 8 % z hmotnosti prostředku.

- Ostatní přísady. – Do prostředků podle tohoto vynálezu je možno přidat nejrůznější další ingredience, jako např. další aktivní ingredience, nosiče, hydrotropy, antioxidanty, pomůcky pro zpracování, barviva nebo pigmenty, rozpouštědla pro kapalnou formulaci, pevná plniva pro tyčinkové prostředky, atd. Je-li žádaná vyšší mýdelnatost, je možno přidat do prostředků látky podporující zmydelnění, jako jsou  $\text{C}_{10-16}$ -alkanolamidy, obvykle v množství 1 až 10 %. Typickou třídou takových zmydelňovačů jsou  $\text{C}_{10-14}$ -monoetanol- a dietanol-amidy. Rovněž je výhodné použít takových zmydelňovačů spolu s vysoce zmydelňujícími příbuznými surfaktanty, jako jsou např. aminoxidy, betainy a sultainy, které byly uvedeny již výše.

- 50 Do detergentních prostředků podle tohoto vynálezu je výhodné přidat antioxidant. Může to být běžný antioxidant pro detergentní prostředky, jako je např. 2,6-di-terc.butyl-4-methylfenol (BHT), karbamát, askorbát, tiosulfát, monoethanol-amin (MEA), dietanolamin, trietanolamin, atd. Je výhodné, aby antioxidant v případě použití byl obsažen v prostředku v množství 0,01 až 5 % z hmotnosti prostředku.

55

Různé deterzivní ingredience použité v prostředcích podle tohoto vynálezu mohou být dále výhodně stabilizovány tak, že se absorbují na porézní hydrofobní substrát, a tento substrát se povleče hydrofobním povlakem. Je výhodné, aby deterzivní ingredience byla smísená se surfaktantem ještě před absorbováním do porézního substrátu. Během použití se deterzivní ingredience uvolní ze substrátu do vodné prací (mycí) kapaliny, kde uplatní svou zamýšlenou detergentní funkci.

K podrobnějšímu osvětlení této techniky lze uvést, že porézní hydrofobní silika ( $\text{SiO}_2$ ) (ochr. známka SIPERNAT<sup>R</sup> D10, Degusa) se smísí s roztokem proteolytickému enzymu obsahujícího 3 až 5 %  $\text{C}_{13-15}$ -ethoxylovaného alkoholu (EO 7), který je neiontovým surfaktantem. Roztok enzym/surfaktant má běžně hmotnost jako 2,5-násobek hmotnosti siliky. Výsledný prášek se disperguje mícháním v silikonovém oleji (lze použít různé silikonové oleje v rozmezí viskozit 500 až 12 500). Výsledná disperze silikonového oleje se emulguje nebo jinak přidá do konečné matrice detergentu. Tímto způsobem ingredience jako již zmíněné enzymy, bělicí složky, bělicí aktivátory, bělicí katalyzátory, fotoaktivátory, barviva, fluorescenční přídavky, kondicionéry textilu a hydrolyzovatelné surfaktanty je možno „chránit“ během použití v detergentech, včetně kapalných pracích detergentních prostředků.

Kapalné detergentní prostředky mohou obsahovat vodu a jiná rozpouštědla jako nosiče. Vhodné jsou primární a sekundární alkoholy s nízkou molekulovou hmotností, jejichž příkladem je methanol, ethanol, propanol a izopropanol. Jako solubilizační surfaktanty jsou výhodné monohydroxyalkoholy, je však možno použít i polyolů obsahujících 2 až 6 atomů uhlíku a 2 až 6 hydroxylových skupin (jako např. 1,3-propandiol, ethylenglykol, glycerol a 1,2-propandiol). Prostředky mohou obsahovat 5 až 90 %, běžněji 10 až 50 % hmotn. těchto nosičů.

Příkladem postupu pro přípravu kapalných detergentních prostředků podle vynálezu je následující postup: - Do volné vody se dá citrát a  $\text{MgCl}_2$  a rozpustí se. K tomuto roztoku se přidá aminoxid, betain, ethanol, hydrotrop a neiontový surfaktant. Není-li volná voda k mání, pak se přidá  $\text{MgCl}_2$  a citrát k výše uvedené směsi, a míchá se až se vše rozpustí. V tomto bodě se přidá kapalina a formulace se neutralizuje. Je výhodné použít organickou kyselinu jako je maleinová a citronová, je však možno použít i anorganickou kyselinu. Ve výhodném provedení se tyto kyseliny přidávají do formulace ihned po přídavku diaminu. AExS se přidává naposled. Ve formulacích bez iontu  $\text{Mg}^{++}$  je postup stejný.

#### 35 Nevodné kapalné detergenty

Výroba kapalných detergentních prostředků obsahujících nevodné nosné médium se provede podle postupů uvedených v následujících patentech: US 4 743 570; US 4 767 558; US 4 772 413; US 4 889 652; US 4 892 673; GB-A 2 158 838; GB-A 2 195 125; GB-A 2 295 649; US 4 988 462; US 5 266 233; EP-A 255 654 (6/16/87); EP-A 510 762 (10/28/92); EP-A 540 089 (5/5/93); EP-A 540 090 (5/5/93); US 4 615 820; EP-A 565 017 (10/13/93); EP-A 30 096 (6/10/81), které zde uvádíme jako prameny. Takové prostředky mohou obsahovat různé zvláštní deterzivní ingredience (jako např. bělicí činidla, uváděná výše), které jsou v prostředku stabilně suspendovány. Takové nevodné prostředky tudíž obsahují KAPALNOU FÁZI, a volitelnou avšak výhodnou PEVNOU FÁZI, tak, jak je to popisováno podrobněji dále a v citovaných odkazech.

Prostředků podle tohoto vynálezu lze použít k vytvoření vodných pracích (mycích) roztoků pro ruční mytí nádobí. Obecně řečeno, do vody a přidá účinné množství těchto prostředků a vytvoří se tak vodné čisticí nebo namáčecí roztoky. Takto vytvořený vodný roztok se potom uvede ve styk se stolním a kuchyňským nádobím.

Účinné množství detergentního prostředku podle vynálezu, přidané do vody k vytvoření vodných čisticích roztoků, musí postačovat k tomu, aby vodný roztok obsahoval 500 až 20 000 mg/kg



tohoto prostředku. Je však výhodné, aby vodný čisticí roztok obsahoval 800 až 5000 mg/kg detergentního prostředku.

### 5 Příklady provedení vynálezu

Následující příklady ozřejmují tento vynález, nejsou však míněny jako omezení nebo jiné definování obsahu vynálezu. Všechny díly, procenta a poměry použité ve vynálezu jsou hmotnostní, pokud nejsou specifikovány jinak.

10 V následujících Příkladech všechny čísla (množství) znamenají hmotnostní procenta z prostředku.

### 15 Příklad I

Byly připraveny následující kapané detergentní prostředky:

|                                               | A          | B   | C  |
|-----------------------------------------------|------------|-----|----|
| pH 10 %                                       | 9          | 10  | 10 |
| AS                                            | 0          | 28  | 25 |
| AES                                           | 30         | 0   | 0  |
| Aminoxid                                      | 5          | 3   | 7  |
| Betain                                        | 3          | 0   | 1  |
| Amid mastné polyhydroxykyseliny (C14)         | 0          | 1,5 | 0  |
| AE neiontový                                  | 2          | 0   | 4  |
| Diamin                                        | 1          | 5   | 7  |
| Mg <sup>++</sup> (jako MgCl <sub>2</sub> )    | 0,25       | 0   | 0  |
| Citrát (cit 2K3)                              | 0,25       | 0   | 0  |
| Celkem (parfémy, barviva, voda, ethanol atd.) | (do 100 %) |     |    |

|                                               | D          | E    | F    |
|-----------------------------------------------|------------|------|------|
| pH 10 %                                       | 9,3        | 8,5  | 11   |
| AEA                                           | 0          | 15   | 10   |
| Parafinsulfonát                               | 20         | 0    | 0    |
| Lineární alkylbenzensulfonát                  | 5          | 15   | 12   |
| Betain                                        | 3          | 1    | 0    |
| Amid mastné polyhydroxykyseliny (C12)         | 3          | 0    | 1    |
| AE neiontový                                  | 0          | 0    | 20   |
| DTPA                                          | 0          | 0,2  | 0    |
| Citrát (jako Cit 2K3)                         | 0,7        | 0    | 0    |
| Diamin                                        | 1          | 5    | 7    |
| Mg <sup>++</sup> (jako MgCl <sub>2</sub> )    | 1          | 0    | 0    |
| Ca <sup>++</sup> (jako CaXS)2)                | 0          | 0,5  | 0    |
| Proteáza                                      | 0,01       | 0    | 0,05 |
| Amyláza                                       | 0          | 0,05 | 0,05 |
| Hydrotrop                                     | 2          | 1,5  | 3    |
| Celkem (parfémy, barviva, voda, ethanol atd.) | (do 100 %) |      |      |

Stupeň ethoxylace AES je v rozmezí 0,6 až 3.

5 Za diamin se zvolí: dimetal-aminopropylamin; 1,6-hexandiamin; 1,3-propandiamin; 2-methyl-1,5-pentadiamin; 1-methyl-diaminopropan.

Amyláza se zvolí z následujících: Termamyl<sup>R</sup>, Fungamyl<sup>R</sup>, Duramyl<sup>R</sup>, BAN<sup>R</sup> a amylázy uvedené ve WO95/26397.

10 Lipáza se zvolí z následujících. Amano-P; MI Lipase<sup>R</sup>, Lipomax<sup>R</sup>, Lipolase<sup>R</sup>, D96L-varianta lipolytického enzymu z mateřské (přírodní) lipázy odvozené z Humicola Lanuginosa a popsané ve WO 96/16153, a z Humicola Lanuginosa, kmen DSM 4106.

15 Proteáza se zvolí z následujících: Sevinase<sup>R</sup>, Maxatase<sup>R</sup>, Maxacal<sup>R</sup>, Maxaem 15<sup>R</sup>, subtilisin BPN' a BPN', Proteáza B, Proteáza A, Proteáza D, Primase<sup>R</sup>, Durazym<sup>R</sup>, Opticlean<sup>R</sup>, Optimase<sup>R</sup> a Alacalase<sup>R</sup>.

20 Za hydrotropu se zvolí: sodné, draselné, amonné soli nebo substituované amonné soli kyseliny toluensulfonové, naftalensulfonové, kumensulfonové a xylensulfonové.

DTPA je diethylenetriamin-pentaacetát jako chelant

## Příklad II

25

|                                                | A          | B    | C   | D   |
|------------------------------------------------|------------|------|-----|-----|
| pH 10                                          | 8,5        | 9    | 9,0 | 9,0 |
| AE0.6S                                         | 0          | 0    | 0   | 0   |
| AE1S                                           | 0          | 30   | 0   | 0   |
| AE1.4A                                         | 30         | 0    | 27  | 0   |
| AE2:2S                                         | 0          | 0    | 0   | 15  |
| Aminoxid                                       | 5          | 5    | 5   | 3   |
| Beatain                                        | 3          | 3    | 0   | 0   |
| AE neiontový                                   | 2          | 2    | 2   | 2   |
| Diamin                                         | 1          | 2    | 4   | 2   |
| Mg <sup>++</sup> (jako MgCl <sub>2</sub> )     | 0,25       | 0,25 | 0   | 0   |
| Ca <sup>++</sup> (jako CaXS) <sub>2</sub>      | 0          | 0,4  | 0   | 0   |
| Celkem (parfémy, barviva, voda, ethanol, atd.) | (do 100 %) |      |     |     |

|                                        | E   | F   | G  | H  | I  | J   |
|----------------------------------------|-----|-----|----|----|----|-----|
| pH 10 %                                | 9,3 | 8,5 | 11 | 10 | 9  | 9,2 |
| AES                                    | 0   | 0   | 0  | 0  | 27 | 0   |
| AES                                    | 0   | 15  | 10 | 27 | 0  | 20  |
| Parafinsulfonát                        | 20  | 0   | 0  | 0  | 0  | 0   |
| Lin. alkylbenzensulfonát               | 5   | 15  | 12 | 0  | 0  | 0   |
| Betain                                 | 3   | 1   | 0  | 2  | 2  | 0   |
| Aminoxid                               | 0   | 0   | 0  | 2  | 5  | 7   |
| Amid mastné polyhydroxy-kyseliny (C12) | 3   | 0   | 1  | 2  | 0  | 0   |
| AE neiontový                           | 0   | 0   | 20 | 1  | 0  | 2   |

|                                                |            |      |       |       |      |      |
|------------------------------------------------|------------|------|-------|-------|------|------|
| Hydrotrop                                      | 0          | 0    | 0     | 0     | 0    | 5    |
| Diamin                                         | 1          | 5    | 7     | 4     | 2    | 5    |
| Mg <sup>++</sup> (jako MgCl <sub>2</sub> )     | 1          | 0    | 0     | 0     | 0    | 0    |
| Ca <sup>++</sup> (jako CaXS) <sub>2</sub>      | 0          | 0,5  | 0     | 0     | 0,1  | 0,1  |
| Proteáza                                       | 0,1        | 0    | 0     | 0     | 0,06 | 0,1  |
| Amyláza                                        | 0          | 0,02 | 0     | 0,005 | 0    | 0,05 |
| Lipáza                                         | 0          | 0    | 0,025 | 0     | 0,05 | 0    |
| DTPA                                           | 0          | 0,3  | 0     | 0     | 0,1  | 0,1  |
| Citrát (Ci2K3)                                 | 0,65       | 0    | 0     | 0,3   | 0    | 0    |
|                                                |            |      |       |       |      |      |
| Celkem (parfémy, barviva, voda, ethanol, atd.) | (do 100 %) |      |       |       |      |      |

Za diamin se zvolí: dimetal-aminopropylamin; 1,6-hexandiamin; 1,3-propandiamin; 2-methyl-1,5-pentadiamin; 1-methyl-diaminopropan.

- 5 Amyláza se zvolí z následujících: Termamyl<sup>R</sup>, Fungamyl<sup>R</sup>, Duramyl<sup>R</sup>, BAN<sup>R</sup>, a amylázy uvedené ve WO95/26397.

- 10 Lipáza se zvolí z následujících: Amano-p; M1 Lipase<sup>R</sup>, Lipomax<sup>R</sup>, Lipolase<sup>R</sup>, D96L-varianta lipolytického enzymu z mateřské (přírodní) lipázy odvozené z Humicola lanuginosa a popsané v WO96/16153, a z Humicola lanuginosa, kmen DSM 4106.

- 15 Proteáza se zvolí z následujících: Savinase<sup>R</sup>, Maxatase<sup>R</sup>, Maxacal<sup>R</sup>, Maxaem 15<sup>R</sup>, subtilisin BPN a BPN', Proteáza B, Proteáza A, Proteáza D, Primase<sup>R</sup>, Durazym<sup>R</sup>, Opticlean<sup>R</sup>, Optimase<sup>R</sup> a Alacalase<sup>R</sup>.

20 Za hydrotropy se zvolí: sodné, draselné, amonné soli nebo substituované amonné soli kyseliny toluensulfonové, naftalensulfonové, kumensulfonové a xylensulfonové.

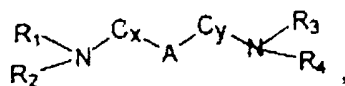
DTPA je diethylenetriamin-pentaacetát jako chelant.

## PATENTOVÉ NÁROKY

- 25 1. Detergentní prostředek pro ruční mytí nádobí, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že obsahuje
- a) účinné množství organického diaminu s nízkou molekulovou hmotností, který má obě konstanty pK1 a pK2 v rozmezí 8,0 až 11,5; a
- 30 b) od 0,5 do 90 % hmotn. aniontového surfaktantu účinného pro čištění;
- přičemž pH detergentního prostředku, měřeno na 10% vodného roztoku, je v rozmezí 8,0 až 12, s tím, že organický diamin nezahrnuje 1,3-propandiamin a 1,4-butandiamin.
- 35 2. Detergentní prostředek pro ruční mytí nádobí podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že obsahuje účinné množství organického diaminu s nízkou molekulovou hmotností, který má konstanty pK1 a pK2 takové, že pK2 tohoto diaminu je v rozmezí větší než 9,2 až 11 a pK1 tohoto diaminu je v rozmezí 8,0 až 11,5.
- 40 3. Detergentní prostředek pro ruční mytí nádobí podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že obsahuje účinné množství organického diaminu s nízkou molekulovou hmotností,

který má konstanty  $pK_1$  a  $pK_2$  takové, že  $pK_2$  tohoto diaminu je v rozmezí 8 až 9,2 a  $pK_1$  tohoto diaminu je v rozmezí 8,0 až 11,5.

4. Detergentní prostředek pro ruční mytí nádobí podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, **v y z n a -**  
**č u j í c í s e t í m**, že se jako surfaktant zvolí aniontový surfaktant, neiontový surfaktant a  
jejich směsi.
5. Detergentní prostředek pro ruční mytí nádobí podle kteréhokoliv z nároků 1 až 4, **v y z n a -**  
**č u j í c í s e t í m**, že za diamin se zvolí látka obecného vzorce



10 v němž  $R_{1-4}$  nezávisle znamená H, methyl, ethyl- a ethylenoxidy; Cx a Cy nezávisle znamenají  
methylenové skupiny nebo větvené alkylskupiny, při čemž  $x + y$  je 3 až 6; a A je volitelné a  
vybere se skupina, která je donorem elektronů nebo akceptorem elektronů tak, aby konstanty pKa  
diaminu byly v požadovaném rozmezí, při čemž platí, že je-li přítomno A, pak x a y musí být 2  
15 nebo větší.

6. Detergentní prostředek pro ruční mytí nádobí podle některého z nároků 1 až 5, **v y z n a -**  
**č u j í c í s e t í m**, že diamin se zvolí z následujících:

dimethylamino-propylamin:

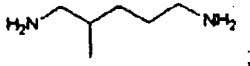


20

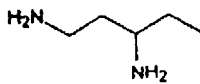
1,6-hexandiamin:



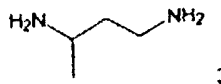
2-methyl-1,5-pentadiamin:



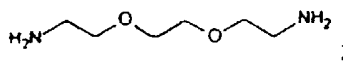
25 1,3-pentadiamin:



1-methyl-diaminopropan:

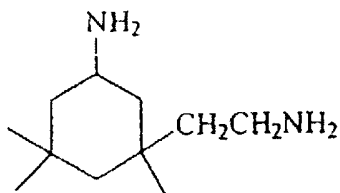


triethylenglykoldiamin:

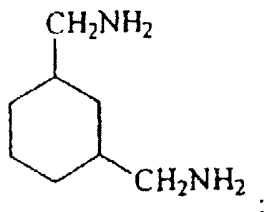


30

Izoforon–diamin:



1,3-bis(methylamin)-cyklohexan:



a jejich směsi.

- 5
7. Detergentní prostředek pro ruční mytí nádobí podle kteréhokoliv z nároků 1 až 6, **v y z n a - č u j í c í s e t í m**, že dále obsahuje enzym, který se vybere z následujících: proteáza, lipáza, amyláza, celulóza, a jejich směsi.
- 10 8. Detergentní prostředek podle nároku 7, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že enzymem amylázou je  $\alpha$ -amyláza o specifické aktivitě enzymové složky nejméně o 25 % vyšší než je specifická aktivita  $\alpha$ -amylázy z *Bacillus licheniformis* – Termamylu<sup>R</sup> v rozmezí teplot 25 až 55 °C, a v rozmezí pH 8 až 10, měřeno zkouškou aktivity  $\alpha$ -amylázy.
- 15 9. Detergentní prostředek podle nároku 8, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že  $\alpha$ -amyláza je získána z alkalofilního *Bacillus* species, a že má na dusíkovém konci následující sekvenci aminokyselin: His-His-Asn-Gly-Thr-Asn-Gly-Thr-Met-Met-Gln-Tyr-Phe-Glu-Trp-Tyr-Leu-Pro-Asn-Asp.
- 20 10. Způsob mytí nádobí, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se špinavé nádobí uvede do styku s vodným roztokem detergentního prostředku podle kteréhokoliv z nároků 1 až 9.

25

---

Konec dokumentu

---