

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

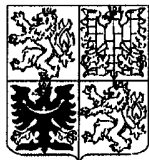
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

## 564-99

(19)

ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **19. 08. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **19.08.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/024117**

(33) Země priority: **US**

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

(86) PCT číslo: **PCT/US97/14664**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 98/07814**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:

**C 11 D 3/00**  
**C 11 D 3/50**

(71) Přihlášovatel:

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

(72) Původce:

Severns John Cort, West Chester, OH, US;  
Sivik Mark Robert, Fairfield, OH, US;  
Costa Jill Bonham, Cincinnati, OH, US;  
Hartman Frederick Anthony, Cincinnati,  
OH, US;  
Morelli Joseph Paul, Cincinnati, OH, US;

(74) Zástupce:

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

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Tekutý detergentní prostředek, nevodný  
detergentní prostředek a způsob vnášení  
příjemné vůně do tkanin**

(57) Anotace:

Řešení popisuje systém látek přidávaných do pracích detergentních prostředků a zanechávajících dlouhodobě příjemnou vůni "svěžesti" a "čistoty" v praných tkaninách. Složení podle předloženého řešení obsahuje popis látek tvořících zdroj příjemné vůně při styku s tkaniny s pracím roztokem, a to po dlouhou dobu v závislosti na druhu zdroje vonné látky. Řešení tedy popisuje složení tekutých pracích detergentních prostředků současně s metodou přidání zdroje vonné látky do tkanin, předávající v průběhu pracovního procesu prané tkanině dlouhodobě vůni svježesti a čistoty.

CZ 564-99 A3



## TEKUTÝ DETERGENTNÍ PROSTŘEDEK, NEVODNÝ DETERGENTNÍ PROSTŘEDEK A ZPŮSOB VNÁŠENÍ PŘÍJEMNÉ VŮNĚ DO TKANIN

### OBLAST TECHNIKY

Předložený vynález se zabývá složením tekutých pracích detergentních prostředků vhodných pro ruční praní tkanin, obsahujících jednu nebo více  $\beta$ -ketoesterů jako zdrojů příjemně vonící složky, pocházející z alkoholů a ketonů vytvářející tyto vonné látky, a jejich směsí a vyvolávajících tak „čerstvou svěžít“ nebo „čistou“ vůni tkanin. Předložený vynález se rovněž vztahuje na metody zajišťující vklad příjemně význačné vůně do praného prádla při styku zašpiněného prádla se zde popisovaným složením pracího detergentního prostředku.

### DOSAVADNÍ STAV TECHNIKY

Navíc kromě odstranění skvrn, nečistot, umazaných míst, špíny a tuku z tkanin, prací detergentní prostředky mají dodávat „čerstvou svěžít“ vůni nebo vůni „čistoty“ pranému šatstvu a zajistit příjemný estetický dojem a sloužit rovněž jako signál toho, že výrobek je účinný. Do složení pracích detergentních prostředků jsou včetně změkčovadel přidávaných do máchání a substrátů napomáhajících sušení, běžně přidávány příjemně vonící parfémy pro estetické uspokojení zákazníka, mající prodloužit „význačnou“ a „příjemnou“ vůni prané tkaniny i při automatickém praní.

Složení tekutých pracích detergentních prostředků je typicky formulováno ve spojení s přídatnými materiály, a označováno a formulováno jako pracující s vysokou nebo nízkou hustotou tekutého pracího detergentního prostředku. Příkladem mohou být některé enzymy, bělidla, látky vytvářející zeminy a dispersanty, které bývají složkami granulovaných pracích detergentních prostředků, ale nejsou kompatibilní s tekutými pracími detergentními prostředky. Tekuté prací detergentní prostředky obsahují tedy dodatečné materiály určené především pro uspokojení speciální potřeby složení tekutého detergentního prostředku.

Byla rovněž provedena rozsáhlá řada zkoušek dodávat voňavé přísady, především příjemně vonící alkoholy a ketony jako zdroje vonných látek do tekutých pracích detergentních prostředků, s cílem zaručit význačně příjemný užitek prospěch. Směs zdrojů vonných látek a



voňavek směšují tyto suroviny do voňavé komponenty, která přidaná do tekutých pracích detergentních prostředků, může zajistit krátkodobý vonný účinek, ale může rovněž všeobecně selhat v zavádění trvale příjemné vůně do tkanin.

Podle uvedeného je potřeba doplnit systém dodávající příjemně význačnou vůni v případě, že jsou dosazovány surovinové materiály vonných látek ke tkaninám prostřednictvím tekutých pracích detergentních prostředků s jednou nebo více komponentami, mající dispersní vlastnosti ve vodě a zaručující pranému prádlu nebo tkaninám „svěží“ vůni nebo vůni „čistoty“ po delší dobu po vyprání. Dříve zmiňované složení pracích čistících prostředků je typické pro granulované čistící prostředky nebo mýdla.

Následující spadá do předmětu příjemně vonících přísad. U.S. 5,626,852 Suffis *et al.*, vydaný 6. května 1997; U.S. 5,232,612, Trinh *et al.*, z 3. srpna 1996; U.S. 5,506,201, McDermott *et al.*, s datem 9. dubna 1996; U.S. 5,378,468, Suffis *et al.*, z 3. ledna 1995; U.S. 5,266,592, Grub *et al.*, z 30. listopadu 1993; U.S. 5,081,111, Akimoto *et al.*, z 14. ledna 1992; U.S. 4,994,266, Wells, z 19. února 1991; U.S. 4,524,018, Yemoto *et al.*, z 18. června 1985; U.S. 3,849,326, Jagers *et al.*, z 19. listopadu 1974; U.S. 3,779,932, Jagers *et al.*, z 18. prosince 1973; JP 07-179,328, publikováno 19. července 1995; JP 05-230496, publikováno 7. září 1993; WO 96/14827, publikováno 23. května 1996; WO 95/04,809, publikováno 16. února 1995; a WO 95/16660, publikováno 22. června 1995. Dodatečně P.M.Muller, D. Lamparsky *Perfumes Art. Science & Technology* Blackie Academic & Professional, ( New York, 1994 ) je zde zahrnuto do referencí.

## **PODSTATA VYNÁLEZU**

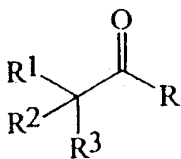
Předložený vynález se týká shora uvedených požadavků s tím, že překvapivě objevuje skutečnost, jak surovinové zdroje příjemně vonících látek mohou být zachyceny v tkanině „během prádla“ prostřednictvím systému složeného z jednoduchého přenašeče vůně nebo doprovázející látky s vysokou přilnavostí ke tkanině, při čemž tyto látky zanechávají příjemně význačnou vůni výchozí suroviny „svěžesti“ nebo „čistoty“ na tkanině. Navíc na rozdíl od krátkodobých zdrojů příjemné vůně uvedené sloučeniny podle předloženého vynálezu zachovávají svoji příjemně význačnou vůni přecházející ze surovin po dobu několika týdnů v závislosti na jejich struktuře a zdroji vonné látky.



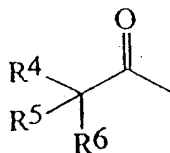
Zde popisované surovinové zdroje příjemně vonících a doprovázejících látek jsou stabilní alkoholy  $\beta$ -ketoesterové formy. Vonnou látku obsahující složení tekutého pracího detergentního prostředku podle předloženého vynálezu může zahrnovat řadu vonných látek, které společně jsou schopné zanechat komplexní vonící parfém. Navíc,  $\beta$ -ketoestery podle předloženého vynálezu s doprovázejícími látkami jsou schopné podléhat chemické transformaci a zanechat jednu nebo více vonných surovin ze společného surovinového alkoholu použitého jako originální zdroj doprovodné látky. Navíc vonné látky společně s doprovodnými látkami podle předloženého vynálezu jsou schopné vyvolat jakýkoliv „charakteristický“ typ vůně požadované odborníkem.

Prvním aspektem předloženého vynálezu je složení tekutého pracího detergentního prostředku dodávajícího tkanině prodloužené trvání vůně, obsahující:

- a) alespoň 0,01 %, výhodně asi 0,01 % až 15 %, výhodněji od asi 1 % do asi 5 %, nejvýhodněji od asi 0,1 % až do asi 1 % váhového procenta,  $\beta$ -ketoesteru vzorce:



kde R je alkoxylát odvozený ze surovinového alkoholu;  $R^1$ ,  $R^2$  a  $R^3$  jsou každý nezávisle vodík,  $C_1$ - $C_{10}$  substituovaný nebo nesubstituovaný lineární alkyl,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný rozvětvený alkyl,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný cyklický alkyl,  $C_2$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný lineární alkenyl,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný rozvětvený alkenyl,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný cyklický alkenyl,  $C_2$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný lineární alkenyl,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný rozvětvený alkynyl,  $C_6$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný aryl,  $C_2$ - $C_{20}$  substituovaný nebo nesubstituovaný alkylenoxy,  $C_3$ - $C_{20}$  substituovaný nebo nesubstituovaný alkylenoxyalkyl,  $C_7$ - $C_{20}$  substituovaný nebo nesubstituovaný alkylenaryl,  $C_6$ - $C_{20}$  substituovaný nebo nesubstituovaný alkylenoxyaryl, a jejich směsi; alespoň jeden  $R^1$ ,  $R^2$  nebo  $R^3$  je jednotkou mající vzorec:



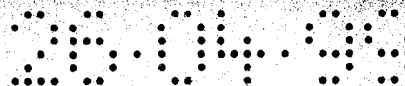


kde  $R^4$ ,  $R^5$  a  $R^6$  jsou každý nezávisle vodík,  $C_1$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný lineární alkyl,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný rozvětvený alkyl,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný cyklický alkyl,  $C_1$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný lineární alkoxy,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný rozvětvený alkoxy,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný cyklický alkoxy,  $C_2$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný lineární alkenyl,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný rozvětvený alkenyl,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný cyklický alkenyl, C-C substituovaný nebo nesubstituovaný lineární alkynyl,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný rozvětvený alkynyl,  $C_6$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný alkylenaryl,  $C_6$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný aryl; nebo  $R^4$ ,  $R^5$  a  $R^6$  mohou mít dohromady vzorec  $C_6$ - $C_{30}$  se substituovaným nebo nesubstituovaným arylem; nebo jejich směsí;

- b) alespoň asi 0,01 hmotnostních %, výhodně od asi 0,1 % do asi 60 %, výhodněji od asi 0,1% do asi 30 hmotnostních % látky snižující povrchové napětí ze skupiny složené z aniontového, kationtového, neiontového, obojetného, amfolytického snižovače povrchového napětí, nebo jejich směsí, přednostně zmíněné povrchově aktivní činidlo je anionové;
- c) doplňující nosiče nebo přídavné komponenty; zmíněné přídavné komponenty jsou vybrány ze skupiny obsahující plnidla, opticky zjasňující látky, bělidla, zásobníky bělidla, bělidlové katalyzátory, bělidlové aktivátory, zemité polymery, činidla pro přenos barviv, dispersanty, enzymy, látky potlačující pěnivost, barviva, voňavky, barvidla, plnicí soli, hydrotropy, enzymy, fotoaktivátory, fluorescenční látky, kondicionéry, hydrolyzační povrchově aktivní látky, konservační činidla, antioxidanty, chelanty, stabilizátory, protismršťující látky, protikrutné látky, germicidy, fungicidy, antikoroziční látky a jejich směsí;

při čemž zmíněné složení pracích prostředků má pH od ca. 7,2, do ca. 8,9 při měření jako 10%ní vodný roztok.

Další aspekt předloženého vynálezu se vztahuje na metody dodávající „svěží“ nebo „čistou“ vůni tkaninám při praní ve vodném roztoku tekutého pracího detergentního prostředku, obsahujícího jeden nebo více zde popisovaných zdrojů voňavých  $\beta$ -ketoesterů.



Dalším aspektem předloženého vynálezu je složení nevodného pracího detergentního prostředku. Tento a další znaky, vlastnosti a výhody se ozřejmí jednoduchou kvalifikací při přečtení následujícího detailního popisu v připojeném vysvětlení.

Všechny údaje procent, poměrů a úměrných podílů jsou v následujícím uvedeny v hmotnostech, pokud není jinak uvedeno, všechny teploty jsou uváděné ve stupních Celsia ( $^{\circ}\text{C}$ ), pokud není jinak uvedeno. Všechny citované dokumenty jsou relevantní, a uvedené jako reference.

Předložený vynález popisuje složení tekutého pracího detergentního prostředku obsahující systém dodávající význačně příjemnou vůni, obsahující jeden nebo více  $\beta$ -ketoesterů nebo doprovodných látek zajišťujících rozšířený příjem vůně v tkanině. Tekutý prací detergentní prostředek může výhodně obsahovat bělicí komponenty nebo složení může tvořit nevodný tekutý prací detergentní prostředek. Předložený vynález obsahuje přednostně následující složení:

Upřednostněný tekutý prací detergentní prostředek podle vynálezu obsahuje:

- a) alespoň asi 0,01 %, výhodně od asi 0,01 % do asi 15 %, výhodněji od asi 1 % do asi 5 %, nejvýhodněji od asi 0,1 % do asi 1 hmotnostního % zdroje vonného  $\beta$ -ketosteru popsaného níže;
- b) alespoň asi 0,01 hmotnostního %, výhodně od asi 0,1 % do asi 60 %, výhodněji od asi 0,1 do asi 30 hmotnostních % látky potlačující povrchovou aktivitu ze skupiny aniontových, kationtových, neiontových, obojetných, amfolytických látek nebo jejich směsi, výhodně zmíněnou povrchově aktivní aniontovou látku;
- c) alespoň asi 0,001 hmotnostního % proteinového enzymu ze skupiny složení Protease A, Protease B, Protease D, nebo varianty subtilisinu 309, a jejich směsi;  
a
- d) vyrovnávacího a doplňujícího nosiče a přídavných komponent; zmíněné přísady jsou vybrané ze skupiny plnidel, optických vyjasňovačů, bělidel, zásobníků bělidel, bělicích katalysátorů a aktivátorů, zemitých polymerů, látek přenášejících barviva, disperzantů, enzymů, látek potlačujících pěnlivost, barviv, parfémů, kolorantů, plnicích solí, hydrotropů, enzymů, fluorescenčních látek, kondicionérů, hydrolyzačních povrchově aktivních látek, konzervačních činidel, antioxidantů, chelantů, stabilizátorů, protismršťujících látek, látek působících proti kroucení, germicidů, fungicidů, antikoročních látek a jejich směsi;



při čemž zmíněné složení pracího detergentního prostředku má pH od asi 7,2, do asi 8,9 při měření jako 10%ní vodný roztok.

Další upřednostněný tekutý prací detergentní prostředek má podle předloženého vynálezu následující složení:

- a) alespoň asi 0,01 %, výhodně od asi 0,01 % do asi 15 %, výhodněji od asi 1 % do asi 5 %, nejvýhodněji od asi 0,1 % do asi 1 hmotnostního %  $\beta$ -ketoesteru jako zde popisovaného zdroje vonné látky;
- b) alespoň asi 0,01 hmotnostního %, výhodně od asi 0,1 % do asi 60 %, výhodněji od asi 0,1 % do asi 30 hmotnostních % aniontové deteršivní povrchově aktivní látky;
- c) alespoň asi 0,01 hmotnostního %, výhodně od asi 0,1 % do asi 60 %, výhodněji od asi 0,1 % do asi 30 hmotnostních % neiontové povrchově aktivní látky;
- d) alespoň asi 0,001 hmotnostního % proteinového enzymu vybraného ze skupiny látek obsahující Protease A, Protease B, Protease D, varianty subtilisinu 309, a jejich směsi; a
- e) doplňujícího nosiče a další komponenty; zmíněné komponenty jsou vybrané ze skupiny plnidel, optických zjasňovačů, bělidel, zásobníků bělidel, bělidlových aktivátorů a katalysátorů, zeminy zanechávajících polymerů, činidel pro přenos barviv, dispersantů, enzymů, činidel potlačujících pěnivost, barviv, parfémů, kolorantů, plnicích solí, hydrotropních látek, enzymů, fotoaktivátorů, fluorescenčních látek, kondicionérů tkanin, hydrolyzačních povrchově aktivních látek, konzervačních činidel, anti-oxidantů, chelantů, stabilizátorů, činidel působících proti smršňování a kroucení, germicidů, fungicidů, antikoročních činidel, a jejich směsi.

Kde zmíněné složení pracího přípravku má pH od asi 7,2 do asi 8,9 měřeno v 10 %ním vodném roztoku.

Jiné upřednostněné složení tekutého pracího detergentního prostředku podle předloženého vynálezu obsahuje:

- a) alespoň asi 0,01 %, výhodně od asi 0,01 % do asi 15 %, výhodněji od asi 1 % do asi 5 %, nejvýhodněji od asi 0,1 % do asi 1 hmotnostního % zdroje vonného  $\beta$ -ketoesteru popsaného níže;
- b) alespoň asi 0,01 hmotnostního %, výhodně od asi 0,1 % do asi 60 %, nejvýhodněji od asi 0,1 do asi 30 hmotnostního % aniontové látky potlačující povrchovou aktivitu vybrané ze skupiny látek obsahujících alkylsulfáty, alkylethoxysulfáty, nebo jejich směsi;



- c) alespoň asi 0,01 %, výhodně od asi 0,1 % do asi 60 %, výhodněji od asi 0,1 % do asi 30 hmotnostních % neiontové látky potlačující povrchovou aktivitu;
- d) alespoň asi 0,001 hmotnostního % proteinového enzymu ze skupiny látek obsahující Protease A, Protease B, Protease D, subtilisin 309 a jeho varianty, a jejich směsi;
- e) alespoň asi 0,1 hmotnostního %, výhodně od asi 0,1 % do asi 10 %, výhodněji od asi 0,5 % do asi 5 hmotnostních % modifikovaného nebo nemodifikovaného polyalkyleniminového dispersantu;
- f) výhodně minimálně asi 0,1 hmotnostního % bělicí složky; a
- g) doplňující nosiče a přísady; zmíněné přísady jsou vybrány ze skupiny plnidel, optických zjasňovačů, zásobníku bělidel, bělidlových katalysátorů a aktivátorů, zeminy zanechávajících polymerů, činidel přenášejících barviva, enzymů, činidel potlačujících pěnovost, barviv, parfémů, kolorantů, plnicích solí, hydrotropů, enzymů, fotoaktivátorů, fluorescenčních látek, kondicionérů, hydrolyzačních povrchově aktivních látek, konservačních činidel, antioxidantů, chelantů, stabilizátorů, činidel působících proti smršťování a kroucení, germicidů, fungicidů, antikoročních činidel, a jejich směsi.

Při čemž prací detergentní prostředek uvedeného složení vykazuje pH od ca. 7,2 do ca. 8,9 při měření v 10%ním vodném roztoku.

Upřednostněný nevodný tekutý prací detergentní prostředek má podle předloženého vynálezu následující složení:

- a) od asi 49 % do asi 99,95 %, výhodně od asi 55 % do asi 98,9 hmotnostních % strukturálně povrchově aktivní látky; zmíněné látky tvoří kombinaci:
  - i) od asi 1 % do asi 80 hmotnostních % zmíněné kapalné fáze s jedním nebo více nevodnými ředidly; a
  - ii) od asi 20 % do asi 90 hmot. % zmíněné kapalné fáze upravující povrchové napětí a vybrané ze skupiny obsahující aniontové, neiontové, kationtové činidlo, nebo jejich směsi;
- b) alespoň asi 0,01 %, výhodně asi od 0,01 do asi 1,5%, výhodněji od asi 1 % do asi 5 %, ještě výhodněji od asi 0,1 % do asi 1 hmotnostního % zdroje  $\beta$ -ketoesteru jako vonné látky; a
- c) doplňující složky, které jsou substantně nerozpustné ve zmíněné kapalné fázi, kde zmíněná doplňující složka obsahuje partikulární materiál o velikosti částic asi 0,3 mikronu až do asi 1500 mikronu, a zmíněné složky jsou přednostně vybrány ze skupiny obsahující peroxidové bělidlo, bělicí aktivátory, organická detergentní plnidla, zdroje alkality, a jejich směsi.



Upřednostněné složení pracího tekutého detergentního prostředku podle předloženého vynálezu obsahuje jisté aniontové a neiontové povrchově aktivní látky, enzymy, a dispergující činidla, která použita ve spojení s  $\beta$ -ketoesterem jako zdrojem vonné látky podle předloženého vynálezu, zaručují čisté a čerstvé vlastnosti všem tkaninám. Složení tekutého pracího detergentního prostředku podle předloženého vynálezu obsahuje následující komponenty.

$\beta$ -ketoester jako zdroj doprovodných vonných látek podle předloženého vynálezu je rovněž užitečný jako detergentní prostředek pro mytí nádobí, a v základní formě obsahuje:

- a) alespoň asi 0,01 %, výhodně od asi 0,01 do asi 15%, výhodněji od asi 1 % do asi 5 %, nejvýhodněji asi od 0,1 % do asi 1 hmotnostního % popsaného  $\beta$ -ketoesteru;
- b) alespoň asi 0,01 hmotnostního %, výhodně od asi 0,1 % do asi 60 %, nejvýhodněji od asi 0,1 % do asi 30 hmotnostních % aniontové povrchově aktivní látky;
- c) alespoň asi 0,01 hmotnostního %, výhodně od asi 0,1 do asi 60 %, výhodněji od asi 0,1 % do asi 30 hmotnostních % neiontové deteršivní povrchové aktivní látky;
- d) vyrovnávající zbytek jsou nosiče a přídatné komponenty; zmíněné nosiče přednostně voda.

#### Zdrojový systém vonné látky

Složení pracího detergentu podle předloženého vynálezu obsahuje zdroj vonné látky obsahující jednu nebo více „zdrojových“ substancí, zanechávajících na povrchu prádla při pracím cyklu složky surovin vonných látek jako alkohol nebo v případě „zdroje vonné látky“ komponenty schopné zanechat směs surovin vonících látek. Základní výhoda  $\beta$ -ketoesteru jako zdroje vonné látky nebo zdroje doplňku vonné látky podle předloženého vynálezu se vyznačuje chemickou stabilitou konečného produktu na tkanině, snadným zabudováním do matrice výrobku a požadovaným vysokým stupněm zanechaného zdroje vonného základního alkoholu.

$\beta$ -ketoester jako zdroj vonné látky a zdroj doplňkového složení vonné látky podle předloženého vynálezu počnou dodávat suroviny vonných látek do povrchu tkaniny, jakmile je tkanina vystavena pracímu roztoku. Pro účely předloženého vynálezu termín „zdroj vonné látky“ je definován jako „ $\beta$ -ketoester zanechávající alkoholovou surovinu vonné látky“ a kde „doplňující složka“ je definována jako „ $\beta$ -ketoester zanechávající dvě nebo více surovin vonné látky“ a kde „doplňující složka“ je definována jako „ $\beta$ -ketoester zanechávající dva nebo více základních zdrojů vonného materiálu“. Pro účely předloženého vynálezu rovněž materiál „zdroje vonné látky“ může současně sloužit jako „doplňující“ v jiném složení, a termín „zdroj vonné látky“ je



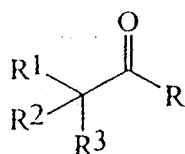
použit s možností záměny s termínem „doplňující látka“ a každý termín může znamenat stejně dobře buď  $\beta$ -ketoester jako zdroj vonné molekuly,  $\beta$ -ketoester jako doplňkové látky, nebo obě látky společně. Tyto složky „zdroje vonné látky“ se rychle ukládají na povrchu tkaniny vlivem vysoké substantivity komponent a pokud jsou jednou uloženy, počínají zanechávat surovinový alkohol vonné látky během praní a sušení. Protože  $\beta$ -ketoester jako „zdroj vonné látky“ podle předloženého vynálezu má všeobecně vysokou molekulovou hmotnost, pak nekombinovaný alkohol surové vonné látky je méně těkavý „zdroj vonné látky“ podle zde předloženého vynálezu a prostředkem efektivního dodávání surového vonného materiálu na povrch tkaniny i v případě prodlouženého ohřevu, za činnosti automatické sušičky. Pokud je jednou prací cyklus ukončen, to jest šatstvo nebo tkanina jsou suché a připravené k použití, „zdroj vonné látky“ pokračuje v uvolňování surovinového alkoholu a protože toto uvolňování materiálu se prodlužuje, tkanina zachovává vůni „svěžesti“ a „čistoty“ po delší dobu.

Pro účely předloženého vynálezu „surovina vonné látky“ je zde definována jako alkoholy nebo ketony, mající molekulární hmotnost minimálně kolem 100 g/mol a jsou užitečné k zavádění vůně, parfému, esence nebo voňavosti buď samostatně nebo v kombinaci s jinými „zdroji surovinového alkoholu a ketonů“.

Většina ze surovinových alkoholů vonných látek, které obsahují  $\beta$ -ketoester „jako zdroj vonné látky“ podle předloženého vynálezu není možno do látky zavést jako individuální komponentu cestou pracího pochodu buď v důsledku faktorů rozpustnosti ( nedostatečně rozpustné v tekutém pracím roztoku ), substantivních faktorů ( nelpějí dostatečně pevně na tkanině ), nebo z důvodů těkavosti ( odpařování během skladování ). Z toho důvodu, zdroje vonných látek zde popisovaných, jsou prostředkem pro dodání jistého základního alkoholu vonné látky do tkaniny způsobem, jakým dříve nemohly být efektivně nebo účinně dodávány.

$\beta$ -ketoester, zdroj vonné látky

Složení podle předloženého vynálezu obsahuje jeden nebo více ketoesterů se vzorcem:



kde R je alkoxy odvozený ze surovinového alkoholu vonné látky. Neomezující příklady upřednostňované suroviny alkoholu jako zdroje vonné látky zahrnují 2,4-dimethyl-3-



cyclohexen-1-methanol ( Floralol ), 2,4-dimethylcyklohexenmethanol ( Dihydrofloralol ), 5,6-dimethyl-1-methylethenylbicyklo[2,2,1]hept-5-en-2-methanol ( Arbozol ),  $\alpha,\alpha$ -4-trimethyl-3-cyklohexen-1-methanol (  $\alpha$ -terpineol ), 2,4,6-trimethyl-3-cyklohexen-1-methanol ( isocyklogeraniol ), 4-(1-methylethyl)cyklohexanmethanol ( Mayol ),  $\alpha$ -3,3-trimethyl-2-norboranmethanol, 1,1-dimethyl-1-(4-methylcyklohex-3-enyl)methanol, 2-fenylethanol, 2-cyklohexylethanol, 2-(o-methylfenyl)-ethanol, 2-(m-methylfenyl)-ethanol, 2-(p-methylfenyl)-ethanol, 6,6-dimethylbicyklo-[3,1,1]hept-2-en-2-ethanol ( nopol ), 2-(4-methylfenoxy)-ethanol, 3,3-dimethyl- $\Delta^2$ - $\beta$ -norbornanethanol ( patchomint ), 2-methyl-2-cyklohexylethanol, 1-(4-isopropylcyklohexyl)-ethanol, 1-fenylethanol, 1,1-dimethyl-2-fenylethanol, 1,1-dimethyl-2-(4-methyl-fenyl)-ethanol, 1-fenylpropanol, 3-fenylpropanol, 2-fenylpropanol ( Hydrotropic alkohol ), 2-(cyklododecyl)propan-1-ol ( Hydroxyambran ), 2,2-dimethyl-3-(3-methylfenyl)-propan-1-ol ( Majantol ), 2-methyl-3-fenylpropanol, 3-fenyl-2-propen-1-ol ( cinnamylalkohol ), 2-methyl-3-fenyl-2-propen-1-ol ( methylcinnamylalkohol ),  $\alpha$ -n-pentyl-3-fenyl-2-propen-1-ol (  $\alpha$ -amylcinnamylalkohol ), ethyl-3-hydroxy-3-fenylpropionát, 2-(4-methylfenyl)-2-propanol, 3-(4-methylcyklohex-3-en)butanol, 2-methyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyklo-penten-1-yl)butanol, 2-ethyl-4-(2,2,3-trimethyl-cyklopent-3-enyl)-2-buten-1-ol, 3-methyl-2-buten-1-ol ( prenil ), 2-methyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyklopenten-1-yl)-2-buten-1-ol, ethyl-3-hydroxy-butyrate, 4-fenyl-3-buten-2-ol, 2-methyl-4-fenylbutan-2-ol, 4-(4-hydroxyfenyl)butan-2-on, 4-(4-hydroxy-3-methoxyfenyl)-butan-2-on, 3-methylpentanol, 3-methyl-3-penten-1-ol, 1-(2-propenyl)cyklopentan-1-ol ( plinol ), 2-methyl-4-fenylpentanol ( Pamplefleur ), 3-methyl-5-fenylpentanol ( Phenoxanol ), 2-methyl-5-fenylpentanol, 2-methyl-5-(2,3-dimethyltricyklo[2.2.1.0<sup>(2,6)</sup>]hept-3-yl)-2-penten-1-ol ( santalol ), 4-methyl-1-fenyl-2-pentanol, 5-(2,2,3-trimethyl-3-cyklopentenyl)-3-methyl-pentan-2-2-ol ( sandalore ), (1-methylbicyklo-[2,1,1,]hepten-2-yl)-2-methylpent-1-en-3-ol, 3-methyl-1-fenylpentan-3-ol, 1,2-dimethyl-3-(1-methylethenyl)-cyklopentan-1-ol, 2-isopropyl-5-methyl-2-hexenol, *cis*-3-hexen-1-ol, *trans*-2-hexen-1-ol, 2-isopropenyl-4-methyl-4-hexen-1-ol, ( Lavandulol ), 2-ethyl-2-prenyl-3-hexenol, 1-hydroxymethyl-4-iso-propenyl-1-cyklohexen ( Dihydrocuminyalkohol ), 1-methyl-4-isopropenylcyklohex-6-en-2-ol ( carvenol ), 6-methyl-3-isopropenylcyklohexan-1-ol ( dihydrocarveol ), 1-methyl-4-iso-propenylcyklohexan-3-ol, 4-isopropyl-1-methylcyklohexan-3-ol, 4-tert-butylcyklohexanol, 2-tert-butylcyklohexanol, 2-tert-butyl-4-methylcyklohexanol ( rootanol ), 4-isopropylcyklohexanol, 4-methyl-1-(1-methyl-ethyl)-3-cyklohexen-1-ol, 2-(5,6,6-trimethyl-2-norbornyl)-cyklohexanol, isobornylcyklohexanol, 3,3,5-trimethylcyklohexanol, 1-methyl-4-isopropylcyklohexan-3-ol, 1-methyl-4-isopropyl-cyklo-hexan-8-ol ( dihydroterpineol ), 1,2-dimethyl-3-(1-methylethyl)cyklohexan-1-ol, heptanol, 2,4-dimethylheptan-1-ol, 6-heptyl-5-hepten-2-ol ( isolinalool ), 2,4-dimethyl-2,6-heptandienol, 6,6-dimethyl-2-oxymethyl-bicyklo[3.1.1]hept-2-en ( myrtenol ), 4-methyl-2,4-heptadien-1-ol, 3,4,5,6,6-pentamethyl-2-heptanol, 3,6-dimethyl-3-

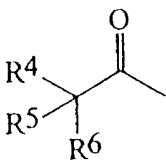


vinyl-5-hepten-2-ol, 6,6-dimethyl-3-hydroxy-2-methylenbicyklo-[3.1.1]-heptan, 1,7,7-trimethyl-bicyklo[2.2.1]heptan-2-ol, 2,6-dimethylheptan-2-ol ( dimetol ), 2,6,6-trimethyl-bicyclo-[1.3.3]heptan-2-ol, oktenol, 2-oktenol, 2-methyl-oktan-2-ol, 2-methyl-6-methylen-7-okten-2-ol ( myrcenol ), 7-methyl-oktan-1-ol, 3,7-dimethyl-6-oktenol, 3,7-dimethyl-7-oktenol, 3,7-dimethyl-6-okten-1-ol ( Citronelol ), 3,7-dimethyl-2,6-oktadien-1-ol ( geraniol ), 3,7-dimethyl-2,6-oktadien-1-ol ( nerol ), 3,7-dimethyl-7-methoxyoktan-2-ol ( osyrol ), 3,7-dimethyl-1,6-oktadien-3-ol ( linalool ), 3,7-dimethyl-oktan-1-ol ( pelargol ), 3,7-dimethyl-oktan-3-ol ( tetrahydrolinalool ), 2,4-oktadien-1-ol, 3,7-dimethyl-6-okten-3-ol ( dihydrolinalool ), 2,6-dimethyl-7-okten-2-ol ( dihydromyrcenol ), 2,6-dimethyl-5,7-oktadien-2-ol, 4,7-dimethyl-4-vinyl-6-okten-3-ol, 3-methyl-oktan-3-ol, 2,6-dimethyl-oktan-2-ol, 2,6-dimethyl-oktan-3-ol, 3,6-dimethyl-oktan-3-ol, 2,6-dimethyl-7-okten-2-ol, 2,6-dimethyl-3,5-oktadien-2-ol ( muguol ), 3-methyl-1-okten-3-ol, 7-hydroxy-3,7-dimethyl-oktanol, 3-nonanol, 2,6-nonadien-1-ol, cis-6-nonen-1-ol, 6,8-dimethyl-nonan-2-ol, 3-(hydroxymethyl)-2-nonanon, 2-nonen-1-ol, 2,4-nonadien-1-ol, 3,7-dimethyl-1,6-nonadien-3-ol, dekanol, 9-decenol, 2-benzyl-M-dioxa-5-ol, 2-decen-1-ol, 2,4-dekadien-1-ol, 4-methyl-3-decen-5-ol, 3,7,9-trimethyl-1,6-dekadien-3-ol ( isobutylinalool ), undekanol, 2-undecen-1-ol, 10-undecen-1-ol, 2-dodecen-1-ol, 2,4-dodekadien-1-ol, 2,7,11-trimethyl-2,6,10-dodekatrien-1-ol ( farnesol ), 3,7,11-trimethyl-1,6,10-dodekatrien-3-ol ( nerolidol ), 3,7,11,15-tetramethylhexadek-2-en-1-ol ( fitol ), 3,7,11,15-tetramethylhexadek-1-en-3-ol ( isofitol ), benzylalkohol, p-methoxybenzylalkohol ( anisylalkohol ), para-cymen-7-ol (kuminylalkohol), 4-methylbenzylalkohol, 3,4-methylenedioxybenzylalkohol, methylsalicylat, benzylsalicylat, cis-3-hexenylsalicylat, n-pentylsalicylat, 2-fenylethylsalicylat, n-hexylsalicylat, 2-methyl-5-isopropylfenol, 4-ethyl-2-methoxyfenol, 4-allyl-2-methoxyfenol ( eugenol ), 2-methoxy-4-(1-propenyl)fenol ( isoeugenol ), 4-allyl-2,6-dimethoxyfenol, 4-tert-butylfenol, 2-ethoxy-4-methylfenol, 2-methyl-4-vinylfenol, 2-isopropyl-5-methylfenol ( thymol ), pentyl-orto-hydroxybenzoat, ethyl-2-hydroxybenzoat, methyl-2,4-dihydroxy-3,6-dimethylbenzoat, 3-hydroxy-5-methoxy-1-methylbenzen, 2-tert-butyl-4-methyl-1-hydroxybenzen, 1-ethoxy-2-hydroxy-4-propenylbenzen, 4-hydroxytoluen, 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyd, 2-ethoxy-4-hydroxybenzaldehyd, dekahydro-2-naftol, 2,5,5-trimethyl-oktahydro-2-naftol, 1,3,3-trimethyl-2-norbornanol ( fenchol ), 3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-2,4-dimethyl-4,7-methano-1H-inden-5-ol, 3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-3,4-dimethyl-4,7-methano-1H-inden-5-ol, 2-methyl-2-vinyl-5-(1-hydroxy-1-methylethyl)tetrahydrofuran,  $\beta$ -caryofylenalkohol, vanilin, ethylvanilin a jejich směsi.

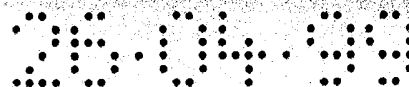
Výhodněji jsou základní alkoholické zdroje vonných látek příjemné výrazné vůně vybírány ze skupin obsahující cis-3-hexen-1-ol, hawthanol [ směs 2-(o-methylfenyl)-ethanol, 2-(m-methylfenyl)ethanol, a 2-(p-methylfenyl)ethanol ], heptan-1-ol, dekan-1-ol, 2,4-dimethylcyklo-

hexanmethanol, 4-methylbutan-1-ol, 2,4,6-trimethyl-3-cyklohexen-1-methanol, 4-(1-methylethyl)cyclohexanmethanol, 4-methylbutan-1-ol, 2,4,6-trimethyl-3-cyklohexen-1-methanol, 4-(1-methylethyl)cyclohexanmethanol, 3-(hydroxymethyl)-2-nonanon, oktan-1-ol, 3-fenylpropanol, Rhodinol 70 [3,7-dimethyl-7-oktenol, 3,7-dimethyl-6-oktenol ve směsi], 9-decen-1-ol,  $\alpha$ -3,3-trimethyl-2-norboranmethanol, 3-cyklohexylpropan-1-ol, 4-methyl-1-fenyl-2-pentanol, 3,6-dimethyl-3-vinyl-5-hepten-2-ol, fenylethylmethanol, propylbenzylmethanol, 1-methyl-4-isopropenylcyklohexan-3-ol, 4-isopropyl-1-methylcyklohexan-3-ol ( mentol ), 4-tert-butyl-cyklohexanol, 2-tert-butyl-4-methylcyklohexanol, 4-isopropylcyklohexanol, *trans*-dekahydro- $\beta$ -naftol, 2-tert-butylcyklohexanol, 3-fenyl-2-propen-1-ol, 2,7,11-trimethyl-2,6,10-dodekatrien-1-ol, 3,7-dimethyl-2,6-oktadien-1-ol ( geraniol ), 3,7-dimethyl-2,6-oktadien-1-ol ( nerol ), 4-methoxy-benzylalkohol, benzylalkohol, 4-allyl-2-methoxyfenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)fenol, vanilin a jejich směsi.

$R^1$ ,  $R^2$  a  $R^3$  jsou každý nezávisle vodík,  $C_1$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný lineární alkyl,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný rozvětvený alkyl,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný cyklický alkyl,  $C_2$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný lineární alkenyl,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný rozvětvený alkenyl,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný cyklický alkenyl,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný lineární alkynyl,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný rozvětvený alkynyl,  $C_6$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný aryl,  $C_2$ - $C_{20}$  substituovaný nebo nesubstituovaný alkylenoxy,  $C_3$ - $C_{20}$  substituovaný nebo nesubstituovaný alkylenoxyalkyl,  $C_7$ - $C_{20}$  substituovaný nebo nesubstituovaný alkylenaryl,  $C_6$ - $C_{20}$  substituovaný nebo nesubstituovaný alkylenoxyaryl a jejich směsi; alespoň jeden je  $R^1$ ,  $R^2$  a  $R^3$  se vzorcem:



kde  $R^4$ ,  $R^5$  a  $R^6$  představují každý nezávisle vodík,  $C_1$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný lineární alkyl,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný rozvětvený alkyl,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný cyklický alkyl,  $C_1$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný lineární alkoxy,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný rozvětvený alkoxy,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný cyklický alkoxy,  $C_2$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný lineární alkenyl,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný rozvětvený alkenyl,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný cyklický alkenyl,  $C_2$ - $C_{30}$  substituovaný

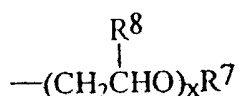


nebo nesubstituovaný lineární alkynyl, C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> substituovaný nebo nesubstituovaný rozvětvený alkynyl, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> substituovaný nebo nesubstituovaný alkylenaryl, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> substituovaný nebo nesubstituovaný aryl; nebo R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, a R<sup>6</sup> mohou být společně C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> substituované nebo nesubstituované arylly a jejich směsi.

V upřednostněné substituci minimálně dvě jednotky R<sup>2</sup>, nebo R<sup>3</sup> představují vodíky a jednotky R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> a R<sup>6</sup> jsou každá vodík. V jiné upřednostněné substituci dvě jednotky R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> a R<sup>6</sup> představují vodík a zbytek jednotek je C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> substituovaný nebo nesubstituovaný lineární alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> substituovaný nebo nesubstituovaný rozvětvený alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> substituovaný nebo nesubstituovaný cyklický alkyl; přednostněji hexyl, heptyl, oktyl, nonanyl, w-hexenyl, w-heptenyl, w-oktenyl, w-nonenyl a jejich směsi. Přednostně je možno stáhnout R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> a R<sup>6</sup> dohromady a vytvořit jednotky C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> substituovaného nebo nesubstituovaného arylu, přednostně substituovaného nebo nesubstituovaného fenylem nebo naftylem. Rovněž upřednostněná je substituce R<sup>2</sup> a R<sup>3</sup> vytvářející stejnou substantivitu na tkanině nebo umožňující zanechání náležitého množství základního vonného alkoholu.

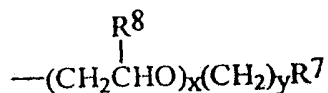
Pro účely předloženého vynálezu je termín „substituovaný“ používán pro lineární alkyl, rozvětvený alkyl, cyklický alkyl, lineární alkenyl, rozvětvený alkenyl, cyklický alkenyl, rozvětvený alkoxy, cyklický alkoxy, alkynyl, rozvětvený alkynyl, vše definováno jako „uhlíkové řetězce obsahující jiné substituenty než rozvětvené řetězce na základním uhlíkovém řetězci“, např. jiné než rozvětvené alkylové jednotky ( např. isopropyl, isobutyl ). Nelimitující příklady „substituentů“ zahrnují hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alkoxy, výhodně methoxy; C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> rozvětvené alkoxy, výhodně isopropoxy; C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> cyklické alkoxy; nitrilo; halogen; výhodně chloro a bromo, přednostněji chloro, nitro, morfolino; kyano; karboxyl, neomezující příklady jsou -CHO; -CO<sub>2</sub>M<sup>+</sup>, -CO<sub>2</sub>R<sup>9</sup>; -CONH<sub>2</sub>; -CONHR<sup>9</sup>; -CONR<sup>9</sup><sub>2</sub>; kde R<sup>9</sup> je C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineární nebo rozvětvený alkyl; -SO<sub>3</sub>M<sup>+</sup>, -OSO<sub>3</sub>M<sup>+</sup>; -N(R<sup>10</sup>)<sub>2</sub>; a -N<sup>+</sup>(R<sup>10</sup>)<sub>3</sub>X<sup>-</sup>, kde každé R<sup>10</sup> je nezávisle vodík nebo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl a jejich směsi, kde M je vodík nebo ve vodě rozpustný kation; a X je chlor, brom, jod nebo jiný ve vodě rozpustný aniont.

Pro účely předloženého vynálezu substituovaná nebo nesubstituovaná alkylenoxyová jednotka je definována jako část mající vzorec:



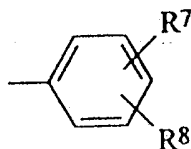
kde  $R^7$  je vodík;  $R^8$  vodík, methyl, ethyl nebo jejich směs; index  $x$  je hodnota od 1 do 10.

Pro účely předloženého vynálezu je substituovaný nebo nesubstituovaný alkylenoxyalkyl definován jako směs se vzorcem:



kde  $R^7$  je vodík,  $C_1$ - $C_{18}$  alkyl,  $C_1$ - $C_4$  alkoxy a jejich směs;  $R^8$  je vodík, methyl, ethyl a jejich směs; index  $x$  představuje hodnotu od 1 do 10 a index  $y$  hodnotu od 2 do 18.

Pro účely tohoto vynálezu je jednotka substituovaného nebo nesubstituovaného arylu definována jako fenylové podíly ve směsi mající vzorec:

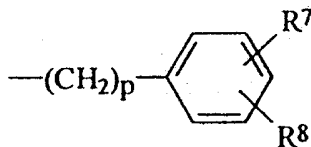


nebo  $\alpha$  a  $\beta$ -naftyl ve směsi mající vzorec:



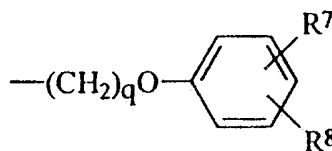
kde  $R^7$  a  $R^8$  mohou být substituovány buď cyklicky, samotné nebo v kombinaci, a  $R^7$  a  $R^8$  je každý nezávisle vodík, hydroxy,  $C_1$ - $C_6$  alkyl,  $C_2$ - $C_6$  alkenyl,  $C_1$ - $C_4$  alkoxy,  $C_3$ - $C_6$  rozvětvený alkoxy, nitril, halogen, nitro, morfolino, kyano, karboxyl (  $-\text{CHO}$ ;  $-\text{CO}_2\text{M}^+$ ;  $-\text{CO}_2\text{R}^9$ ;  $-\text{CONH}_2$ ;  $-\text{CONHR}^9$ ;  $-\text{CONR}^9_2$ ; kde  $R^9$  je lineární nebo rozvětvený alkyl s  $C_1$ - $C_4$  ),  $-\text{SO}_3\text{M}^+$ ,  $-\text{OSO}_3\text{M}^+$ ,  $-\text{N}(\text{R}^{10})_2$ , a  $\text{N}^+(\text{R}^{10})_3\text{X}^-$ , kde každé  $\text{R}^{10}$  představuje nezávislý vodík,  $C_1$ - $C_4$  alkyl nebo jejich směs );  $R^7$  a  $R^8$  jsou přednostně vodík,  $C_1$ - $C_6$  alkyl,  $-\text{CO}_2\text{M}^+$ ,  $-\text{SO}_3\text{M}^+$ ,  $-\text{OSO}_3\text{M}^+$ , a jejich směsi; přednostněji  $R^7$  nebo  $R^8$  je vodík a druhý podíl je  $C_1$ - $C_6$ ; kde  $\text{M}$  je vodík nebo ve vodě rozpustný kationt a  $\text{X}$  je chlor, brom, jod nebo ve vodě rozpustný aniont. Příklady jiných ve vodě rozpustných aniontů jsou organické species podobně jako fumaráty, sukcináty, tartráty, oxaláty a podobné, anorganické species představují sulfáty, hydrogensulfáty, fosfáty a podobné.

Pro účely předloženého vynálezu jsou substituované jednotky alkylenarylu definovány jako podíly se vzorcem:



kde  $\text{R}^7$  a  $\text{R}^8$  jsou každý nezávisle vodík, hydroxy,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  alkoxy, nitril, halogen, nitro, carboxyl (  $-\text{CHO}$ ;  $-\text{CO}_2\text{M}^+$ ;  $-\text{CO}_2\text{R}^9$ ;  $-\text{CONH}_2$ ;  $-\text{CONHR}^9$ ;  $-\text{CONR}^9_2$ ; kde  $\text{R}^9$  je  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$  lineární nebo rozvětvený alkyl ), amino, alkylamino nebo jejich směsi,  $q$  je hodnota od 1 až do ca. 14;  $\text{M}$  je vodík nebo ve vodě rozpustný kationt.

Pro účely předloženého vynálezu jsou substituované nebo nesubstituované alkylenarylové jednotky definovány jako částice se vzorcem:



kde  $\text{R}^7$  a  $\text{R}^8$  jsou každý nezávisle vodík,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  alkoxy, nitrilo, halogen, nitro, karboxyl (  $-\text{CHO}$ ;  $\text{CO}_2\text{M}^+$ ;  $-\text{CO}_2\text{R}^9$ ;  $-\text{CONH}_2$ ;  $-\text{CONHR}^9$ ; kde  $\text{R}^9$  je  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$  lineární nebo rozvětvený alkyl ), amino, alkylamino a jejich směsi, kde  $q$  je od 1 do ca. 14;  $\text{M}$  je vodík nebo ve vodě rozpustný kationt.

Nelimitující příklady ketonů užitých jako doprovodné látky zdrojů dodávajících vůně daného systému jsou pro účely předloženého vynálezu  $\alpha$ -damaskon,  $\beta$ -damaskon,  $\delta$ -damaskon,  $\beta$ -damascenon, muskon, 3,3-dimethylbutanon, methylfenylketon ( acetofenon ), 4-fenylbutan-2-on ( benzylaceton ), 2-acetyl-3,3-dimethylnorbornan ( camek dh ), 6,7-dihydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4(5H)indanon ( kašmeran ), 4-(1,3)-benzodioxol-5-yl-3-buten-2-on ( kasion ), 4-(3,4-methylendioxyfenyl)-2-butanon ( dulcinylnyl ), 3-oktanon, 6-acetyl-1,2,3,4-tetrahydro-naftalenketon ( floranton t ), ethyl-2-n-hexyl-acetoacetat ( gelson ), 2,6-dimethylundeka-2,6-dien-10-on, 6,10-dimethyl-5,9-undekadien-2-on, 3,3-dimethylcyklohexylmethylketon ( herbak ), 4-(2,6,6-trimethyl-1-cyklohexen-1-yl)-3-buten-2-on (  $\beta$ -ionon ), 4-(2,6,6-trimethyl-2-cyklohexen-1-yl)-3-buten-2-on (  $\alpha$ -ionon ), 3-methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyklohexen-1-yl)-3-buten-2-on (  $\delta$ -methylionon ), 4-(2,6,6-trimethyl-2-cyklohexen-1-yl)-3-buten-2-on (  $\gamma$ -methylionon ), 3-methyl-4-(2,6-trimethyl-2-cyklohexen-1-yl)-3-buten-2-on ( irisanthem ), 4-(2,3,5-trimethyl-4-cyklohexen-1-yl)-3-buten-2-on ( iriton ), 4-methyl-(2,5,6,6-tetramethyl-2-cyklohexen-1-yl)-3-buten-2-on (  $\alpha$ -



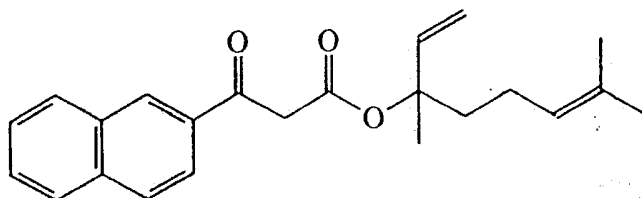
ionon ), 1,2,3,4,5,6,7,8-oktahydro-2,3,8,8-tetramethyl-2-acetonafton ( isocyklomon e ), 7-acetyl-1,2,3,4,5,6,7,8-oktahydro-1,1,6,7-tetramethylnaftalen ( isocyklonon e ), 7-acetyl-1,2,3,4,5,6,7,8-oktahydro-1,1,6,7-tetramethylnaftalen ( Iso E super® ), acetyldiisoamylen ( Koavon® ), methylamylketon, 2-acetonafton-cedr-8-enylmethylketon ( methylcedrylon ), 2,3,6-trimethyl-cyklohexen-4-yl-1-methylketon ( methylcyklocitron ), hexahydroacetofenon ( methylcyklohexylketon ), 6-methyl-3,5-heptadien-2-on, 6-methyl-5-hepten-2-on, 2-oktanoe, 3-(hydroxy-methyl)-2-nonanon, 4-acetyl-1,1-dimethyl-6-tert-butylindan ( muskindanon ), 2,6-dinitro-3,5-dimethyl-4-acetyl-tert-butylbenzen ( musk keton ), 1-paramenthen-6-yl-propanon ( neron ), para-methoxyacetofenon ( acetanisol ), 6-acetyl-1,1,2,3,3,5-hexamethylindan ( Phantolid® ), 7-acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetralin ( Tonalid®, Musk Plus® ), 5-acetyl-3-isopropyl-1,1,2,6-tetra-methylindan ( Traseolid 70® ), methyl-2,6,10-trimethyl-2,5,9-cyklo-dodekatien-1-yl keton ( Trimofix O® ), methylcedrylon ( Vertofix Coeur® ), 4-(4-hydroxy-3-methoxyfenyl)-2-butanon, *cis*-jasmon, dihydrojasmon,  $\alpha$ -ionon,  $\beta$ -ionon, dihydro- $\beta$ -ionon, 4-(4-hydroxyfenyl)butan-2-on, *l*-karvon, 5-cyklohexadecen-1-on, dekaton, 2-[2-(methyl-3-cyklohexenyl-1-yl)propyl]cyklopentan-2-on, 2-*sec*-butylcyklohexanon, alylionon,  $\alpha$ -ceton, geranyl-aceton, 1-(2-methyl-5-isopropyl-2-cyklohexenyl)-1-propanon, acetyldiisoamylen, methyl-cyklocitron, 4-*t*-pentylcyklohexanon, *p*-*t*-butylcyklohexanon, *o*-*t*-butylcyklohexanon, menton, methyl-7,3-dihydro-2H-1,5-benzodioxepin-3-on, fenchon, methylhydroxynaftylketon a jejich směsi.

Podle předloženého vynálezu jsou všechny isomery základního vonného materiálu použitelné podle vynálezu, ať už ve formě základního zdroje vůně nebo vonný surový materiál. Pokud jsou možné optické isomery, zdroje vonné látky jsou zahrnuty do předloženého vynálezu buď jako separátní chemické isomery nebo v kombinaci racemické směsi. Např. 3,7-dimethyl-6-okten-1-ol, běžně obecně známý jako  $\beta$ -citronelol nebo cephol, obsahuje pár optických isomerů, *R*-(+)- $\beta$ -citronelol a *S*-(-)- $\beta$ -citronelol. Každý z těchto materiálů separátně nebo v racemické směsi jsou použitelné jako zdroje vůně podle předloženého vynálezu. Tyto běžné druhy zdroje vůně, při použití podle předloženého vynálezu, nemají na zřeteli všeobecné rozdíly v optických isomerech, směsích optických isomerů nebo jejich podílech ve směsi. Např. carvon, 2-methyl-5-(1-methylethenyl)-2-cyklohexen-1-on existuje ve dvou isomerech; *d*-carvon a *l*-carvon. *d*-carvon se nalézá v kmínovém oleji a vydává zcela odlišnou vůni než *l*-carvon, nacházející se v mátovém oleji. Podle předloženého vynálezu zdroj vonící látky zanechávající *d*-carvon vyvolá zcela odlišnou vůni než zdroj zanechávající *l*-carvon. To samé platí o *l*-carvonu. Navíc takové isomery, jako *cis/trans*, např. Nerol ( 3,7-dimethyl-*cis*-2,6-oktadien-1-ol ) a geraniol ( 3,7-dimethyl-*trans*-2,6-oktadien-1-ol ), jsou velmi dobře známé odborníkům v běžné parfumerii a tyto dva terpenické alkoholy, běžně se objevující ve směsích, mají rovněž odlišnou

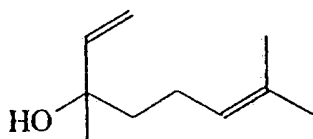


charakteristickou vůní. Proto při formulaci vonných surovinových materiálů obsahujících směsi isomerů, jako např. nerol/geraniol, musí odborný pracovník vzít v úvahu, že rozdílné zdroje surovin mají rovněž rozdílné podíly isomerů.

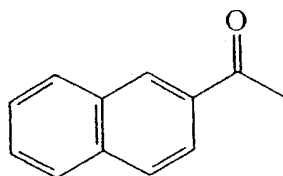
Příklad upřednostněného složení zdroje vůně je 3,7-dimethyl-1,6-oktadien-3-yl 3-(β-naftyl)-3-oxo-propionát, mající vzorec:



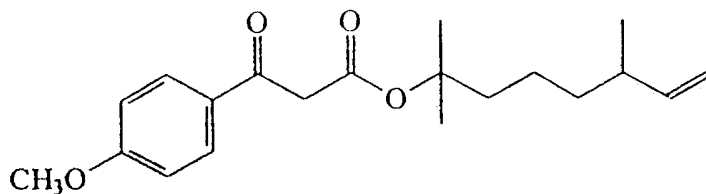
který zanechává surovinový zdroj vonného alkoholu, linalool, mající vzorec:



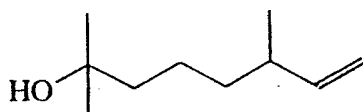
a vonný základní keton, methylnaftylketon se vzorcem:



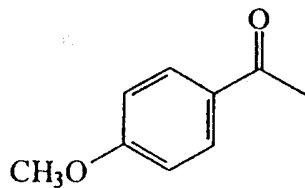
Další příklad upřednostněného zdroje vůně je 2,6-dimethyl-7-okten-2-yl 3-(4-methoxyfenyl)-3-oxo-propionát se vzorcem:



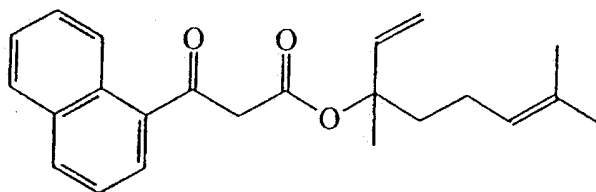
zanechávající zdrojový alkohol, dihydromyrcenol se vzorcem:



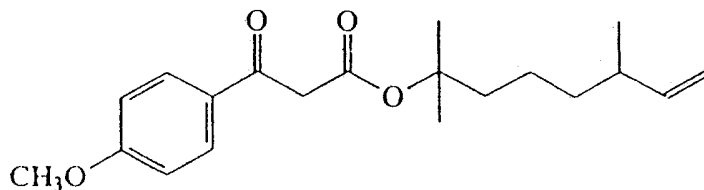
a surovinový vonný keton, methyl-4-methoxyfenylketon se vzorcem:



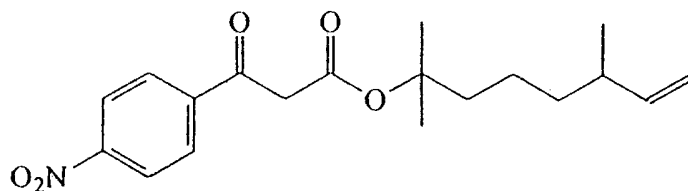
Další nelimitující příklad upřednostňovaného zdroje vonné látky obsahuje 3,7-dimethyl-1,6-oktadien-3-yl 3-( $\alpha$ -naftyl)-3-oxo-propionát, [ linalyl (1-naftoyl)acetát ] se vzorcem:



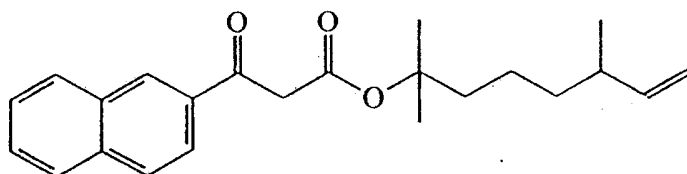
2,6-dimethyl-7-okten-2-yl-3-(4-methoxyfenyl)-3-oxo-propionát, dihydromyrcenylester kyseliny 3-(4-methoxyfenyl)-3-oxo-propionové se vzorcem:



2,6-dimethyl-7-okten-2-yl-3-(4-nitrofenyl)-3-oxo-propionát, dihydromyrcenylester kyseliny 3-(4-nitrofenyl)-3-oxo-propionové se vzorcem:

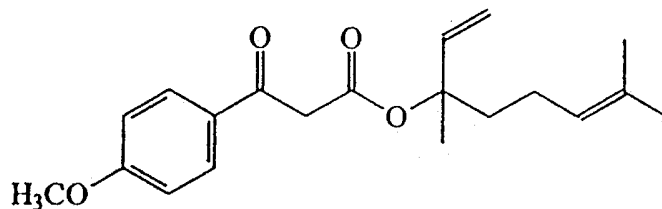


2,6-dimethyl-7-okten-2-yl-3- $\beta$ -naftyl)-3-oxo-propionát, dihydromyrcenyl(2-naftoyl)acetát se vzorcem:

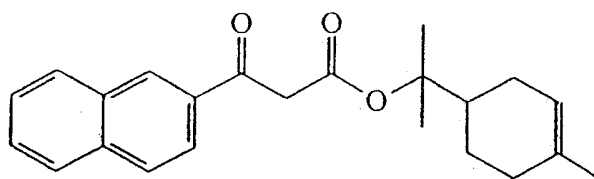




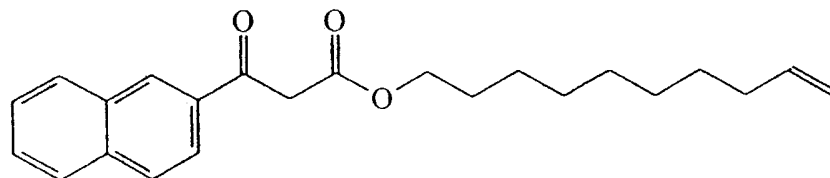
3,7-dimethyl-1,6-oktafien-3-yl-3-(4-methoxyfenyl)-3-oxo-propionát, linalylester kyseliny 3-(4-methoxyfenyl)-3-oxo-propionové se vzorcem:



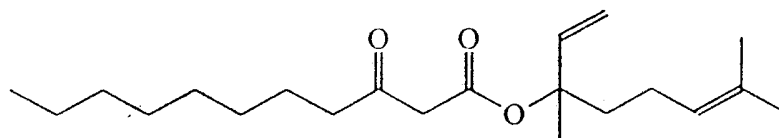
( $\alpha,\alpha$ -4-trimethyl-3-cyklohexenyl)methyl-3-( $\beta$ -naftyl)-3-oxo-propionát, [ $\alpha$ -terpenyl(2-naftoyl)-acetát] se vzorcem:



9-decen-1-yl-3-( $\beta$ -naftyl)-3-oxo-propionát, [ 9-decen-1-yl(2-naftoyl)acetát ], známý alternativně jako *rosa/va* 2'-acetonafon, se vzorcem:



3,7-dimethyl-1,6-oktadien-3-yl-3-(nonanyl)-3-oxo-propionát, [ linalyl(nonanoyl)acetát ], alternativně známý jako oktyl [(linalyl) $\alpha$ -acetyl ] keton se vzorcem:



Další nelimitující příklady upřednostňovaného zdroje vonné látky, obsažené v systému dodávajícím příjemnou vůni podle předloženého vynálezu, představují *cis* 3-hexen-1-yl-3-( $\beta$ -naftyl)-3-oxo-propionát, 2,6-dimethyl-7-okten-2-yl 3-(nonanyl)-3-oxo-propionát, 2,6-dimethyl-7-okten-2-yl-3-oxo-butyrate, 3,7-dimethyl-1,6-oktadien-3-yl-3-oxo-butyrate, 2,6-dimethyl-7-okten-2-



yl-3-( $\beta$ -naftyl)-3-oxo-2-methylpropionát, 3,7-dimethyl-1,6-oktadien-3-yl-3-( $\beta$ -naftyl)-3-oxo-2,2-dimethyl-propionát, 3,7-dimethyl-2,6-oktadienyl-3-( $\beta$ -naftyl)-3-oxo-propionát, 3,7-dimethyl-2,6-oktadienyl-3-heptyl-3-oxo-propionát a jejich směsi.

Formulace složení není omezena dodáním jednoho typu zdroje vůně, např. vrcholové, střední nebo základní, podle základního zdroje zmíněného vonného základního alkoholu. Namísto vrcholového druhu může být použita libovolná směs, jak vrcholové a střední suroviny, nebo jakákoliv kombinace vrcholového, středního a základního druhu v jakémkoliv poměru.

Jak je shora popsáno, podle zkušeností v přípravě složení obsahujícího vonné látky byly tyto látky kategorizovány do tří druhů podle jejich relativní těkavosti; dlouhodobé, střednědobé a krátkodobé. Dále jsou charakterizovány podle vůně, kterou dodávají; některé z popisů jsou širokopásmové, jiné relativně specifické. Např. „Floral - květinová“ je termínem charakterizujícím společné vůně spojené s květinami, zatím co termín „Lilac - lilkovitá“ je vůně více specifická. Popisující významy ze zkušeností podle druhu parfému a vonících látek jsou *inter alia* „rose - růže“, „floral - květinová“, „green - zelená“, „citrus - citrusová, citronová“, „spicy - kořeněná“, „honey - medová“, a „musk - pižmová“. Zdroje těchto vůní nejsou ohraničeny chemickými třídami; alkoholy mohou vyvolávat vůni „růžovou“, „zelenou“ a „pižmovou“, zatím co „růžovou“ vůni vydávají alkoholy, ketony, terpeny, aldehydy atd.

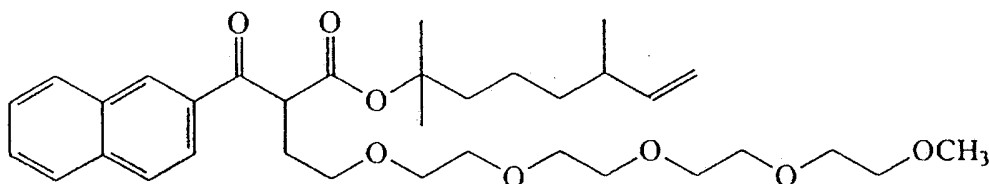
Vrcholové, střední a základní vůně slouží k rozdílným účelům v označování vůní a při správné formulaci složení vydávají „vyváženou vůni“. Na základě těkavosti vůně jsou podle zkušeností rozděleny na: základní, mající velmi dlouhé stabilní aroma; střední, vyznačující se střední těkavostí; a vrcholové, vyznačující se největší těkavostí. Zde popisovaná složení, stejně jako jiná, formulovaná podle zkušeností, obsahují zdroje vonných látek a jejich základní suroviny podle předloženého vynálezu úspěšně dodávají „vyváženou vůni“.

Podle zkušeností odborníků je rovněž uváděno mnoho druhů složení spojených s estetickým citěním, takže uvedené termíny „vrcholové“, „střední“ a „základní“ lze považovat za relativní termíny. Surovina, dodávající vůni, kategorizovaná jako vrcholová, je podle zkušeností odborníků klasifikována identicky mezi mnoha jinými parfémy. To samé platí pro střední a základní zdroje vůní, i když některý zkušený odborník může klasifikovat zdroj vůně jako střední spíše než vrcholový, a vice versa, ale tato skutečnost nesnižuje fakt užitečnosti dané komponenty nebo její absolutní identitu. Vrcholové, střední a základní vůně jsou kombinovány reprodukcí způsobem pro výrobu parfémů, kolínských vod, vod po holení, toaletních vod a pod. při použití na pokožku a mající jedinečnou a příjemnou charakteristickou vůni. Naproti

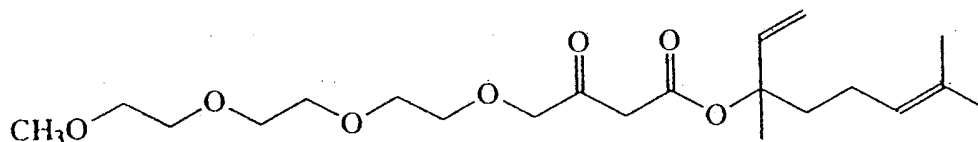
těmto zdrojům příjemné vůně, systém dodávající vůni pro použití ve složení v pracích detergentních prostředcích musí splňovat řadu zcela jiných technických požadavků. Musí být dostatečně silné, stabilní a musí zanechávat „esenční charakter“ po celou dobu odpařování a zachovávat tím surovinový zdroj vonné látky.

Kromě změn učiněných v molekule „zdroje vonící látky“ za účelem modifikace profilu vonící látky zaručující její účinnost podle předloženého vynálezu, mohou být připraveny modifikace zdroje vonné látky ke zvětšení podstaty tohoto materiálu. Odborník, vybírající vhodnou jednotku  $R^1$ ,  $R^2$  nebo  $R^3$  nebo při selekci  $R^4$ ,  $R^5$  a  $R^6$ , může ovlivnit stupeň a množství „zdroje vonné látky“ ukládané na tkanině nebo jiném povrchu. Tento odborný způsob vytváření složení detergentního prostředku uznává termín „substantivní“ a „substantivnost“ referující o vlastnostech přilnavání komponent nebo jejich ukládání na povrchu, především na povrchu tkanin. Tak komponenty s větší substantivností se snadněji ukládají na povrchu tkanin. Všeobecně však substantivní komponenty nereagují s povrchem, na který se ukládají.

Příkladem zdroje vonné látky modifikované pro zvýšení vyšší substantivity vzhledem ke tkanině je 2,6-dimethyl-7-okten-2-yl-3-( $\beta$ -naftyl)-2-(methoxy-pentaethylenoxy)-3-oxo-propionát, [ dihydro-myrcenyl(2-naftoyl)(2E<sub>5</sub>-methoxy)acetát ], se vzorcem:



Současně se substitucí na  $\alpha$ -uhlík může být substituce učiněna na jiných místech molekuly zdroje, např. 3,7-dimethyl-1,6-oktadien-3-yl-3-(methoxytriethylenoxy)-3-oxo-butyrát, [ linalyl-(methoxy E<sub>3</sub>)acetát ], se vzorcem:



to jest modifikace zdroje příjemné vůně se zvýšenou substantivitou vzhledem ke tkanině.



## Systémy povrchově aktivních látek

Složení instantního tekutého pracího detergentního prostředku může obsahovat alespoň asi 0,01 hmotnostního % povrchově aktivní látky vybrané ze skupiny obsahující aniontové, kationtové, neiontové, amfolytické a obojetná povrchově aktivní činidla. Výhodně je povrchově aktivní látka přítomna v množství od asi 0,1 % do 60 %, výhodněji od asi 0,1 % do asi 30 hmotnostních % celkového složení.

Neomezující příklady typického množství povrchově aktivní látky podle předloženého vynálezu jsou přítomny v množstvích od asi 1 % do asi 55 hmotnostních %, včetně konvenčního  $C_{11}$ - $C_{18}$  alkybenzensulfonátu („LAS“), což je primárně upřednostněná povrchově aktivní látka. Dále látky s rozvětveným řetězcem a náhodným uspořádáním  $C_{10}$ - $C_{20}$  alkylsulfáty („AS“),  $C_{10}$ - $C_{18}$  sekundární (2,3) alkylsulfáty vzorce  $CH_3(CH_2)_x(CHOSO_3^-M^+)CH_3$  a  $CH_3(CH_2)_y(CHOSO_3^-M^+)CH_2CH_3$ , kde  $x$  a  $(y+1)$  jsou hodnoty minimálně 7, výhodně alespoň 9, a  $M$  je vodu stabilizující kationt, speciálně sodík, nenasycené sulfáty jako oleinsulfát,  $C_{10}$ - $C_{18}$  alkylalkoxysulfáty („AE<sub>x</sub>S“; speciálně EO 1-7 ethoxysulfáty),  $C_{10}$ - $C_{18}$  alkylalkoxykarboxyláty (speciálně EO 1-5 ethoxykarboxyláty),  $C_{10}$ - $C_{18}$  glycerolethery,  $C_{10}$ - $C_{18}$  alkylpolyglykosidy a jejich korespondující sulfátované polyglykosidy a  $C_{12}$ - $C_{18}$  alfa-sulfonované estery mastných kyselin. Podle přání je možno do všeobecného složení zahrnout rovněž konvenční neiontové a amfoterní povrchově aktivní látky jako  $C_{12}$ - $C_{18}$  alkylethoxylaty („AE“) včetně t.zv. blízko osazených alkylethoxylátů a  $C_6$ - $C_{12}$  alkylfenolalkoxylátů (speciálně ethoxylaty a směs ethoxy/prooxy),  $C_{12}$ - $C_{18}$  betainy a sulfobetainy („sultainy“),  $C_{10}$ - $C_{18}$  aminooxidy a podobně. Vysoce preferované jsou  $C_{10}$ - $C_{18}$  N-alkylpolyhydroxyamidy mastných kyselin, speciálně  $C_{12}$ - $C_{18}$  N-methylglukamidy. Viz WO 9,206,154. Jiné povrchově aktivní látky odvozené od cukrů obsahují N-alkoxypolyhydroxyamidy mastných kyselin, jako jsou  $C_{10}$ - $C_{18}$  N-(3-methoxypropyl)glukamid. Pro snížení pěnovosti mohou být použity N-propyl až N-hexyl  $C_{12}$ - $C_{18}$  glukamidy. Rovněž mohou být použita  $C_{10}$ - $C_{20}$  konvenční mýdla. Pokud se vyžaduje vysoká pěnovost, mohou být použita  $C_{10}$ - $C_{16}$  mýdla s rozvětveným řetězcem. Velmi užitečné jsou aniontové a neiontové povrchově aktivní látky. Další konvenční užitečné povrchově aktivní látky jsou popisovány v dalším a vyjmenovány v textu.

Aniontové povrchově aktivní látky je možno široce popsat jako soli především alkalických kovů rozpustných ve vodě. Jsou to produkty organických sulfátových reakcí, které mají ve své molekulární struktuře alkylový radikál s obsahem od ca. 8 do 22 uhlíkových atomů a radikál náležející do skupiny obsahující sulfonovou kyselinu a estery kyseliny sírové. (Do termínu alkyl je zahrnut i podíl vyšších acylových radikálů). Významné příklady aniontových syntetických



detergentních prostředků, které mohou vytvářet podle složení uváděných v předloženém vynálezu povrchově aktivní látky, jsou sodné nebo draselné alkylsulfáty, především takové rezultující při sulfatizaci vyšších alkoholů ( C8-18 uhlíkových atomů ), vyrobených redukcí glyceridů lojového nebo kokosového oleje; alkylbenzensulfonáty sodíku a draslíku, ve kterých alkylová skupina obsahuje od ca. 9 do 15 uhlíkových atomů, ( radikál alkyl může mít lineární nebo rozvětvený alifatický řetězec ); alkyl glycerylethersulfonátu sodného, zvláště etherů vyšších alkoholů odvozených z lojového nebo kokosového oleje; sodné monoglyceridové sulfáty a sulfonáty mastné kokosové kyseliny; sodné nebo draselné soli vzniklé esterifikací kyseliny sírové s jedním molem vyššího mastného alkoholu ( např. lojového nebo kokosového alkoholu ) a asi 1 až ca. 10 molů ethylenoxidu; sodné nebo draselné soli ethersulfátu alkylfenoethylenoxidu s ca. 1 až 10 jednotkami ethylenoxidu na molekulu a kde alkylový radikál obsahuje od 8 do 12 uhlíkových atomů; reakční produkty mastných kyselin odvozené ze sodné nebo draselné soli amidů mastných kyselin kokosového oleje s methyltauridem, kde mastné kyseliny např. jsou odvozeny z kokosového oleje a sodné nebo draselné soli beta-acetoxy- nebo beta-acetamido-alkalisulfonátů, kde alkan má od ca. 8 do 22 uhlíkových atomů.

Dále mohou být odborným pracovníkem použity sekundární alkylsulfáty buď samostatně nebo ve spojení s jinými povrchově aktivními látkami a v následujícím jsou rozlišeny a popsány rozdíly mezi sulfátovanými a jinými konvenčními alkylsulfátovými povrchově aktivními látkami. Neomezující příklady podobných komponent jsou uvedeny v následujícím.

Konvenční primární alkylsulfát (AS), takový, jako je shora popisován, má všeobecný vzorec  $ROSO_3-M^+$ , kde R je typická lineární hydrokarbylová skupina s C8-22, a M je ve vodě rozpustný kationt. Je rovněž znám primární alkylsulfát povrchově aktivní látky s rozvětveným řetězcem, ( např. rozvětvený řetězec „PAS“ ), mající 8-20 uhlíkových atomů; viz např. Eur.Pat.Appl. 439,316, Smith et al., z 21. ledna 1991.

Konvenční sekundární alkylsulfátové povrchově aktivní látky jsou takové materiály, které mají sulfáty rozděleny napůl nebo náhodně podle hydrokarbylové „páteře - hlavního řetězce“ v molekule. Takové materiály mohou mít struktury typu



kde m a n jsou číslice 2 nebo více a suma m + n je typicky od 9 do 17 a M je ve vodě rozpustný kationt.

Dříve zmiňované sekundární alkylsulfáty jsou připravované adicí  $H_2SO_4$  na olefiny. Typická syntéza využívající alfa olefiny a kyselinu sírovou jsou uvedeny v U.S.Pat.No. 3,234,258,



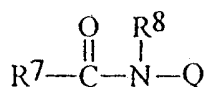
Morris, vydaný 8. února 1996 nebo v U.S.Pat.č. 5,075,041, Lutz, vydaný 24. prosince 1991. Viz také U.S.Pat.č. 5,349,101, Lutz et al., vydaný 20. září 1994; U.S.Pat.No 5,389,277, Prieto, z 14. února 1995.

Upřednostňované povrchově aktivní látky podle předloženého vynálezu jsou aniontové látky, i když i jiné povrchově aktivní látky mohou být užitečné, jak je popsáno v následujícím.

Složení podle předloženého vynálezu může obsahovat minimálně alespoň asi 0,01%, výhodně alespoň asi 0,1 %, výhodněji asi 1 % až do 30 % neiontové potlačující povrchově aktivní látky. Upřednostněné neiontové povrchově aktivní látky pro použití do složení podle předloženého vynálezu jsou např. C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> alkylethoxylaty („AE“) obsahující t.zv. těsně uspořádané alkylethoxyláty a C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> alkylfenolalkoxyláty ( zvláště ethoxyláty ve směsi ethoxy/propoxy ), skupina alkylenoxidů složených z C<sub>6</sub> až C<sub>12</sub> alkylfenolů, alkylenoxidů kondensovaných s C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> alkanoly a ethylenoxid/propylenoxidovaných blokových polymerů ( Pluronic™-BASF Corp. ) stejně jako semipolární neiontové látky ( např. aminooxidy a fosfoniové oxidy ). Rozsáhlé vysvětlivky k uvedenému typu povrchově aktivních látek jsou uvedeny v U.S.Pat.č. 3,929,678, Laughlin et al., z 30. prosince 1975, uvedený zde jako reference.

Neiontové povrchově aktivní látky jako alkylpolysacharidy podle U.S.Pat. 4,565,347, Llenado ( rovněž zde jako reference ) jsou v předloženém vynálezu rovněž preferovány.

Více preferované povrchově aktivní neiontové látky jsou polyhydroxyamidy mastných kyselin se vzorcem:



kde R<sup>7</sup> je C<sub>5</sub>-C<sub>31</sub> alkyl, alkyl nebo alkenyl výhodně s přímým řetězcem C<sub>7</sub>-C<sub>19</sub>, výhodněji alkyl nebo alkenyl s přímým řetězcem C<sub>9</sub>-C<sub>17</sub>, nejvýhodněji alkyl nebo alkenyl s přímým řetězcem C<sub>11</sub>-C<sub>15</sub>, nebo jejich směsi; R<sup>8</sup> je výběr ze skupiny vodíku, alkylu C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hydroxyalkylu C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, výhodně methyl nebo ethyl, výhodněji methyl. Q je dělený polyhydroxyalkyl s lineárním alkylovým řetězcem s minimálně třemi hydroxyly připojenými přímo na řetězec, nebo podobný alkoxylovaný derivát; výhodně alkoxy je ethoxy nebo propoxy a jejich směs. Preferované Q je odvozeno z redukujícího cukru při redukční aminační reakci. Výhodněji Q je dělený glycityl. Vhodný redukující cukr obsahuje glukosu, fruktosu, maltosu, laktosu, galaktosu, manosu a



xylosu. Jako surovina může sloužit žitný sirup s vysokým obsahem dextrosy, vysokým obsahem fruktosy, nebo žitný s vysokým obsahem maltosy stejně jako individuální cukry uvedené nahoře. Zmíněný žitný sirup může vykazovat směs cukerných komponent pro Q. Je třeba tomu rozumět tak, že nelze v žádném případě vyloučit jiné vhodné suroviny. Q je přednostně vybírán ze skupiny obsahující  $-\text{CH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})(\text{CHOH})_{n-1}\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2(\text{CHOH})_2-(\text{CHOR}')(\text{CHOPH})\text{CH}_2\text{OH}$ , a jejich alkoxylované deriváty, kde n je číslice od 3 do 5 včetně, a R' je vodík nebo cyklický nebo alifatický monosacharid. Upřednostněné substituenty pro Q jsou glycityly, kde n je 4, zvláště  $-\text{CH}_2(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$ .

$\text{R}^7\text{CO-N}<$  může být např. kokamid, stearamid, oleamid, lauramid, myristamid, kapricamid, palmitamid, lojový amid atd.

$\text{R}^8$  může být např. methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, 2-hydroxyethyl nebo 2-hydroxypropyl.

Q může být 1-deoxyglucityl, 2-deoxyfruktityl, 1-deoxymaltityl, 1-deoxylaktityl, 1-deoxygalaktityl, 1-deoxymanityl, 1-deoxymaltotriotityl atd.

Obzvlášt' žádaná povrchově aktivní látka tohoto typu pro použití ve zde uváděných složení je alkyl-N-methylglukomid, sloučenina shora uvedeného složení, kde  $\text{R}^7$  je alkyl (přednostně  $\text{C}_{11}$ - $\text{C}_{18}$ ),  $\text{R}^8$  je methyl a Q je 1-deoxyglucityl.

Jiné deriváty cukru tvoří N-alkoxy polyhydroxyamidy mastných kyselin, jako např.  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{18}\text{N}$ -(3-metoxypropyl)glukamid. N-propyl až N-hexyl  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{18}$  glukamidy mohou být použity pro málo pěnící roztoky.  $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{20}$  konvenční mýdla mohou být také použita. Pokud je požadován silně pěnící roztok, mohou být použita mýdla s rozvětveným řetězcem  $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{16}$ .

## Enzymy

### Enzymy proteinasy

Upřednostněné složení tekutých pracích čistících prostředků podle předloženého vynálezu mohou dále obsahovat minimálně 0,001 hmotnostních % některého z enzymů proteinasy. Nicméně efektivní množství enzymu proteinasy je dostačující pro použití v tekutém pracím detergentu ve složení zde popisovaném. Termín „efektivní množství“ odpovídá množství schopné pomáhat při čištění, odstranění skvrn, špíny, bělení, deodorizaci nebo vkladu svěžesti



na substráty, jako jsou látky. V praktickém termínu pro běžnou komerční přípravu, typické množství je do kolem 5 mg, typičtěji 0,01 mg až 3 mg aktivního enzymu pro gram složení detergentního prostředku. Jinak řečeno, zde uváděná složení obsahují typicky od 0,0001 do 5 %, výhodně 0,01 - 1 hmotnostního % komerčně připraveného enzymu. Proteinové enzymy podle předloženého vynálezu jsou obvykle přítomné v podobě komerčního výrobku v množství dostatečném zajistit od 0,005 do 0,1 Ansonovy jednotky ( AU ) aktivity na gram složení.

Preferované složení kapalného pracího detergentu podle předloženého vynálezu obsahuje modifikovaný proteinický enzym odvozený od *Bacillus amyloliquefaciens* nebo *Bacillus lentus*. Pro účely předloženého vynálezu proteinický enzym odvozený od *B. Amyloliquefaciens* je v dalším uváděn jako „subtilisin BPN“ a také jako „Protease A“ a proteinické enzymy odvozené od *B. Lentus* jsou dále uváděné jako „subtilisin 309“. Pro účely předloženého vynálezu, číslování *Bacillus amyloliquefaciens* subtilisin, jak je popisováno v použití patentu A. Baeck, et al., nazvaný „Protease-Containing Cleaning Compositions - Čistící prostředky obsahující proteinasu“, U.S. Serial No. 08/322,676, slouží jako aminokyselinové sekvence pro číslovací systémy jak pro subtilisin BPN a subtilisin 309.

Deriváty enzymů od *Bacillus amyloliquefaciens* subtilisin-BPN'

Bělící stabilní varianty BPN' ( Protease A-BSV )

Upřednostněný proteinický enzym pro použití podle předloženého vynálezu je bělicí stabilní varianta Protease A (BPN'). Tato stabilní varianta BPN' je v přírodě se nevyskytující varianta karbonylhydrolasy mající rozdílnou proteolytickou aktivitu, stabilitu, substrátovou specifitu, pH profil a/nebo účinnou charakteristiku srovnatelnou s předcházející ceronylhydrolásou, jejíž kyselová aminosekvence je odvozená od této varianty. Bělící stabilní varianta BPN' je uvedena v EP 130,756 A, z 9. ledna 1985. Speciálně Protease A-BSV je zde BPN', kde Gly na pozici 166 je nahražena Asn, Ser, Lys, Arg, His, Gln, Ala, nebo Glu; Gly na pozici 166 je nahražena Ser; Met na pozici 222 je nahražena Gln, Phe, Cys, His, Asn, Glu, Ala nebo Thr; nebo alternativně Gly na pozici 166 je nahražena Lys, a Met na pozici 222 nahražena Cys; nebo alternativně Gly na pozici 169 je nahražena Ala a Met na pozici 222 je nahražena Ala.



## Protease B

Upřednostněný proteinový enzym pro využití podle předloženého vynálezu je Protease B. Protease B je nepřírozená karboxylhydrolasová varianta s odchylnou proteolytickou aktivitou, stabilitou, substrátní specifikou, profilem pH a/nebo charakteristikou s porovnáním s předcházející karboxylhydrolasou, ze které je aminokyselinová sekvence odvozena. Protease B je variantou BPN' v EP 303,761 A, z 28. dubna 1987 a EP 130,756 A, z 9. ledna 1985.

### Bělící stabilní varianta Protease B (Protease B-BSC)

Upřednostněný proteinový enzym pro použití podle předloženého vynálezu je bělící stabilní varianta Protease B. Specificky je Protease B-BSV variantou, ve které je Gly na pozici 166 nahrazena Asn, Ser, Lys, Arg, His, Gln, Ala, nebo Glu; Gly na pozici 169 je nahrazena Ser; Met na pozici 222 je nahrazena Gln, Phe, Cys, His, Asn, Glu, Ala nebo Thr; nebo alternativně Gly na pozici 166 je nahrazena Lys, a Met na pozici 222 Cys; alternativně Gly na pozici 169 je nahrazena Ala a Met na pozici 222 Ala.

### Povrchově aktivní varianty Protease B

Upřednostněná povrchově aktivní varianta proteiny B podle předloženého vynálezu obsahuje BPN' neuspořádaný typ aminokyselinového pořadí, ve kterém je tyrosin nahrazen leucinem na pozici +217, kde neuspořádané aminokyselinové pořadí na jedné nebo více pozicích je nahrazeno 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 218, 219 nebo 220; kde varianta BPN' snižuje adsorpci, a zvyšuje hydrolyzu nerozpustného substrátu v porovnání s neuspořádaným typem subtilisinu BPN'. Přednostně pozice se substituovanou aminokyselinou jsou 199, 200, 201, 202, 205, 207, 208, 209, 210, 211, 212, nebo 215; přednostně 200, 201, 202, 205 nebo 207.

Rovněž upřednostněné deriváty proteasy odvozené od *Bacillus amyloliquefaciens* subtilisin jsou enzymy subtilisin BPN', které byly modifikovány mutací různými nukleovými sekvencemi kodujícími enzym, a modifikující tak aminokyselinové pořadí enzymu. Tyto modifikované subtilisinové enzymy vykazují sníženou adsorpci a zvýšenou hydrolyzi nerozpustného substrátu v porovnání s typem neuspořádaného subtilisinu. Vhodné jsou i varianty deriváty subtilisinu 309 jako BPN' kodující mutantové geny.



## Deriváty subtilisinu 309

Další preferované proteinické enzymy pro použití podle předloženého vynálezu rovněž obsahují varianty „subtilisinu 309“. Tyto proteinové enzymy obsahují několik tříd subtilisinu 309 a jsou níže popsány.

### Protease D

Preferovaný proteinový enzym pro použití podle předloženého vynálezu je Protease D. Protease D je derivát karbonylhydrolasy pocházející od subtilisinu *Bacillus lentus*, mající aminokyselinovou sekvenci nenacházející se v přírodě, která je odvozena od předcházející karbonylhydrolasy substitucí různými aminokyselinami pro vytvoření plurality aminokyselinových zbytků na pozicích zmíněné karbonylhydrolasy ekvivalentní s pozicí +76, přednostně rovněž v kombinaci s jedním nebo více aminokyselinovými zbytky v pozicích vybraných pro skupiny +99, +101, +103, +104, +107, +123, +27, +105, +109, +126, +128, +135, +156, +166, +195, +197, +204, +206, +210, +216, +217, +218, +222, +260, +265, a/nebo +274 podle číslování subtilisinu *Bacillus amyloliquefaciens*, jak je popsáno v WO 95/10615, publikované 20. dubna 1995, Genecor International.

A. Substituční varianty regionu smyčky 6 - Tyto varianty typu subtilisinu 309 mají modifikovanou aminokyselinovou sekvenci obsahující substituci na jedné nebo více pozicích 193, 194, 195, 196, 197, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213 nebo 214; při tom varianta subtilisinu má sníženou adsorpci a zvýšenou hydrolyzi, nerozpustný substrát v porovnání s divokým typem subtilisinu 309. Přednostně mají tyto proteazy aminokyselinu substituovanou na 193, 194, 195, 196, 199, 201, 202, 203, 204, 205, 206 nebo 209; přednostněji na 194, 195, 196, 199 nebo 200.

B. Substituční varianty mnohoobvodového regionu smyčky - tyto varianty subtilisinu 309 mohou být rovněž modifikovány aminokyselinovou sekvencí neuspořádaného typu subtilisinu 309, kde modifikovaná aminokyselinová sekvence obsahuje substituci na jedné nebo více pozicích první, druhé, třetí, čtvrté nebo páté oblasti; při čemž varianta subtilisinu 309 vykazuje sníženou adsorpci a zvýšenou hydrolyzi a nerozpustný substrát v porovnání s neuspořádaným typem subtilisinu 309.

C. Substituce na jiných pozicích než v oblasti smyčky - dodatečně může být umístěno jeden nebo více substituentů nepřírozeného typu subtilisinu 309 v jiných pozicích smyčkové oblasti,



např. v pozici 74. Pokud je dodatečná substituce subtilisinu 309 učiněna pouze v pozici 74, substituent je přednostně Asn, Asp, Glu, Gly, His, Lys, Phe nebo Pro, přednostněji His nebo Asp. Modifikace může být učiněna v jedné nebo více pozicích smyčky podobně jako v pozici 74, např. 97, 99, 101, 105 a 121.

Varianty subtilisinu BPN a subtilisinu 309 jsou dále popsány v WO 95/29979, WO 95/30010 a WO 95/30011, všechny uveřejněné 9. listopadu 1995, a všechny jsou uvedeny v referencích.

Další preferovaný proteinový enzym používaný v kombinaci s modifikovanými polyaminy podle předloženého vynálezu je ALCALASE®, Novo. Jiná vhodná proteinasa se dostane z odnože *Bacillus*, a má maximum aktivity v oblasti pH 8 až 12, byl vyvinut a je prodáván jako ESPERASE® Novo Industries A/S v Dánsku, zde dále uváděný jako „Novo“. Příprava tohoto enzymu a analogických enzymů je popsána v GB 1,243,784 prostřednictvím Novo. Jiné vhodné proteinasy obsahuje SAVINASE® od International Bio-Synthetics Inc., Holandsko. Viz rovněž vysoce alkalickou Protease od *Bacillus* sp. NCIMB 40338 popsané v WO 9318140 A, Novo. Enzymatické detergenty obsahující proteinasu, jeden nebo více jiných enzymů a reversibilní proteinický inhibitor jsou popsány v WO 9203529 A, Novo. Jiné preferované proteinasy jsou popsány v WO 9510591 A, Procter & Gamble. Podle přání je možno získat proteinasu se sníženou adsorpcí a zvětšenou hydrolyzí jako je popsáno v WO 9507791 od Procter & Gamble. Rekombinující proteinasa podobná trypsinu pro čisticí prostředky vhodná pro zde popisované účely je popsána v WO 9425583, Novo.

Doplňkem ke shora popsaným proteinickým enzymům jsou vhodné i jiné enzymy do složení tekutých pracích čistících prostředků podle předloženého vynálezu a jsou popsány níže.

#### Jiné enzymy

Enzymy doplňující proteatické enzymy mohou být zavedeny do složení předkládaných pracích detergentních prostředků pro nejrůznější účely, včetně odstranění nečistot, na basi proteinů, karbohydrátů nebo triglyceridů z povrchu textilií, k ochraně před přenesením barviv, např. při praní nebo při restauraci tkanin. Vhodné enzymy představují proteinasy, amylasy, lipasy, celulasy, peroxydasy nebo jejich směsi, ať jsou jakéhokoliv původu, jako např. rostlinného, živočišného, bakteriálního, houbového nebo kvasinkového původu. Preferované výběry jsou ovlivněné řadou faktorů jako jsou aktivity pH a/nebo stabilizační optima, tepelná stabilita, a stabilita aktivního detergentu, struktury a podobně. V témže smyslu jsou upřednostněny



bakteriální nebo houbové enzymy, jako bakteriální amylázy a proteazy, nebo houbové celulózy.

„Detersivní enzymy“ zde používané značí jakékoliv enzymy vyznačující se čistícím, skvrny odstraňujícím efektem nebo jinak význačně působící na zlepšení v pracím roztoku, s vysokou účinností na čištění nebo osobní bezpečnost ve složení detergentu. Preferované detersivní enzymy jsou hydrolasy takové jako proteinasy, amylasy nebo lipasy. Preferované detersivní enzymy pro tekuté prací prostředky obsahují, ne však limitovaně, proteinasy, celulasy, lipasy a peroxidasy.

Enzymy jsou normálně včleněny do detergentního prostředku nebo přísad do takového prostředku v množství zaručující „efektivní čistící množství“. Termín „efektivní čistící množství“ odpovídá jakémukoliv množství schopnému zajistit vyčištění, odstranění skvrn, zeminy, bělení, deodorizaci nebo efektivně zvyšující svěžest na substrátech, jako jsou tkaniny. V praktickém termínu pro běžnou komerční přípravu je typické množství do přibližně 5 mg, lépe 0,01 mg do 3 mg aktivního enzymu na 1 g složení čistícího prostředku. Jinak řečeno, zde popisované složení obsahuje typicky od 0,001 do 5 %, výhodně 0,01 - 1 hmotnostního % komerčně vyrobeného enzymu. Proteinové enzymy jsou obvykle přítomny v komerčních výrobcích v množství dostačující pro účinnost od 0,005 do 0,1 Ansonovy jednotky (AU) aktivity na gram směsi. Pro určité detergenty je třeba zvýšit obsah aktivního enzymu v komerčním výrobku pro zajištění minimálního množství nekatalyticky aktivního materiálu a tak zvýšit skvrnový/filmový nebo jiný konečný výsledek. Vyšší aktivní hladiny mohou být rovněž potřebné ve vysoce koncentrovaném složení detergentního prostředku.

Amylasy vhodné pro uvedené účely, např.  $\alpha$ -amylasy popsané v GB 1,296,839 od Novo; Rapidase® ,International Bio Synthetics, Inc. A TREMAMYL®, Novo, FUNGAMYL® od Novo jsou především užitečné. Průmyslové enzymy pro zvýšenou stabilitou, tj. oxidativní stabilitu, jsou rovněž známy. Viz např. J. Biological Chem., Vol. 260, č. 11, červen 1985, str. 6518-6521. Jisté preferované přísady předložených složení mohou představovat amylasy zvyšující stabilitu detergentu, především zvyšující oxidativní stabilitu ve srovnání s referenčním bodem TERNAMYL® v komerčním využití od 1993. Tyto preferované amylasy ve zde uvedených případech představují „stabilitu zvyšující“ amylasy, minimálně charakterizované měřeným zvýšením jednoho nebo více: oxidační stabilitu, tj. peroxyd vodíku/tetraacetylethylendiamin v pufrovaném roztoku při pH 9-10; teplotní stabilitu, tj. při běžné práci teplotě jako je 60°C; nebo alkalickou stabilitu, tj. při pH od přibližně 8 do přibližně 11, měřeno proti shora uvedenému



referenčnímu bodu amylasy. Stabilita může být měřena za použití jakéhokoliv technického zkušebního postupu. Viz, např. reference uvedené v WO 9402597. Stabilitu zvyšující amylasy je možno získat od Novo nebo od Genecor International. Jedna ze tříd vysoce preferovaných amylas zde používaných je odvozena ze stranově umístěných mutagenů od jednoho po více od *Bacillus amylase*, obzvláště od *Bacillus*  $\alpha$ -amylasy, bez ohledu na to, zda se jedná o jeden, dva nebo více propojených amylasových členů. Zvýšená oxidační stabilita amylasy podle shora uvedených referencí je ve zde uváděném složení použita přednostně, zvláště na bělení, přednostněji na oxidační bělení, na rozdíl od chlornanového bělení. Takové preferované amylasy obsahují (a) amylasu podle zde uváděného WO 9402597, Novo, z 3. února 1994, jako je dále uváděno s vloženým mutantem, alaninem nebo threoninem, přednostně threoninem, s methioninovým zbytkem umístěným na pozici 197 u *B. Licheniformis*  $\alpha$ -amylázy, známé jako TERMAMYL®, nebo ve variantě homogované pozice podobné základní amylasy, jako *B. Amyloliquefaciens*, *B. Subtilis*, nebo *B. Stearothermophilus*; (b) stabilitu zvyšující amylázy popsané Genecor International ve stati nazvané „Oxidatively Resistant alpha-Amylases - Oxidativně resistantní „alfa-amylasy“, předložené na 207 Setkání American Chemical Society, 13.-17. března 1994, C. Murchinsonem. V té bylo uvedeno, že bělení v detergentních prostředcích pro automatické myčky nádobí je alfa-amylasa neaktivní, ale že se zvětší oxidativní stabilita amylas vyrobených Genecor za použití *B. licheniformis* NCIB8061. Methionine ( Met ) byl identifikován jako nejčastější modifikovaným zbytkem. Met byl substituován, po jednom, v pozici 8, 15, 197, 256, 304, 366 a 438, kde vedl ke specifickým mutacím, jako jsou varianty M197L a M197T s nejdůležitější variantou M197T jako nejstabilnější variantou. Stabilita byla měřena v CASCADE® a SUNLIGHT®; (c) částečně preferované amylasy zde použité a mající přídatnou modifikaci v základu popsaném v WO 9510603 A je možno obdržet od výrobce, Novo, jako DURAMYL®. Jiné zvláště preferované oxidativní stabilitu zvyšující amylasy jsou popsané v WO 9418314 od Genecor International a WO 9402597 od Novo. Může však být použita jakákoliv jiná amylasa zvyšující oxidační stabilitu, např. odvozená od postranního mutagenu známých chimerických, hybridních nebo jednoduchých mutantních základů dosažitelných forem amylas. Jiné preferované modifikace enzymů jsou možné. Viz WO 9509909 A, Novo.

Zde používané celulasy obsahují obojí bakteriální i houbové typy, přednostně mající optimální pH mezi 5 a 9,5. U.S. 4,435,307, Barbesgaard et al., 6. března 1984, popisující použitelné houbové celulasy od *Humicola insolens* or *Humicola* strain DSM1800 nebo celulasy 212 produkovaná houbou náležející do rodu *Aeromas*, a celulasa extrahovaná z hepatopankreasu mořských měkkýšů, *Dolabella Auricula Solander*. Vhodné celulasy jsou rovněž uváděny v GB-





A-1,075,028; GB-A-2,095,275 a DE-OS-2,247,832. CAREZIME® (Novo) je zvláště užitečný. Viz také WO 9117243, Novo.

Vhodné enzymy lipasy pro použití v čistících prostředcích jsou vytvářeny mikroorganismy skupiny *Pseudomonas*, jako *Pseudomonas stutzeri* ATCC 19.154. popsané v GB 1,372,034. Viz rovněž lipasy podle japonské patentové aplikace 53,20487, popsané 24. února 1978. Tuto lipasu je možno obdržet u Amanopharmaceutical Co. Ltd., Nagoya, Japonsko, pod obchodním názvem Lipase P „Amano“, nebo „Amano-P“. Jiné vhodné komerční lipasy jsou Amano-CES, lipasy od *Chromobacter viscosum*, tj. *Chromobacter viscosum* var. *Lipolyticum* NRRLB 3673 od Toyo Jozo Co., Tagata, Japonsko; Lipasy *Chromobacter viscosum* od U.S. Biochemical Corp., U.S.A. a Disoynt Co., Holandsko, a lipasy od *Pseudomonas gladioli*. LIPOLASE® enzym odvozený od *Humicola lanuginosa* a obchodně dosažitelná od Novo, viz též EP 341,947, je pro tento účel upřednostněná lipasa. Varianty lipasy a amylasy stabilizující proti enzymům peroxydasy jsou popsány v WO 9414951 A, Novo. Viz rovněž WO 9205249 a RD 94359044.

Enzymy kutinasy vhodné pro popisované použití jsou popsány ve WO 8809367 A, Genencor.

Enzymy peroxidasy mohou být užitečné v kombinaci s prameny kyslíku, tj. perkarbonáty, perboráty, peroxidem vodíku a pod., na „bělicí roztok“ nebo prevenci přenosu barev nebo pigmentu ze substrátu během praní, na jiné substráty, přítomné v pracím roztoku. Známé peroxydasy představují peroxydasu, ligninasu a halogenperoxydasu jako jsou chloro-nebo bromoperoxydasy. Peroxydasu obsahující složení detergentního prostředku je uvedeno v WO 89099813 A, z 19. října 1989, Novo a WO 8909813, A, Novo.

Skupinu enzymového materiálu a prostředků pro jejich zabudování do složení syntetického detergentního prostředku jsou rovněž popisovány Genencor International v WO 9307263 A a WO 9307260 A, a Novem v WO 8908694 A a v U.S. 3,553,139 z 5. ledna 1971 McCartym et al. Enzymy obsahuje dále U.S. 4,101,457, Place et al., z 18. července 1978, a U.S. 4,507,219, Hughes, 26. březen 1985. Enzymové materiály vhodné pro použití v tekutých detergentních prostředcích, a jejich zabudování do složení, jsou popsány v U.S. 4,261,868, Hora et al., 14. duben 1981. Enzymy pro použití v detergentech mohou být stabilizovány různou technikou. Technika stabilizace enzymů je popisována a rozšiřována v U.S. 3,600,319 z 17. srpna 1971, Gedge et al., EP 199,405 a EP 200,586, z 19. října 1986, Venegas. Stabilizační enzymový systém je rovněž popisován, např. v U.S. 3,519,570. Užitečný bacillus, sp. AC 13 produkující proteinasy, xylenasy a celulasy, je popisován v WO 9401532 A, Novo.



### Systém stabilizující enzym

Zde popisované tekuté složení obsahující, ovšem ne limitovaně, enzymy, obsahuje enzymy od asi 0,001 % do asi 10 %, výhodně od asi 0,005 % do asi 8 %, výhodněji od asi 0,01 % do asi 6 hmotnostních % množství systému stabilizujícího enzym. Enzymový stabilizační systém může být jakýkoliv stabilizační systém kompatibilní s detergenními enzymy. Takový systém může spočívat i v jiné formulaci aktivít, nebo být přidán separátně, tj. odborníkem nebo výrobcem hotového detergentního enzymu. Takový stabilizační systém může např. obsahovat ionty vápníku, kyselinu boritou, propylenglykol, karboxylové kyseliny s krátkým řetězcem, kyseliny boru a jejich směsi a jsou určeny pro řešení různých stabilizačních úkolů závislých na typu a fyzikální formě složení detergentu.

Jeden ze stabilizačních přístupů je použití zdrojů vápníku a/nebo hořčkových iontů rozpustných ve vodě pro hotové složení a zavádějících tyto ionty do enzymů. Vápníkové ionty jsou všeobecně účinnější než hořčkové ionty a dává se jim přednost, má-li být přítomen jen jeden typ kationtů. Složení typického čistícího prostředku, zvláště tekutého, obsahuje asi od 1 do asi 30, výhodně od asi 2 do asi 20, výhodněji od ca. 8 do ca. 12 milimolů vápníkových iontů na litr hotového složení čistícího prostředku, ačkoliv jsou možné variace závislé na faktorech včetně multiplicity, typu a úrovně použitého enzymu. Přednostně jsou doporučeny soli vápníku a hořčíku rozpustné ve vodě, např. chlorid vápenatý, hydroxid vápenatý, mravenčan vápenatý, malátan vápenatý, maleát vápenatý, hydroxyd vápenatý a octan vápenatý; všeobecněji síran vápenatý nebo odpovídající hořečnaté soli pro zesílení účinku vápenatých solí. Dále mohou samozřejmě být užitečné zvýšené obsahy vápníku a/nebo hořčíku, např. ke snížení vlivu aktivity mastnoty u některých druhů povrchově aktivních látek.

Jiný přístup ke stabilizaci využívá různé druhy boritanů. Viz Severson, U.S. 4,537,706. Jsou-li použity borátové stabilizátory, jejich množství se pohybuje až do 10 % nebo více ze složení, ačkoliv typičtější jsou hladiny do ca. 3 hmotnostních % kyseliny borité nebo jiných sloučenin boru, jako je borax nebo ortoboritanů vhodné pro použití v kapalných detergentech. Substituovaná kyselina boritá jako fenyloboritá kyselina, butanboritá kyselina, p-bromofenyloboritá kyselina nebo podobné mohou být použity namísto kyseliny borité a redukovat množství celkového boru ve složení čistícího prostředku při použití podobných boritých derivátů.



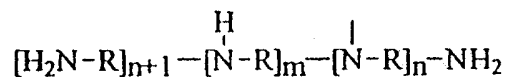
Stabilizující systémy některých čistících složení mohou dále obsahovat od 0 do asi 10 %, výhodně od asi 0,01 % do asi 6 hmotnostních % chloridových bělicích látek, přidávaných k zamezení účinnosti bělicího vlivu chlorových látek přítomných v přiváděné vodě a chránící před napadáním a inaktivací enzymů, zvláště za alkalických podmínek. Zatím co hladina chloru ve vodě je nízká, obvykle v mezích od 0,5 ppm do ca. 1,75 ppm, dostupný chlor v celkovém objemu vody přicházející do styku s enzymem, např. během praní látky, může být relativně vysoký; následkem toho je stabilita enzymů při použití chloru někdy problematická. Protože perboráty nebo perkarbonáty mající schopnost reagovat s bělicím chlorem, mohou představovat v rozpustném složení množství nepočítané do stabilizujícího systému, a jejich použití jako přídavných stabilizátorů proti chloru, nemusí být všeobecně zcela účinné, ačkoliv byly dosaženy zlepšené výsledky při jejich použití. Vhodné odstraňovače chlorových aniontů jsou široce známy a snadno dosažitelné, a jsou-li použity, mohou to být soli obsahující amonné kationty se sulfity, bisulfity, thiosulfity, jodidy atd. Antioxydanty jako karbamáty, askorbáty a pod., organické aminy jako ethylendiamintetraoctová kyselina ( EDTA ) nebo její alkalické soli, monoetanolamin ( MEA ) a jejich směsi mohou být rovněž použity. Rovněž mohou být použity různé speciální enzymové inhibiční systémy, mající maximální kompatibilitu s různými enzymy. Podle potřeby mohou být použity i jiné zamezující látky jako bisulfity, nitráty, chloridy, zdroje peroxidu vodíku jako natriumperborat-tetrahydrát, natriumperborat-monohydrát a natriumperkarbonat, a stejně i fosfát, kondenzovaný fosfát, acetat, benzoat, citrat, formiat, laktat, malat, tartrat, salicylat a pod., nebo jejich směsi. I když všeobecně látky s funkcí zamezit účinnost chloru mohou představovat přísady uvedené zvláště za shora přehlednějších podmínek, ( tj. zdroje peroxidu vodíku ), není zcela bezpodmínečně nutné přidávat látku paralyzující účinnost chloru, pokud je taková účinnost již sama nepřítomna v přidaném enzymu podle vynálezu; ale i pak činnost chloru zamezující látka je přidávána pouze pro optimální výsledky. Mimoto odborník jistě využije normální zkušenosti chemika v použití jakéhokoliv enzymu jako látky zamezující odstranění nebo stabilizaci, když je neslučitelná s většinou ostatních reaktivních látek použitých v celkovém složení. U amonných solí je třeba se zmínit o tom, že mohou být jednoduše smíšeny s ostatními složkami detergentního prostředku, ale jsou náchylné k absorpci vody a/nebo uvolňovat amoniak během skladování. Navíc podobné materiály, pokud jsou použity, je třeba zčásti chránit, jak je popsáno v US 4,652,392, Baginski et al.

#### Dispersanty

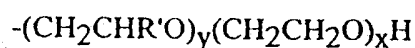
Složení podle předloženého vynálezu může také podle volby obsahovat nejméně asi 0,1 hmotnostního %, výhodně od asi 0,1 % do asi 5 hmotnostních % ve vodě rozpustného,



substituovaného nebo nesubstituovaného, modifikovaného nebo nemodifikovaného polyalkyleniminového dispersantu, při čemž zmíněný dispersant obsahuje polyaminový hlavní řetězec, mající molekulární hmotnost od ca. 100 do ca. 3000 daltonů a vzorec:



kde R je přednostně C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> alkylen, m je od 3 do 70, n od 0 do ca. 35, jeden nebo více vodíků polyaminového hlavního řetězce jsou „substituované“ jednotkami N-H, tj. nahrazeny substituentem zvyšujícím hydrofobní nebo hydrofilní dispersnost zmíněného polyaminu, výhodně jeden nebo více vodíků hlavního řetězce, výhodně všechny vodíky jsou nahrazeny jednotkou propylenoxy/ehtylenoxy mající vzorec:



kde R' je methyl nebo ethyl, x a y jsou výhodně od 0 do 50, zatím co x + y je nejméně 1; a kde každý další dusík polyalkyleniminového hlavního řetězce je výhodně „modifikován“ kvaternizací nebo oxidací na N-oxid.

Další popis polyalkyleniminového dispersantu lze nalézt v U.S. 4,597,898, VanderMeer, z 1. července 1986; European Patent Application 111,965, Oh a Gosselink, zveřejněný 27. června 1984; European Patent Application 112,592, Gosselink, zveřejněný 4. července 1984; U.S. 4,548,744, Connor, zveřejněný 22. října 1985; a U.S. 5,565,145, Watson et al., vydanný 15. října 1996; všechny jsou zde uvedeny jako reference.

Nosiče

Předložený vynález tekutého detergentního pracího prostředku obsahuje ve svém složení tekuté nosiče. Vhodné tekuté nosiče představují voda, ethanol, methanol, isopropanol, polyethylenglykol a podobné látky. Preferovaný nosič podle předloženého vynálezu je voda. Použitá voda může být destilovaná voda, deionizovaná voda nebo voda z vodovodní sítě.



## Přídavné komponenty

V následujícím jsou uvedeny nelimitující příklady přídavných komponent vhodně používaných u tekutých čisticích prostředků podle předloženého vynálezu, řečené přídavné komponenty obsahují plnidla, optické zjasňovače, zasoby bělidel, bělidlové katalysátory a aktivátory, zemité polymery, činidla pro přenos barviv, dispersanty, enzymy, látky potlačující pěnovost, fotoaktivátory, fluorescenční látky, kondicionéry tkanin, hydrolyzační povrchově aktivní látky, konzervační činidla, antioxidanty, chelanty, stabilizátory, látky působící proti srážení a kroucení, germicidy, fungicidy, antikorozní činidla a jejich směsi.

## Plnidla

Plnidla detergentních prostředků mohou být výhodně použita ve složení prostředku pro podporu kontroly minerální tvrdosti. Mohou být použita jak organická, tak i neorganická plnidla. Plnidla typicky používaná ve složení pracích čisticích prostředků napomáhají k odstranění obzvláštních znečištění.

Množství plnidel se může pohybovat v širokých mezích a závisí na konečném použití čisticího prostředku a na požadované fyzikální formě. Pokud je plnidlo přítomno, jeho množství je obvykle minimálně asi 1 %. Předpisy pro složení obvykle vykazují od asi 5 % do asi 50 %, obvykleji asi 5 % do asi 30 hmotnostních % detergentního plnidla.

Anorganická nebo fosfor obsahující plnidla čisticích prostředků tvoří, ovšem ne limitovaně, polyfosfátové soli alkalických kovů, amonia a alkanolamonia (příkladně tripolyfosfáty, pyrofosfáty a sklovité polymerické metafosfáty), fosfonáty, ftiovou kyselynu, silikáty, karbonáty (včetně bikarbonátu a seskvikarbonátu), sulfáty a aluminosilikáty. Pro účely tohoto vynálezu jsou fosfátová plnidla upřednostňovaná. V některých případech jsou vyžadována i nefosfátová plnidla. Důležité a překvapivé je i to, že v přítomnosti některých t.zv. měkkých plnidel (v porovnání s fosfáty), jako jsou citráty, nebo v t.zv. „podpůrné situaci“ se mohou objevovat společně se zeolity nebo s vrstevnými silikátovými plnidly.

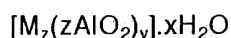
Příklady silikátových plnidel jsou silikáty alkalických kovů, zvláště takových, které mají poměr  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  v rozmezí 1,6:1 do 3,2:1 a vrstevnaté silikáty, jako sodné silikáty popisované v U.S.Patentu 4,664,839, z 12. května 1987, H.P Rieck. NaSKS-6 je obchodní značka krystalického vrstevnatého silikátu uváděného na trh firmou Hoechst (běžně zde zkracovaný na „SKS-6“). Na rozdíl od zeolitových plnidel silikátové plnidlo neobsahuje hliník. NaSKS-6 má



morfologii delta- $\text{Na}_2\text{SiO}_5$  vrstevnatého silikátu. Může být připraven metodou popisovanou v německém DE-A-3,417,649 a DE-A-3,742,043. SKS-6 je zde vysoce preferovaný vrstevnatý silikát, ale jiné vrstevnaté silikáty, jako např. Výhodně takové, které mají všeobecný vzorec  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ , kde M je sodík nebo vodík, y je číslo od 1,9 do 4, přednostně 2, a y je číslo od 0 do 20, přednostně 0. Různé jiné laminátové silikáty firmy Hoechst jsou NaSKS-5, NaSKS-7 a NaSKS-11, tvořící alfa, beta a gama formu. Jak bylo shora uvedeno, delta  $\text{Na}_2\text{SiO}_5$  ( forma NaSKS-6 ) je zde preferovaný. Jiné silikáty mohou být rovněž užitečné, jako např. hořčnaté silikáty, které mohou působit jako stabilizační činidlo pro kyslíkatá bělidla, a rovněž jako komponenta kontrolující pěnovost.

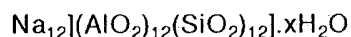
Příklady karbonátových plnidel jsou i alkalické zeminy a alkalické kovové karbonáty, popisované v německém patentu aplikací č. 2,321,001, uveřejněné 15. listopadu 1973.

Aluminosilikátová plnidla jsou výhodná v předloženém vynálezu. Aluminosilikátová plnidla mohou být rovněž význačnými plnidly v předpisech na složení tekutých pracích čistících prostředků podle předloženého vynálezu. Aluminosilikátová plnidla jsou taková se všeobecným vzorcem:



kde z a y jsou čísla nejméně 6, molární poměr z ku y je v hranicích od 1,0 do asi 0,5, a x je číslo od asi 15 do asi 264.

Užitečné aluminosilikátové výměníky iontů jsou komerčně dostupné. Tyto aluminosilikáty mohou mít krystalickou nebo amorfni strukturu a mohou to být přirozeně se vyskytující aluminosilikáty nebo synteticky připravené. Metodu pro přípravu syntetických aluminosilikátových měničů iontů popisuje U.S. Patent 3,985,669, Krummel et al., vydaný 12. října 1976. Preferované aluminosilikátové měniče iontů užitečné v tomto případě jsou k dostání pod značkou Zeolite A, Zeolite P (B), Zeolite MAP a Zeolite X. Ve speciálně preferovaném případě má krystalický aluminosilikátový měnič iontů formuli:



kde x je od asi 20 do asi 30, speciálně asi 27. Tento materiál je známý jako Zeolite A. Dehydratované zeolity (  $x = 0 - 10$  ) mohou v tomto případě být rovněž použity. Přednostní velikost částic aluminosilikátů je v průměru od ca. 0,1 - 10 mikronů.

Organická plnidla pro detergentní prostředky pro využití podle předloženého vynálezu zahrnují, ne však omezeně, rozsáhlou skupinu polykarboxylátových sloučenin. Zde užívaný výraz „polykarboxyláty“ odpovídá sloučeninám, obsahujícím řadu karboxylátových skupin, přednostně



nejméně 3 karboxyláty. Polykarboxylátová plnidla mohou být všeobecně přidávána do složení pracích prostředků v kyselinové formě, ale mohou být přidávána i jako neutralizované soli. Pokud je třeba forma soli, jsou upřednostňované soli alkalických kovů, jako sodíku, draslíku, lithia nebo alkanolamonia.

Mezi polykarboxylátová plnidla náleží i rozličné další kategorie užitečných materiálů. Jedna z důležitých kategorií polykarboxylátových plnidel tvoří etherové polykarboxyláty, včetně oxydisukcinátu, jak je uvedeno v Berg, U.S. Patent 3,128,287, vydaný 7. dubna 1964, a Lamberti et al., U.S. Patent 3,635,830, vydaný 18. ledna 1972. Viz rovněž „TMS/TDS“ plnidla podle U.S. Patentu 4,663,071, vydaný Bushem et al., 5. května 1987. Vhodný ether-polykarboxylát obsahuje rovněž cyklické sloučeniny, zvláště alicyklické sloučeniny, jako ty popsané v U.S. Patentech 3,923,679; 3,835,163; 4,158,635; 4,120,874 a 4,102,903.

Jiná užitečná plnidla čistících prostředků obsahují ethery hydroxypolykarboxylátů, kopolymerů maleinového anhydridu s ethylenem nebo vinylmethyletherem, 1,3,5-trihydroxybenzen-2,4,6-trisulfonové kyseliny, různé alkalické kovy, amonium a substituované amonn soli polyacetických kyseliny jako ethylendiamintetraoctové kyseliny a nitrilotrioctové kyseliny, stejně jako polykarboxyláty podobných kyselin jako je melitová kyselina, sukcinová kyselina, oxydisukcinová kyselina, polymaleinová kyselina, benzen-1,3,5-trikarboxylová kyselina, karboxymethyloxysukcinová kyselina a jejich rozpustné soli.

Citrátová plnidla, tj. kyselina citronová a její rozpustné soli ( zvláště sodné soli ), jsou polykarboxylátová plnidla se zvláštní důležitostí pro vytváření velmi účinných tekutých čistících prostředků vzhledem k jejich snadné dostupnosti, obnovitelnosti zdrojů a jejich schopnosti biodegradace.

Vhodné ve složení detergentních prostředků podle předloženého vynálezu jsou rovněž 3,3-dikarboxy-4-oxa-1,6-hexandijodáty a jejich odvozené komponenty uveřejněné v U.S. Patentu 4,566,984, Bush, vydaný 28. ledna 1986. Užitečné sukcináty obsahují  $C_5$ - $C_{20}$  alkyl a alkenyl sukcinovou kyselinu a jejich soli. Zvláštní upřednostnění mají sloučeniny tohoto typu jako dodecenylysukcinová kyselina. Specifický příklad sukcinových plnidel obsahuje: laurylsukcinát, myristylsukcinát, palmitylsukcinát, 2-dodecenylysukcinát ( upřednostněný ), 2-pentadecenylysukcinát a podobné. Laurylsukcináty jsou upřednostněná plnidla této skupiny a jsou popisovány v evropském patentovém doporučení 86200690,5/0,200,263, zveřejněném, 5. listopadu 1986.



Jiné vhodné polykarboxyláty jsou rozebírány v U.S.Patentu 4,144,226, Crutchfield et al., vydaném 13. března 1979 v a U.S.Patentu 3,308,067, Diehl, vydaném 7. března 1967. Viz rovněž Diehl U.S.Patent 3,723,322.

Mastné kyseliny, tj.  $C_{12}$ - $C_{18}$  monokarboxylové kyseliny, mohou být rovněž zabudovány do složení, nebo v kombinaci s dříve uvedenými plnidly, zvláště citráty a/nebo sukcináty, k zajištění přídavné aktivity plnidla. Použití takových mastných kyselin obecně vyplývá z jejich snížení vzniku pěnivosti, které musí odborník při sestavování složení vzít v úvahu.

V situacích, kdy je možno použít plnidla na základě fosfátů, zvláště v předpisech složení pro ruční praní, mohou být použity různé fosfátové sodné soli, jako např. velmi dobře známé sodné tripolyfosfáty, natriumpyrofosfát a natriumorthofosfát. Fosfonátová plnidla jako ethan-1-hydroxy-1,1-difosfonat a jiné dobře známé fosfonáty mohou být rovněž použity ( viz např. U.S.Patenty 3,159,581; 3,213,030; 3,422,021; 3,400,148 a 3,422,173 ).

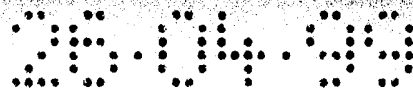
#### Činidla uvolňující zeminy

Zeminy uvolňující komponenty ve složení podle předloženého vynálezu mají typicky hydrofilní segmenty pro hydrofilizaci povrchu tkanin, jaké představují tkaniny z polyesteru a nylonu, a hydrofilizující segmenty k ukládání na hydrofilních tkaninách, které mají na nich vydržet po kompletní práci a promývací cyklus a sloužit tak jako zakotvení pro hydrofilní segmenty. To umožňuje zemitým skvrnám objevujícím se na látkách při zpracování s roztoky obsahující činidla uvolňující zeminy jejich snadnější vyčištění v následných pracích postupech.

Činidla uvolňující zeminy zahrnují rozličně nabitě, tj. aniontové, ale i kationtové látky, viz U.S. 4,956,447, Gosselink et al., vydaný 11. září 1991, stejně jako nenabitě monomerní jednotky, jejichž struktura může být lineární, rozvětvená nebo i hvězdicovitá. Mohou zahrnovat zaštiťující poloviny speciálně efektivní v kontrole molekulární hmotnosti nebo měnící povrchově aktivní vlastnosti. Struktura a rozdělení náboje mohou být přizpůsobeny pro použití pro rozličné typy textilií a pro rozličné detergentní látky nebo výrobky obsahující detergentní přísady.

Činidla uvolňující zemité látky zahrnují oligomerní tereftalátové estery, vyráběné typicky postupy vyvolávající minimálně jednu transesterifikaci/oligomerizaci, často za přítomnosti kovového katalyzátoru jako je titan(IV)alkoxid. Takové estery mohou být použity jako přísadné monomery schopné zabudování do esterové struktury na jedné, dvou, třech, čtyřech nebo více pozicích, ovšem bez tvorby hustě křížené zastřešující struktury.





Vhodná činidla uvolňující zemité látky zahrnují sulfonované produkty substantivních lineárních oligomerních kombinovaných esterů s oligomerním esterovým hlavním řetězcem s opakovanými jednotkami esterů tereftaloylu a oxyalkylenoxy a sulfonovanými koncovými podíly alylderivatů kovalentně spojené s hlavním řetězcem, popsané např. v U.S. 4,968,451, J.J.Scheibel a E.P.Gosselink, z 6. listopadu 1990. Takové esterované oligomery mohou být připraveny: (a) ethoxylací alylalkoholu; (b) reakcí produktu (a) s dimethyltereftalátem („DMT“) a 1,2-propylenglykolem („PG“) ve dvoustupňovém procesu transesterifikace/oligomerizace; a (c) reakcí produktu (b) s natriummetabisulfitem ve vodném prostředí. Jiná činidla uvolňující zemité látky zahrnují neiontové koncové polyestery 1,2-propylen/polyoxyethyltereftalátu, U.S. 4,711,730, Gosselink et al., z 8. prosince 1987, např. takové produkty vyrobené transesterifikací/-oligomerizací poly(ethylenglykol)methyleteru, DMT, PG a poly(ethylenglykolu) („PEG“). Jiné příklady činidel uvolňujících zemité látky zahrnují: částečně nebo plně aniontové oligomerní estery na koncovém stupni podle U.S. 4,721,580, Gosselink, z 26. ledna 1988, jako oligomery ethylenglykolu („EG“), PG, DMT a Na-3,6-dioxa-8-hydroxyoktensulfonát; neiontové zastřešené blokované oligomerické sloučeniny podle U.S. 4,702,857, Gosselink, z 27. října 1987, vyráběné např. z DMT, methyl(Me) zastřešené PEG a EG a/nebo kombinací DMT, EG a/nebo PG, Me zastřešené PEG a Na-dimethyl-5-sulfoisoftalát; a aniontové, především sulfoaroyl, koncově zastřešené estery tereftalátu podle U.S. 4,877,896, Maldonado, Gosselink et al., z 31. října 1989, kde poslední je typický pro činidla uvolňující zemité látky a užitečný jak v tekutém pracím prostředku, tak i v prostředcích upravujících tkaninu. Příkladem je esterová kompozice vyrobená z monosodné soli m-sulfobenzoikové kyseliny, PG a DMT, výhodně a přednostně dále obsahující přidaný PEG, např. PEG 3400.

Činidla uvolňující zeminy dále zahrnují: jednoduché kopolymerové bloky ethyltereftalátu nebo propyltereftalátu s polyethylenoxidem nebo tereftalát-polypropylenoxidu, viz U.S. 3,959,230, Hays, z 25. května 1976 a U.S. 3,893,929, Basadur, z 8. července 1975; celulosové deriváty jako jsou hydroxyether celulosového polymeru vyráběný jako METHOCEL firmou Dow; C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkylcelulosity a C<sub>4</sub> hydroxyalkylcelulosity, viz U.S. 4,000,093, Nicol et al., z 28. prosince 1976; a ethery methylcelulosity mající průměrný substituční stupeň(methyl) per anhydroglukozovou jednotku od asi 1,6 do asi 2,3 a viskozitu roztoku od asi 80 do asi 120 centipoise měřené při 20°C jako 2%ní vodný roztok. Takové materiály jsou dostupné jako METOLOSE SM100 a METOLOSE SM200, která jsou obchodními názvy etherů methylcelulosity vyráběné firmou Shinetsu Kagaku Kogyo KK.



Vhodná činidla uvolňující zemité látky charakterizované obsahem poly(vinylester)ovými hydrofobními segmenty zahrnují roubované kopolymery poly(vinylesteru), např. C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> vinyl-estery, přednostně poly(vinylacetat), roubovaný na polyalkenooxidový hlavní řetězec. Viz evropský použitelný patent 0 219 048, Kud et al., z 22. dubna 1987. Komerčně dostupný příklad zahrnuje SOKALAN SRA's jako SOKALAN HP-22, dostupný u firmy BASF, Německo. Jiná činidla uvolňující zemité látky jsou polyestery s opakovanými jednotkami obsahující 10-20 hmotnostních % ethylentereftalatu společně s 80-90 hmotnostními % polyoxyethylentereftalátu odvozeného z polyoxyethylenglykolu s průměrnou molekulární hmotností 300-5.000. Obchodní příklad je ZELCON 5126 od firmy Dupont a MILEASE T od ICI.

Další skupina činidel uvolňující zemité látky zahrnuje: (I) neiontové tereftaláty využívající diisokyanat jako kopulující agens ke vzniku polymerové esterové struktury, viz U.S. 4,201,824, Viollans et al., a U.S. 4,240,918, Lagasse et al.; a (II) činidla uvolňující zemité látky s karboxylovou koncovou skupinou, získaná adicí trimelitového anhydridu na známé činidlo a schopné ho konvertovat s terminální hydroxylovou skupinou na trimelitové estery. Výběrem vhodného katalyzátoru, trimelitová anhydridová forma se spojí s koncovými polymery v ester izolované karboxylové kyseliny trimelitového anhydridu spíše než otevřením anhydridového spoje. Jako výchozí materiál se může použít buď neiontové nebo aniontové činidlo uvolňující zemité látky, pokud mají hydroxylovou koncovou skupinu, která může být esterifikována. Viz U.S. 4,525,524, Tung et al. Jiné třídy zahrnují: (III) aniontové tereftaláty na basi činidel uvolňujících zemité látky uretánových druhů, viz U.S. 4,201,824, Violland et al.; (IV) poly(vinyl kaprolaktam) a příbuzné kopolymery s monomery jako vinyl pyrrolidon a/nebo dimethylaminoethylmethakrylat, včetně obou druhů neiontových nebo kationtových polymerů, viz U.S. 4,579,681, Ruppert et al.; (V) roubované kopolymery s přísadou k typu SOKOLAN od BASF, připravený roubováním akrylového monomeru na sulfonovaný polyester. Tato činidla uvolňující zemité látky vykazující zvýšenou uvolňující schopnost i antireposisiční aktivitu, podobnou, jako známe u celulosových etherů: viz EP 279,134 A, Rhone-Poulenc Chemie, 1988. Ještě jiné třídy zahrnují: (VI) roubené vinylmonomery jako akrylovou kyselinu a vinylacetat, roubované na proteiny jako kasein, viz EP 457,205 A, BASF (1991); a (VII) polyester-polyamidy jako činidla uvolňující zemité látky připravené kondenzací adipové kyseliny, kaprolaktamu a polyethylenglykolu, zvláště pro použití pro polyamidové tkaniny, viz Bevan et al., DE 2,335,044, Unilever N.V., 1974. Jiná užitečná činidla tohoto druhu jsou popsána v U.S. Patentech 4,240,918, 4,787,989 a 4,525,524.

Jiné komponenty - Široká paleta dalších složek může být užitečná ve složení detergentních přípravků, a je zde možno jmenovat jiné aktivní přísady, nosiče, hydrotropní látky, procesní



přísady, barviva nebo pigmenty, pevná plnidla pro omezující složení a pod. Jiné vhodné přísady mohou tvořit enzymy, bělidla, bělící aktivátory, bělící katalyzátory, barviva, fluorescenční látky, tkaninu upravující látky (kondicionéry), hydrolyzační povrchově aktivní látky, optické zjasňující látky, konzervační látky, anti-oxidanty, chelanty, stabilizátory, látky působící proti srážení, proti kroucení, činidla uvolňující zemité látky, germanicidy, fungicidy a antikorozně působící látky. Je-li žádaná vysoká pěnovost, jsou přidávány látky ji podporující jako  $C_{10}$ - $C_{16}$  alkanolamidy, obvykle v množství 1 % - 10%.  $C_{10}$ - $C_{14}$  monoethanol a diethanolamidy ilustrují typickou třídu takových látek podporujících tvoření pěny. Výhodné je rovněž použití takových pěnidel a s vysokou pěnovostí spojené povrchově aktivní látky jako jsou aminosolysy, betainy a sultainy zmíněné shora. Přídavné látky zvyšující pěnovost a rovněž se zvýšenou schopností odstraňování mastnoty mohou být rozpustné hořečnaté soli jako  $MgCl_2$ ,  $MgSO_4$  a podobné sloučeniny. Bývají přidávány v množství 0,1 % až 2 % ke zvýšení pěnovosti a snadnějšímu odstraňování mastnoty.

Rozličné deterdivní komponenty používané v popisovaném složení mohou být výhodně stabilizovány absorbcí zmíněných komponent na porézní hydrofobní substrát, pak pokrytí zmíněného substrátu hydrofobním pokrytím. Přednostně je deterdivní komponenta smíšena povrchově aktivní látkou před absorbcí na porézní substrát. V praxi je pak deterdivní komponenta uvolněna ze substrátu ve vodném pracím roztoku, kde pak uplatní svoji předpokládanou deterdivní funkci.

#### Metody použití

Předložený vynález se rovněž vztahuje na metody pro zajištění trvalé dodávky příjemné vůně do tkaniny při styku tkaniny ve vodném mediu s pracím deterdivním prostředkem, se složením:

- a) alespoň asi 0,01 %, výhodně od asi 0,01% do asi 15%, výhodněji od asi 1 % do do asi 5 %, nejvýhodněji od asi 0,1 % do asi 1 hmotnostního % jednoho nebo více  $\beta$ -ketoesterů jako zde popisované zdroje příjemné vůně.
- b) alespoň asi 0,01 váhového %, výhodně od asi 0,1 % do asi 60 %, výhodněji od asi 0,1 % do asi 30 hmotnostních % deterdivní povrchově aktivní látky vabrané ze skupiny obsahující aniontovou, neiontovou, obojetnou, amfolytickou povrchově aktivní látku, nebo jejich směs, přednostně zmíněnou aniontovou povrchově aktivní látku;
- c) alespoň asi 0,001 hmotnostního % proteinového enzymu vybraného ze skupiny obsahující Protease A, Protease B, Protease D, varianty subtilisinu 309, nebo jejich směsi; a
- d) vyrovnávající nosiče a doprovodné přísady; zmíněné přísady jsou vybírány ze skupiny látek tvořících plnidla, optické zjasňovače, bělidla, bělící zásobníky, bělící



katalyzátory, bělicí aktivátory, zeminy uvolňující polymery, látky přenášející barviva, dispersanty, enzymy, látky potlačující pěnivost, parfémy, barvidla, plnicí soli, hydrotrophy, pěnivost potlačující látky, fotoaktivátory, fluorescenční látky, textilie upravující látky, hydrolyzační povrchově aktivní látky, konservační látky, antioxidanty, chelanty, stabilizátory, látky působící proti srážení a kroucení, germicidy, fungicidy, antikorozní látky a jejich směsi.

Zde uvedené složení pracích detergentních prostředků má pH od ca. 7,2 do ca. 8,9, při měření v 10%ním vodním roztoku.

#### Nevodná složení

Nevodná složení tekutých pracích detergentních prostředků podle předloženého vynálezu, používající  $\beta$ -ketoestery jako komponentu dodávající příjemnou vůni, obsahují následující nelimitující přísady.

#### Kapalná fáze obsahující povrchově aktivní látku

Nevodná kapalná fáze ve složení detergentního prostředku obsahuje povrchově aktivní látku všeobecně v množství od asi 49% do asi 99 hmotnostních % celkového složení. Výhodněji je tato kapalná fáze povrchově aktivně strukturovaná a její množství je od asi 52% do asi 98,9 hmotnostních %. Ještě výhodněji nevodná kapalná fáze tvoří od asi 55% do asi 70 hmotnostních % složení čistícího prostředku. Typická povrchově aktivní kapalná fáze má hustotu od asi 0,6 do 1,4 g/cm<sup>3</sup>, výhodně od asi 0,9 do asi 1,3 g/cm<sup>3</sup>. Kapalná fáze ve složení detergentního prostředku je složena z jednoho do několika nevodných organických ředidel, do kterých je přimíšena povrchově aktivní strukturální látka, přednostně specifického typu aniontově povrchově aktivního prášku.

#### Nevodná organická ředidla

Neomezující příklady vhodných nevodných organických povrchově aktivních kapalin, které mohou být použity pro vytvoření kapalně fáze nevodného složení podle předloženého vynálezu zahrnují *inter alia* alkoxylované alkoholy, ethylenoxidpropylenové oxidové blokové polymery, polyhydroxyamidy mastných kyselin, alkylnopolysacharidy. Typické kapalně povrchově aktivní



látky jsou látky mající HLB v rozmezí od 10 do 16. Upřednostňované povrchově aktivní kapaliny jsou alkoholické alkoxylátové povrchově aktivní látky.

Povrchově neaktivní nevodná organická rozpouštědla

Kapalná fáze ve složení čistícího prostředku může dále obsahovat jeden nebo několik povrchově neaktivních nevodných organických rozpouštědel. Taková povrchově neaktivní nevodná organická rozpouštědla jsou přednostně ta s nízkou polaritou. Pro účely tohoto vynálezu, „nízká polarita“ kapaliny značí takové, které vykazují snahu rozpouštět jeden z preferovaných typů partikulární přísady používané v popisovaném složení. Tyto doplňující přísady zahrnují *inter alia* peroxydové bělicí komponenty jako jsou natriumperborat a natriumkarbonat. Naproti tomu relativně polární rozpouštědla jako ethanol nejsou zde přednostně používána. Vhodná rozpouštědla s nízkou polaritou používaná podle předloženého vynálezu zahrnují, ovšem ne limitovaně, nevicinální C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> alkylenglykoly, nižší alkylestery monoalkylenglykolu, poly-ethylenglykoly s nižší molekulární hmotností, methylestery a amidy rovněž s nižší molekulární hmotností. Upřednostňovaná rozpouštědla zahrnují *inter alia* hexylenglykol (4-methyl-2,4-pentadiol), 1,6-butylenglykol, a 1,4-butylenglykol.

Partikulární materiály

Partikulární materiály vhodné pro použití podle předloženého vynálezu zahrnují peroxydové bělicí látky, anorganická plnidla, zdroje alkality, chelátová činidla a jejich směsi. Příklady těchto materiálů je možno nalézt v U.S. 4,483,781, Hartman, vydaný 20. listopadu 1984; U.S. 4,634,551, Burns et al., vydaný 6. ledna 1987, zahrnuté zde do referencí.

Následující příklady ilustrují β-ketoestery a jejich využití podle předloženého vynálezu, nejsou však příklady limitujícími.

## PŘÍKLADY

**Příklad 1:** Příprava 3,7-dimethyl-1,6-oktadien-3-yl 3-(β-naftyl)-3-oxo-propionátu

Diisopropylamid lithia ( 101,0 ml 2,0 M roztoku, 0,202 molu ) se umístí do 500 ml baňky s kulatým dnem a třemi hrdly, opatřené magnetickým míchadlem, vnitřním teploměrem, přívodem argonu a přidavnou nálevkou. Baňka se umístí do lázně acetonu se suchým ledem. 3,7-



Dimethyl-1,6-oktadien-3-yl-acetat ( linalylacetat ) v množství ( 18,66 g, 0,095 mol ) je rozpuštěno v THF ( 5 ml ) a výsledný roztok je přidáván do baňky v průběhu 45 minut. Když je přidán veškerý roztok, směs se míchá dalších 15 minut než je přidáván v průběhu více než 30 minut roztok 2-naftoylchloridu v množství ( 17,43 g, 0,090 molu ) rozpuštěného v THF (25 ml). Směs se zahřeje na  $-20^{\circ}\text{C}$  a míchá při této teplotě po 18 hodin. Po ohřátí na  $0^{\circ}\text{C}$ , směs je zředěna 20%ní HCl ( 53 ml ). Směs se přelege do dělicí nálevky obsahující ether ( 150 ml ) a vodu ( 250 ml ). Vodná směs se extrahuje etherem ( 150 ml ). Smíšené organické vrstvy se promyjí nasyceným  $\text{NaHCO}_3$  ( 2 x 100 ml ), vodou ( 2 x 150 ml ) a solankou ( 150 ml ), usuší nad  $\text{MgSO}_4$  a filtrují. Roztok se rotačně odpaří a poskytne oranžověčervený olej. Olej se vyčistí na chromatografické koloně ( eluce 5%ním ethylacetátem rozpuštěným v petroletheru ) a získá se olej. Čistota produktu stanoveného nízkovrstvou chromatografií a GC-analýzou a určením struktury hmotnostním spektrometrem je  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  NMR.

#### **Příklad 2: Příprava 2,6-dimethyl-7-okten-2-yl 3-(4-methoxyfenyl)-3-oxo-propionátu**

N-isopropylcyklohexylamin ( 25,00 g, 0,177 molu ) a THF v množství 200 ml se umístí do tříhrdlé 1000 ml baňky s kulatým dnem, opatřené magnetickým míchadlem, vnitřním teploměrem, přívodem argonu a přidavnou nálevkou. Baňka se umístí v lázni z ledu a metanolu a ochladí na  $-5^{\circ}\text{C}$  a obsah se zreaguje *n*-butyllithiem v množství ( 70,8 ml v 2,5 M roztoku, 0,177 molu ). Směs se míchá 20 minut a pak ochladí na  $-78^{\circ}\text{C}$ . Dále se 2,6-dimethyl-7-okten-2-yl-acetátu ( dihydromyrcenylacetat ) v množství ( 17,55 g, 0,089 moli ) rozpustní v 10 ml THF a výsledný roztok se přidává do baňky v průběhu 45 minut. Po úplném přidání roztoku se směs míchá po dalších 15 minut před reakcí s roztokem *p*-methoxybenzoylchloridu ( 15,10 g, 0,090 molu ) rozpuštěného v 25 ml THF během 30 minut a pak se míchá nadále po dobu 1 hodiny. Směs se ohřeje na  $0^{\circ}\text{C}$  a po 1 hodině se přidá 90 ml 20%ní HCl. Směs se přelege do dělicí nálevky obsahující ether ( 200 ml ). Vodný roztok se extrahuje etherem ( 100 ml ). Smíšené organické výluhy se promyjí nasyceným roztokem  $\text{NaHCO}_3$  ( 2 x 100 ml ), vodou ( 2 x 100 ml ) a solankou ( 100 ml ), usuší nad  $\text{MgSO}_4$  a filtrují. Roztok se rotačně odpaří a získá se oranžověčervený olej. Olej se přečistí na chromatografické koloně ( eluce 5%ním ethylacetátem rozpuštěným v petroletheru ) a získá se olej. Čistota produktu se kontroluje vrstevnou chromatografií a struktura se potvrdí  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  NMR.

**Příklad 3: Příprava 2,6-dimethyl-7-okten-yl 3-(nitrofenyl)-3-oxo-propionátu**

Litium diisopropylamin ( 121,0 ml 2,0 M roztoku, 0,243 molu ) se umístí do tříhrdlé 500 ml baňky s kulatým dnem, opatřené magnetickým míchadlem, vnitřním teploměrem, přívodem argonu a přídatnou baňkou. Baňka se umístí do lázně ze suchého ledu a acetonu. 2,6-dimethyl-7-okten-2-yl acetat ( 22,66 g, 0,114 molu ) se rozpustí v 5 ml THF a výsledný roztok se přidává do baňky v průběhu 45 minut. Po úplném přidání se směs míchá dalších 15 minut než se nechá reagovat s roztokem 4-nitrobenzoylchloridu ( 20,00 g, 0,108 molu ) rozpuštěného v 25 ml THF, přidávaného v průběhu 30 minut. Směs se zahřeje na  $-20^{\circ}\text{C}$  a míchá při této teplotě po 18 hodin. Po ohřátí na  $0^{\circ}\text{C}$  se ke směsi přidá 20%ní HCl ( 70 ml ). Směs se přelije do dělicí baňky obsahující ether ( 150 ml ) a vodu ( 250 ml ). Vodný podíl se extrahuje etherem ( 150 ml ). Kombinované organické podíly se promyjí nasyceným roztokem  $\text{NaHCO}_3$  ( 2 x 100 ml ), vodou ( 2 x 150 ml ) a solankou ( 150 ml ), usuší nad  $\text{MgSO}_4$  a filtruje. Roztok se rotačně odpaří a získá se oranžověčervený olej. Olej se přečistí kolonovou chromatografií ( eluce 2%ním ethyl-acetátem/petroletherem ) a získá se bezbarvý olej mající  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum konsistentní s požadovaným produktem.

**Příklad 4: Příprava 2,6-dimethyl-7-okten-2-yl 3-( $\beta$ -naftyl)-3-oxo-propionátu**

Litiumdiisopropylamid v množství ( 100,0 ml 2,0 M roztoku, 0,201 molu ) se umístí do tříhrdlé 500 ml baňky s kulatým dnem, opatřené magnetickým míchadlem, vnitřním teploměrem, přívodem argonu a dělicí nálevkou. Baňka se ochladí na  $-78^{\circ}\text{C}$ . 2,6-dimethyl-7-okten-2-yl acetat v množství ( 18,75 g, 0,095 molu ) se rozpustí v 5 ml THF a výsledný roztok se přidává do baňky v průběhu 45 minut. Po úplném přidání se směs míchá ještě po dobu 15 minut před přidáváním roztoku 2-naftoylchloridu v množství ( 17,00 g, 0,089 molu ) rozpuštěného v 25 ml THF. Přidává se postupně po dobu 30 minut. Směs se ohřeje na  $-20^{\circ}\text{C}$  a míchá při této teplotě po 18 hodin. Po ohřevu na  $0^{\circ}\text{C}$  se směs ochladí 20%ní HCl ( 55 ml ). Směs se převede do dělicí baňky obsahující ether ( 150 ml ) a vodu ( 250 ml ). Vodný roztok se extrahuje etherem ( 150 ml ). Spojené organické roztoky se promyjí nasyceným roztokem  $\text{NaHCO}_3$  ( 2 x 100 ml ), vodou ( 2 x 150 ml ), solankou ( 150 ml ), usuší  $\text{MgSO}_4$  a filtruje. Rozpouštědlo se odpaří rotačně a získá se oranžověčervený olej. Olej se přečistí kolonovou chromatografií ( eluce 2%ním ethylacetátem rozpuštěným v petroletheru ) a získá se olej. Čistota produktu se stanoví chromatograficky a struktura se potvrdí  $^1\text{H}$   $^{13}\text{C}$  NMR.

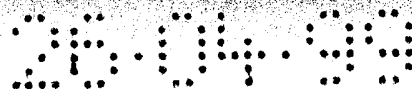
**Příklad 5: Příprava 3,7-dimethyl-1,6-oktadien-3-yl 3-(4-methoxyfenyl)-3-oxo-propionátu**

Litiumdiisopropylamid ( 119,0 ml 2,0 M roztoku, 0,238 molu ) se umístí do tříhrdlé baňky s kulatým dnem, opatří magnetickým míchadlem, vnitřním teploměrem, přívodem argonu a přidavnou nálevkou. Baňka se ochladí na  $-78^{\circ}\text{C}$ . Postupně po dobu 45 minut se přidává roztok 3,7-dimethyl-1,6-oktadien-3-yl acetátu ( 22,04 g, 0,112 molu ) v 5 ml THF. Po úplném přidání se směs míchá ještě po 15 minut a pak se postupně po dobu 30 minut přidává roztok *p*-anisoylchloridu ( 35,00 g, 0,106 molu ) v 30 ml THF. Směs se ohřeje na  $-20^{\circ}\text{C}$  a při této teplotě míchá 8 hodin. Po zahřátí na  $0^{\circ}\text{C}$  se směs opatří 20%ním roztokem HCl ( 80 ml ). Směs se převede do dělicí baňky obsahující ether ( 150 ml ) a vodu ( 250 ml ). Vodný podíl se extrahuje etherem ( 150 ml ). Spojené organické vrstvy se promyjí nasyceným roztokem  $\text{NaHCO}_3$  ( 2 x 100 ml ), vodou ( 2 x 150 ml ) a solankou, usuší nad  $\text{MgSO}_4$  a filtrují. Rozpouštědlo se rotačně odpaří a získá se olej. Olej se přečistí na chromatografické koloně ( eluce 2%ním ethylacetátem/petroletherem ) a získá se bezbarvý olej mající  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum konsistentní s žadáným produktem.

**Příklad 6: Příprava ( $\alpha,\alpha$ -4-trimethyl-3-cyklohexenyl)methyl 3-( $\beta$ -naftyl)-3-oxo-propinátu**

Litiumdiisopropylamin ( 171,0 ml, 2,0 M roztoku, 0,342 molu ) se umístí do tříhrdlé 1000 ml baňky s kulatým dnem, opatřené magnetickým míchadlem, vnitřním teploměrem, přívodem argonu a dělicí nálevkou. Baňka se ochladí na  $-78^{\circ}\text{C}$ . ( $\alpha,\alpha$ -4-trimethyl-3-cyklohexenyl)methylacetát ( 30,00 g, 0,153 molu ) se rozpustí v 10 ml THF a získaný roztok se přidává do baňky v průběhu 45 minut. Po úplném přidání se míchá ještě po 15 minut. Pak se v průběhu dalších 30 minut přidává roztok 2-naftoylchloridu ( 29,00 g, 0,152 molu ) v 50 ml THF. Směs se ohřeje na  $-20^{\circ}\text{C}$  a míchá při této teplotě po dalších 18 hodin. Po ohřátí na  $0^{\circ}\text{C}$  se do směsi přidá 20%ní HCl ( 105 ml ). Směs se převede do dělicí baňky obsahující ether ( 150 ml ) a vodu ( 250 ml ). Vodný podíl se extrahuje etherem ( 150 ml ). Spojené organické vrstvy se promyjí nasyceným roztokem  $\text{NaHCO}_3$  ( 2 x 100 ml ), vodou ( 2 x 150 ml ) a solankou, usuší nad  $\text{MgSO}_4$  a filtrují. Rozpouštědlo se rotačně odpaří a získá se olej. Olej se přečistí kolonovou chromatografií ( eluce 2%ním ethylacetátem/petroletherem ) a získá se polobílá pevná látka, která se rozetře na bílý prášek ve studeném *n*-pentanu. Má  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum odpovídající požadovanému produktu.

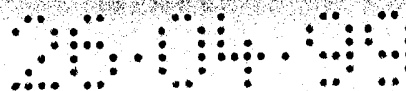


**Příklad 7: Příprava 3,7-dimethyl-1,6-oktadien-3-yl 3-( $\alpha$ -naftyl)-3-oxo-propionátu**

Litiumdiisopropylamid ( 96,3 ml 2,0 M roztoku, 0,193 molu ) se umístí do tříhrdlé 500 ml baňky opatřené magnetickým míchadlem, vnitřním teploměrem, přívodem argonu a dělicí nálevkou. Baňka se ochladí na  $-78^{\circ}\text{C}$ . Připraví se roztok 3,7-dimetyl-1,6-oktadien-3-yl acetátu ( 17,81 g, 0,091 molu ) v 5 ml THF a výsledný roztok se přidává v průběhu 45 minut do baňky. Po úplném přidání se směs míchá ještě po 15 minut. Pak se nechá reagovat s roztokem 1-naftoylchloridu ( 16,82 g, 0,086 molu ) v 25 ml THF, který se přidává po dobu 30 minut. Směs se ohřeje na  $-20^{\circ}\text{C}$  a při této teplotě míchá dalších 18 hodin. Po zahřátí na  $0^{\circ}\text{C}$  se do směsi přidá 20%ní HCl ( 53 ml ). Směs se převede do dělicí baňky obsahující ether ( 150 ml ) a vodu ( 250 ml ). Vodný podíl se extrahuje etherem ( 150 ml ). Spojené organické podíly se promyjí nasyceným roztokem  $\text{NaHCO}_3$  ( 2 x 100 ml ), vodou ( 2 x 150 ml ) a solankou, usuší nad  $\text{MgSO}_4$  a filtrují. Rozpouštědlo se rotačně odpaří a získá se olej. Olej se přečistí kolonovou chromatografií ( eluce 2%ním ethylacetátem/petroletherem ) a získá se bezbarvý olej mající  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{NMR}$  spektrum odpovídající požadovanému produktu.

**Příklad 8: Příprava *cis* 3-hexen-1-yl 3-( $\beta$ -naftyl)-3-oxo-propionátu**

Litium diisopropylamid ( 133,0 ml 2,0 M roztoku, 0,266 molu ) se umístí do tříhrdlé 500 ml baňky s kulatým dnem, opatřené magnetickým míchadlem, vnitřním teploměrem, přívodem argonu a dělicí nálevkou. Baňka se ochladí na  $-78^{\circ}\text{C}$ . *Cis* 3-hexenylacetát ( 17,80 g, 0,125 molu ) se rozpustí v 10 ml THF a výsledný roztok se přidává do baňky v průběhu 45 minut. Po úplném přidání se míchá ještě dodatečně po 15 minut. Pak se přidává v průběhu 30 minut roztok 2-naftylchloridu ( 22,51 g, 0,118 molu ) v 30 ml THF. Směs se ohřeje na  $-20^{\circ}\text{C}$  a míchá při této teplotě po dalších 18 hodin. Pak se směs ohřeje na  $0^{\circ}\text{C}$ , a do směsi se přidá 20%ní HC ( 70 ml ). Směs se převede do dělicí baňky obsahující ether ( 150 ml ) a vodu ( 250 ml ). Vodný podíl se extrahuje etherem ( 150 ml ). Spojené organické podíly se promyjí nasyceným roztokem  $\text{NaHCO}_3$  ( 2 x 100 ml ), vodou ( 2 x 150 ml ), solankou, usuší nad  $\text{MgSO}_4$  a filtrují. Rozpouštědlo se rotačně odpaří a získá se oranžověčervený olej. Olej se přečistí kolonovou chromatografií ( eluce 2%ním ethylacetátem/petroletherem ) a získá se bezbarvý olej s  $^1\text{H}$  a spektrem  $^{13}\text{C}$  NMR, konsistentním s žadáním produktem.

**Příklad 9: Příprava 9-decen-1-yl 3-( $\beta$ -naftyl)-3-oxo-propionátu**

Litium diisopropylamid ( 79,8 ml 2,0 M roztoku, 0,160 molu ) se umístí do tříhrdlé 250 ml baňky s kulatým dnem, opatřené magnetickým míchadlem, vnitřním teploměrem, přívodem argonu a dělicí nálevkou. Baňka se ochladí na  $-78^{\circ}\text{C}$ . 9-decen-1-yl-acetát ( 14,91 g, 0,075 molu ) se rozpustí v 5 ml THF a výsledný roztok se přidává do baňky v průběhu 45 minut. Po úplném přidání se míchá ještě dodatečně po 15 minut. Pak se přidává v průběhu 30 minut roztok 2-naftoylchloridu ( 13,80 g, 0,071 molu ) v 25 ml THF, směs se ohřeje na  $-20^{\circ}\text{C}$  a míchá při této teplotě po dalších 18 hodin. Pak se směs ohřeje na  $0^{\circ}\text{C}$ , a do směsi se přidá 20%ní HCl ( 47 ml ). Směs se převede do dělicí baňky obsahující ether ( 150 ml ) a vodu ( 250 ml ). Vodný podíl se extrahuje etherem ( 150 ml ). Spojené organické podíly se promyjí nasyceným roztokem  $\text{NaHCO}_3$  ( 2 x 100 ml ), vodou ( 2 x 150 ml ), solankou, usuší nad  $\text{MgSO}_4$  a filtrují. Rozpouštědlo se rotačně odpaří a získá se oranžověčervený olej. Olej se přečistí kolonovou chromatografií ( eluce 2%ním etylacetátem/petroletherem ) a získá se bezbarvý olej s  $^1\text{H}$  a spektrem  $^{13}\text{C}$  NMR, konsistentním s žádaným produktem.

**Příklad 10: Příprava 3,7-dimethyl-1,6-oktadien-3-yl 3-(nonanyl)-3-oxo-propionátu**

Litium diisopropylamid ( 133,7 ml 2,0 M roztoku, 0,267 molu ) se umístí do tříhrdlé 500 ml baňky s kulatým dnem, opatřené magnetickým míchadlem, vnitřním teploměrem, přívodem argonu a dělicí nálevkou. Baňka se ochladí na  $-78^{\circ}\text{C}$ . 3,7-dimethyl-1,6-oktadien-3-yl acetat ( 24,73 g, 0,126 molu ) se rozpustí v 40 ml THF a výsledný roztok se přidává do baňky v průběhu 45 minut. Po úplném přidání se míchá ještě dodatečně po 15 minut. Pak se přidává v průběhu 30 minut roztok nonanylchloridu ( 21,88 g, 0,119 molu ). Směs se ohřeje na  $-20^{\circ}\text{C}$  a míchá při této teplotě dalších 18 hodin. Pak se směs ohřeje na  $0^{\circ}\text{C}$ , a do směsi se přidá 20%ní HCl ( 60 ml ). Směs se převede do dělicí baňky obsahující ether ( 150 ml ) a vodu ( 250 ml ). Vodný podíl se extrahuje etherem ( 150 ml ). Spojené organické podíly se promyjí nasyceným roztokem  $\text{NaHCO}_3$  ( 2 x 100 ml ), vodou ( 2 x 150 ml ), solankou ( 150 ml ) usuší nad  $\text{MgSO}_4$  a filtrují. Rozpouštědlo se rotačně odpaří a získá se oranžověčervený olej. Olej se přečistí kolonovou chromatografií ( eluce 2%ním ethylacetátem/petroletherem ) a získá se bezbarvý olej s  $^1\text{H}$  a spektrem  $^{13}\text{C}$  NMR, konsistentním s žádaným produktem.

**Příklad 11: Příprava 2,6-dimethyl-7-okten-2-yl 3-(nonanyl)-3-oxo-propionátu**

Litiumdiisopropylamid ( 75,7 ml 2,0 M roztoku, 0,151 molu ) se umístí do tříhrdlé 500 ml baňky s kulatým dnem, opatřené magnetickým míchadlem, vnitřním teploměrem, přívodem argonu a dělicí nálevkou. Baňka se ochladí na  $-78^{\circ}\text{C}$ . 2,6-dimethyl-7-okten-2-yl-acetat ( 14,14 g, 0,071 molu ) se rozpustí v 20 ml THF a výsledný roztok se přidává do baňky v průběhu 45 minut. Po úplném přidání se míchá ještě dodatečně po 15 minut. Pak se přidává v průběhu 30 minut roztok nonanoylchloridu ( 12,38 g, 0,067 molu ). Směs se ohřeje na  $-20^{\circ}\text{C}$  a míchá při této teplotě po dalších 18 hodin. Pak se směs ohřeje na  $0^{\circ}\text{C}$ , a do směsi se přidá 20%ní HCl ( 55 ml ). Směs se převede do dělicí baňky obsahující ether ( 150 ml ) a vodu ( 250 ml ). Vodný podíl se extrahuje etherem ( 150 ml ). Spojené organické podíly se promyjí nasyceným roztokem  $\text{NaHCO}_3$  ( 2 x 100 ml ), vodou ( 2 x 150 ml ), solankou ( 150 ml ) usuší nad  $\text{MgSO}_4$  a filtrují. Rozpouštědlo se rotačně odpaří a získá se oranžověčervený olej. Olej se přečistí kolonovou chromatografií ( eluce 2%ním etylacetátem/petroleterem ) a získá se bezbarvý olej s  $^1\text{H}$  a spektrem  $^{13}\text{C}$  NMR, konsistentním s žádaným produktem.

**Příklad 12: Příprava 2,6-dimethyl-7-okten-2-yl 3-oxo-butyrátu**

Směs linalolu ( 100 g, 0,468 molu ) a 4-dimethylaminopyridinu ( 0,40 g, 3,20 molu ) se v tříhrdlé 500 ml baňce s kulatým dnem, opatřené chladičem, přívodem argonu, dělicí nálevkou, magnetickým míchadlem a vnitřním teploměrem zahřívá na  $55^{\circ}\text{C}$ . Po kapkách se přidává diketen ( 54,50 g, 0,648 molu ) v průběhu 30 minut. Směs je slabě exotermní a během tohoto času se změní barva ze žluté na červenou. Po dalším míchání po dobu jedné hodiny při  $50^{\circ}\text{C}$  se směs ochladí na pokojovou teplotu. V tomto stavu analýza NMR indikuje kompletní reakci. Takto připravený materiál je použit k dalšímu kroku. Vyčištění vzorku z dříve provedené stejné reakce chromatografií ( eluce dichlormethanem ) dokazuje vznik žádaného produktu v množství 92 % a je téměř bezbarvý.

**Příklad 13: Příprava 2,6-dimethyl-7-okten-2-yl 3-oxo-butyrátu**

Směs dihydromyrcenolu ( 37,88 g, 0,240 molu ) a 4-dimethylaminopyridinu ( 0,16 g, 0,240 molu ) se vloží do tříhrdlé 100 ml baňky s kulatým dnem, opatřené chladičem, přívodem argonu, dělicí nálevkou, magnetickým míchadlem a vnitřním teploměrem a zahřívá na  $50-60^{\circ}\text{C}$ . Přidává se po kapkách diketen ( 20,16 g, 0,240 molu ) v průběhu 15 minut. Směs má slabě exotermní reakci a během průběhu reakce se barví ze žluté na červenou. Po dalším míchání po dobu 1



hodiny při 50°C se směs ochladí na pokojovou teplotu. Analýza NMR ukáže, zda je reakce kompletní. Vyčištění produktu chromatografií ( eluce dichlormethanem ) ukáže produkt čistoty 95 %; je to téměř bezbarvý olej.

**Příklad 14:** Příprava 3,7-dimethyl-1,6-oktadien-3-yl-3-(β-naftyl)-3-oxo-propionátu

Surový 3,7-dimethyl-1,6-oktadien-3-yl 3-oxo-butyrát ( 154,51 g, 0,648 molu ) z předchozího příkladu se umístí do tříhrdlé 3000 ml baňky s kulatým dnem, opatřené chladičem, přívodem argonu, dělicí nálevkou, magnetickou míchačkou a vnitřním teploměrem. Obsah se zředí na 350 ml dichlormethanem a zpracovává práškovým hydroxydem vápenatým ( 50,44 g, 0,641 molu ). Směs se míchá při 30°C po 30 minut a pak se zahřeje na 40°C. 2-naftoyl chlorid ( 142,12 g, 0,746 molu ) se rozpustí v 20 ml dichlormethanu a přidává po kapkách během 15 minut. Směs se nadále zahřívá při uvedené teplotě po 1 hodinu. Chlorid amonný ( 36,41 g, 0,681 molu ) se rozpustí v 250 ml vody a přidává do reakční směsi a pH se nastaví na ~9 28%ním amoniakem. Po míchání po 30 minut při 35°C se pH nastaví na ~1 20%ní HCl. Směs se převede do dělicí baňky obsahující diethyleter ( 500 ml ). Vrstvy se oddělí a organická fáze se promyje nasyceným roztokem NaHCO<sub>3</sub> ( 2 x 500 ml ) a usuší nad MgSO<sub>4</sub>, filtruje a koncentruje rotačním odpařováním na žlutočervený olej. Přidá se stejný objem hexanu a pevná látka se oddělí filtrací a usuší. Analýza NMR indikuje pevnou 2-naftoovou kyselinu. Eluat se opět koncentruje na červený olej. Olej se rozpustí ve stejném objemu dichlormethanu, přefiltruje přes silikagel ( 400 g ) a vyluhuje dichlormethanem. Směs se koncentruje rotačním odpařováním a dělí destilací kuličkovým chladičem ( 40°C, 0,10 mm Hg, 30 minut ) a vydá 173,26 g ( 76,3 % ) produktu jako červený olej; produkt je směsí linalylacetoacetátu a linalyl(2-naftoyl)acetátu v molárním poměru 1:10. Podíl tohoto materiálu se vyčistí sloupcovou chromatografií ( eluce 2,5%ním ethylacetátem v hexanu ) a získá se žádaný produkt ve formě světle žlutého oleje.

**Příklad 15:** Příprava 3,7-dimethyl-1,6-oktadien-3-yl-3-(β-naftyl)-3-oxo-2,2-dimethylpropionátu

Hydrid sodný ( 2,30 g, 0,057 molu ) a tetrahydrofuran ( 50 ml ) se umístí do tříhrdlé 250 ml baňky s kulatým dnem a opatří magnetickým míchadlem, ledovou lázní, dělicí nálevkou, vnitřním teploměrem a přívodem argonu. Obsah baňky se ochladí na 0°C. 3,7-dimethyl-1,6-oktadien-3-yl 3-(β-naftyl)-3-oxo-propionát ( 8,94 g, 0,025 molu ) se rozpustí v 50 ml tetrahydrofuranu a přidává po kapkách do baňky po dobu 30 minut. Během přidávání se z reakční směsi uvolňuje plyn. Po míchání po 1 hodinu se k reakční směsi přidá methyljodid ( 7,24 g, 0,051 molu ). V míchání se pokračuje po 2 hodiny při 0°C a pak při pokojové teplotě po

18 hodin. Směs se neutralizuje 20%ní HCl a extrahuje diethyletherem. Organická vrstva se promyje nasyceným NaHCO<sub>3</sub> ve vodě, usuší nad MgSO<sub>4</sub>, filtruje, koncentruje rotačním odpařováním a vyčistí chromatografií na žádaný produkt. Struktura se potvrdí <sup>1</sup>H <sup>13</sup>C NMR.

**Příklad 16:** Příprava 3,7-dimethyl-1,6-oktadien-3-yl-3-(β-naftyl)-3-oxo-methylpropionátu

Hydrid sodný ( 3,92 g, 0,098 molu, 60% ) a tetrahydrofuran ( 100 ml ) se umístí do tříhrdlé 250 ml baňky s kulatým dnem a opatří magnetickou míchačkou, ledovou lázní, dělicí nálevkou, vnitřním teploměrem a přívodem argonu. Obsah baňky se ochladí na 0°C. 3,7-dimethyl-1,6-oktadien-3-yl-3-(β-naftyl)-3-oxo-propionát ( 15,28 g, 0,044 molu ) se rozpustí v 50 ml tetrahydrofuranu a přidává po kapkách do baňky po dobu 30 minut. Během přidávání se z reakční směsi uvolňuje plyn. Po míchání po 1 hodinu se k reakční směsi přidá metyljodid ( 10,65 g, 0,075 molu ). V míchání se pokračuje po 2 hodiny při 0°C a pak při pokojové teplotě po 18 hodin. Směs se neutralizuje 20%ní HCl a extrahuje diethyletherem. Organická vrstva se promyje nasyceným NaHCO<sub>3</sub> ve vodě, usuší nad MgSO<sub>4</sub>, filtruje, koncentruje rotačním odpařováním a vyčistí chromatografií na žádaný produkt. Struktura se potvrdí <sup>1</sup>H <sup>13</sup>C NMR.

**Příklad 17:** Příprava 3,7-dimethyl-1,6-oktadien-3-yl-3-(hexyl)-3-oxo-propionátu

3,7-dimethyl-1,6-oktadien-3-yl-3-(hexyl)-3-oxo-butyrate ( 30,00 g, 0,126 molu ), 50 ml dichlormethanu a 10 ml ethylketenu se smísí v tříhrdlé 500 ml baňce s kulatým dnem a opatří vnitřním teploměrem, dělicí nálevkou, chladičem a přívodem argonu. Do baňky se přidá hydroxid vápenatý ( 9,80g, 0,132 molu ) a směs se míchá po 1 hodinu. Přidá se roztok heptanoylchloridu v 10 ml dichlormethanu během 15 minut tak, aby se reakční teplota udržela mezi 35-40°C. Reakce se dokončuje při míchání při 35-40°C po další 2 hodiny. V 20 ml vody se rozpustí chlorid amonný ( 7,06 g, 0,132 molu ) a přidá do baňky. Po 20 minutách se přidá koncentrovaný amoniak ke směsi a nastaví pH na ~9,0. Po 1 hodině se po kapkách do roztoku přidává 20%ní HCl až do pH ~1,0. Po 1 hodině se směs přelege do 300 ml dichlorethanu. Vrstvy se oddělí a vodná fáze se extrahuje 100 ml dichlorethanu. Spojené organické vrstvy se promyjí nasyceným roztokem NaHCO<sub>3</sub>, vodou, usuší nad MgSO<sub>4</sub>, koncentruje rotačním odpařováním a přečistí chromatograficky a získá se tak žádaný produkt. Struktura se potvrdí <sup>1</sup>H <sup>13</sup>C NMR.


**Příklad 18: Příprava 3,7-dimethyl-1,6-oktadien-3-yl-3-oxo-2-benzylbutyrátu**

Uhličitan draselný ( 3,92 g, 0,028 molu, 3,7-dimethyl-1,6-oktadien-3-yl-3-oxo-butyrát ( 4,80 g, 0,030 molu ), benzylchlorid ( 4,80 g, 0,038 molu ) a 15 ml acetonu se umístí do baňky s kulatým dnem, opatří magnetickým míchadlem, chladičem a přívodem argonu. Směs se zahřívá pod zpětným chladičem po 18 hodin. Ochlazená směs se filtruje a koncentruje rotačním odpařováním. Výsledný olej se přečistí silikagelem k získání žádaného produktu. Struktura se potvrdí chromatografií a  $^1\text{H}$   $^{13}\text{C}$  NMR.

V následujícím je popsáno složení tekutého detergentního prostředku s vysokým účinkem podle předloženého vynálezu:

**TABULKA I**

Komponenta	Hmotnostní %			
	19	20	21	22
Polyhydroxyamidy kokosové mastné kyseliny	2,50	2,50	-	-
C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub> alkoholethoxyláty E <sub>9</sub>	-	-	3,65	0,80
Sodné C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> alkoholsulfáty	-	-	6,03	2,50
Sodné C <sub>14</sub> -C <sub>15</sub> alkoholethoxysulfáty, E <sub>1,8</sub> sulfáty	20,15	20,15	-	-
Sodné C <sub>14</sub> -C <sub>15</sub> alkoholethoxyláty, E <sub>2,5</sub> sulfáty	-	-	18,00	18,00
Alkyl N-methylglukosamid	-	-	4,50	4,50
C <sub>10</sub> amidopropylamin	0,50	0,50	1,30	-
Kyselina citronová	2,44	3,00	3,00	-
Mastné kyseliny ( C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> )	-	-	2,00	2,00
NEODOL 23-9 <sup>1</sup>	0,63	0,63	-	-
Ethanol	3,00	2,81	3,40	3,40
Monoethanolamin	1,50	0,72	1,00	1,00
Propandiol	8,00	7,50	7,50	7,00
Kyselina boritá	3,50	3,50	3,50	3,50
Ethoxylovaný tetraethylendiamin <sup>2</sup>	0,50	-	-	-
Tetraethylenpentamin	-	1,18	-	-
Toluensulfonát sodný	2,50	2,25	2,50	2,50
NaOH	2,08	2,43	2,62	2,62
Proteinový enzym <sup>3</sup>	0,78	0,70	-	-
Proteinický enzym <sup>4</sup>	-	-	0,88	-



ALCALASE <sup>5</sup>	-	-	-	1,00
Dispersant <sup>6</sup>	0,50	0,50	2,00	1,00
Zdroj vonné látky <sup>7</sup>	1,00	1,25	1,50	2,00
Voda <sup>8</sup>	zbytek	zbytek	zbytek	zbytek

1. E<sub>9</sub> ethoxylované alkoholy prodávané Shell Oil Co.
2. Ethoxylovaný tetraethylenpentamin ( PEI 189 E<sub>15</sub>-E<sub>18</sub> ) podle U.S. 4,597,898, Vander Meer, vydaný 1. července 1986.
3. Stabilní bělicí varianta BPN' ( Protease A-BSV ) podle EP 130,756 A, 9. leden 1985.
4. Subtilisin 309, varianta regionu smyčky 6.
5. Proteinický enzym prodávaný Novo.
6. PEI 1800 E<sub>7</sub> podle U.S. 5,565,145, Watson et al., vydaný 15. října 1996.
8. Zbytek do 100 % může např. obsahovat i minoritní podíly např. optického zjasňovače, parfému, potlačovače pěnivosti, zemité dispersanty, chelátující činidla, činidla zamezující přenosu barviva, případně vodu, plnidla včetně CaCO<sub>3</sub>, mastku, silikátů a pod.

TABULKA II

Komponenta	Hmotnostní %			
	23	24	25	26
Polyhydroxyamidy kokosové mastné kyseliny	3,65	3,50	-	-
C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub> alkoholethoxylát E <sub>9</sub>	3,65	0,80	-	-
Sodné C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> alkoholsulfáty	6,03	2,50	-	-
Sodné C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> alkoholethoxyláty E <sub>2,5</sub> sulfáty	9,29	15,10	-	-
Sodné C <sub>14</sub> -C <sub>15</sub> alkoholethoxyláty E <sub>2,25</sub> sulfáty	-	-	18,00	18,00
Alkyl N-methylglukosamid	-	-	4,50	4,50
C <sub>10</sub> amidopropylamin	-	1,30	-	-
Kyselina citronová	2,44	3,00	3,00	3,00
Mastné kyseliny ( C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> )	4,23	2,00	2,00	2,00
NEODOL 23-9 <sup>1</sup>	-	-	2,00	2,00
Ethanol	3,00	2,81	3,40	3,40
Monoethanolamin	1,50	0,75	1,00	1,00
Propandiol	8,00	7,50	7,50	7,00
Kyselina boritá	3,50	3,50	3,50	3,50
Tetraethylenpentamin	-	1,18	-	-
Toluensulfonát sodný	2,50	2,25	2,50	2,50

NaOH	2,08	2,43	2,62	2,62
Proteinový enzym <sup>2</sup>	0,78	0,70	-	-
Proteinový enzym <sup>3</sup>	-	-	0,88	-
ALCALASE <sup>4</sup>	-	-	-	1,00
Dispersant <sup>5</sup>	0,50	0,50	2,00	1,00
Zdroj vonné látky <sup>6</sup>	2,00	1,50	1,50	2,50
Voda <sup>7</sup>	zbytek	zbytek	zbytek	zbytek

1. Ethoxylované alkoholy prodávané Shell Oil Co.
2. Stabilní bělicí varianta BPN' ( Protease A-BSV ) uvedená EP 130,756 A, z 9. ledna 1985.
3. Subtilisin 309, varianta regionu smyčky 6.
4. Proteinický enzym prodávaný Novo.
5. PEI 1200 E<sub>7</sub> podle U.S. 5,565,145. Watson et al., vydaný 15. října 1996.
6. Polymer uvolňující zeminu na bavlně podle příkladu 7 ( PEI 600 E20 ).
7. Zdroj vonné látky podle příkladu 4.
8. Zbytek do 100 % může být např. minoritní komponenta jako optický zjasňovač, parfém, látka potlačující pěnivost, zemité disperzant, chelátující činidlo, látka zabraňující přenosu barviva, dále voda a plnidla, včetně CaCO<sub>3</sub>, mastku, silikátů a pod.

Tabulka III

Komponenta	Hmotnostní %			
	27	28	29	30
Sodné C <sub>14</sub> -C <sub>15</sub> alkoholethoxyláty E <sub>2,25</sub> sulfáty	13,00	-	-	8,43
Sodné C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> alkoholethoxyláty E <sub>2,5</sub> sulfáty	-	18,00	13,00	-
Sodné C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub> lineární alkylbenzensulfonáty	9,86	-	-	8,43
Mastné kyseliny ( C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> )	-	2,00	2,00	2,95
C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub> alkoholethoxylát E <sub>9</sub>	-	-	-	3,37
C <sub>10</sub> amidopropylamin	-	-	0,80	-
NEODOL 23-9 <sup>1</sup>	2,22	2,00	1,60	-
Alkyl N-methylglukosamid	-	5,00	2,50	-
Kyselina citronová	7,10	3,00	3,00	3,37
Ethanol	1,92	3,52	3,41	1,47
Monomethylamin	0,71	1,09	1,00	1,05
Propandiol	4,86	8,00	6,51	6,00
Kyselina boritá	2,22	3,30	2,50	-





Ethoxylovaný tetraethylenpentamin	1,18	1,18	-	1,48
Kumensulfonát sodný	1,80	3,00	-	3,00
Toluensulfonát sodný	-	-	2,50	-
NaOH	6,60	2,82	2,90	2,10
Dodecyltrimethylamoniumchlorid	2,08	2,43	2,62	2,62
Sodný tartrat, mono- a disukcinát	-	-	-	3,37
Natriumformiát	-	-	-	0,32
Protease D <sup>2</sup>	0,88	0,88	-	-
Proteinový subtilisin varianta 309 <sup>3</sup>	-	-	0,78	0,56
Dispersant <sup>4</sup>	0,50	2,00	2,00	3,00
Zdroj vonné látky <sup>5</sup>	1,00	1,00	1,25	1,50
Voda <sup>6</sup>	zbytek	zbytek	zbytek	zbytek

1. E<sub>9</sub> ethoxylované alkoholy prodávané Shell Oil Co.
2. Varianta Protease BPN<sup>1</sup>, kde 217 Tyr je nahrazen Leu.
3. Varianta subtilisinu 309 s modifikovanou neuspořádanou sekvencí aminokyseliny subtilisinu 309, kde substituenty jsou na jedné nebo více pozicích 194, 195, 196, 199 nebo 200.
4. PEI 1800 E<sub>7</sub> podle U.S. 5,565,145, Watson et al., vydaný 15. října 1996.
5. Zdroj vonné látky podle příkladu 6.
6. Zbytek do 100 % může obsahovat např. minoritní komponentu jako optický zjasňovač, parfém, činidlo potlačující pěnovost, zemité dispersant, chelátotvorné činidlo, látku zabraňující přenosu barviva, vodu a plnidla, včetně CaCO<sub>3</sub>, masku, silikátů a pod.

TABULKA IV

Komponenta	Hmotnostní %			
	31	32	33	34
Sodné C <sub>14</sub> -C <sub>15</sub> alkoholethoxyláty E <sub>2,25</sub> sulfáty	13,00	-	-	8,43
Sodné C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> alkoholethoxyláty E <sub>2,5</sub> sulfáty	-	18,00	13,00	-
Sodné C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub> lineární alkylbenzensulfonáty	9,86	-	-	8,43
Mastné kyseliny ( C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> )	-	2,00	2,00	2,95
C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub> alkoholethoxylát E <sub>9</sub>	-	-	-	3,37
C <sub>10</sub> amidopropylamin	-	-	0,80	-
NEODOL 23-9 <sup>1</sup>	2,22	2,00	1,60	-
Alkyl N-methylglukosamid	-	5,00	2,50	-
Kyselina citronová	7,10	3,00	3,00	3,37



Ethanol	1,92	3,52	3,41	1,47
Monomethylamin	0,71	1,09	1,00	1,05
Propandiol	4,86	8,00	6,51	6,00
Kyselina boritá	2,22	3,30	2,50	-
Ethoxylovaný tetraethylenpentin	1,18	1,18	-	1,48
Kumensulfonát sodný	1,80	3,00	-	3,00
Toluensulfonát sodný	-	-	2,50	-
NaOH	6,60	2,82	2,90	2,10
Dodecyltrimethylamoniumchlorid	-	-	-	0,51
Sodný tartrat, mono- a disukcinát	-	-	-	3,37
Natriumformiát	-	-	-	0,32
Protease D <sup>2</sup>	0,88	0,88	-	-
Proteinový subtilisin varianta 309 <sup>3</sup>	-	-	0,78	0,56
Dispersant <sup>4</sup>	0,50	2,00	2,00	3,00
Zdroj vonné látky <sup>5</sup>	1,50	2,00	2,00	2,50
Voda <sup>6</sup>	zbytek	zbytek	zbytek	zbytek

1. E<sub>9</sub> ethoxylované alkoholy prodávané Shell Oil Co.
2. Protease B, varianta BPN<sup>1</sup>, kde Tyr 217 je nahražen Leu.
3. Subtilisin 309, varianta s modifikovaným pořadím aminokyseliny subtilisinu, 309, neuspořádané pořadí, kde substituce je provedena na jedné nebo více pozicích 194, 195, 196, 199 nebo 200.
4. PEI 189 E<sub>15</sub>-E<sub>18</sub> podle U.S. 4,597,898, Vander Meer, vydaný 1. července 1986.
5. Zdroj vonné látky podle příkladu 12.
6. Zbytek do 100 % může obsahovat např. minoritní podíly opticky zjasňovací látky, parfém, činidlo potlačující pěnovost, dispersant zemitéch látek, chelátotvorné činidlo, přídatnou vodu a plnidla, včetně CaCO<sub>3</sub>, mastku, silikátů a pod.

TABULKA V

Komponenty	Hmotnostní %				
	35	36	37	38	39
Polyhydroxy amidy kokosových mastných kyselin	3,50	3,50	3,15	3,50	3,00
NEODOL 23-9 <sup>1</sup>	2,00	0,60	2,00	0,60	0,60
C <sub>25</sub> alkylethoxylatsulfát	19,00	19,40	19,00	17,40	14,00
C <sub>25</sub> alkylsulfát	-	-	-	2,85	2,30



C <sub>10</sub> aminopropylamid	-	-	-	0,75	0,50
Kyselina citronová	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Lojové mastné kyseliny	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Ethanol	3,41	3,47	3,34	3,59	2,93
Propandiol	6,22	6,35	6,21	6,56	5,75
Monomethanolamin	1,00	0,50	0,50	0,50	0,50
Hydroxid sodný	3,05	2,40	2,40	2,40	2,40
p-toluensulfonát sodný	2,50	2,25	2,25	2,25	2,25
Borax	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
Proteinase <sup>2</sup>	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88
Lipolase <sup>3</sup>	0,04	0,12	0,12	0,12	0,12
Duramyl <sup>4</sup>	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
CAREZIME	0,053	0,053	0,053	0,053	0,053
Optický zjasňovač	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Zdroj vonné látky <sup>5</sup>	-	1,25	1,50	-	1,50
Zdroj vonné látky <sup>6</sup>	1,00	-	-	1,50	-
Vyžíhaný silikát	0,119	0,119	0,119	0,119	0,119
Minoritní podíly, estetika, voda	zbytek	zbytek	zbytek	zbytek	zbytek

1. C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub> alkyl E9 ethoxylát prodáváný Shell Oil Co.

2. Subtilisin *Bacillus amyloliquefaciens*, popisovaný v WO 95/10615, z 20. dubna 1995, Genecor International.

3. Odvozený od *Humicola lanuginosa* a komerčně k dostání u Novo.

4. Zveřejněno v WO 9510603 A a k dostání u Novo.

5. Zdroj vonné látky podle příkladu 13.

6. Zdroj vonné látky podle příkladu 6.

Následují příklady složení nevodného čistícího prostředku podle předloženého vynálezu.

TABULKA VI

Komponenty	Hmotnostní %	
	40	41
Sodné C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub> lineární alkylbenzensulfonáty	16,00	16,00
C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> alkoholické ethoxyláty E <sub>5</sub>	22,00	22,00

Butoxy-propoxy-propanol	19,00	22,00
Citrát sodný dihydrat	3,0	3,0
Bělící aktivátor	5,9	5,9
Uhličitan sodný	9,0	9,0
Maleino-akrylový kopolymer	3,0	3,0
Ethylendiamin-N,N'-disukcinová kyselina	1,0	1,0
Celulosa drť	0,12	0,12
Amylasy drť	0,4	0,4
Kvaternizovaný ethoxylovaný hexylendiamin <sup>1</sup>	1,25	1,25
Perboritan sodný	15,00	15,00
Zahušřovač	0,4	0,4
Látka potlačující pěnovost	0,04	0,04
Zdroj vonné látky <sup>2</sup>	0,48	-
Zdroj vonné látky <sup>3</sup>	-	0,56
Titandioxid	0,5	0,5
Optický zjasňovač	0,2	0,2
Sulfát	2,31	2,23
Celkem	100,00	100,00

1, Dispersant podle U.S. 4,548,744, Connor, vydaný 22. října 1985.

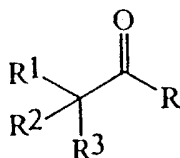
2. Zdroj vonné látky podle příkladu 10.

3. Zdroj vonné látky podle příkladu 1.

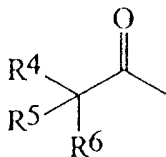
## PATENTOVÉ NÁROKY

1. Tekutý detergentní prostředek, vyznačující se tím, že obsahuje:

- a) alespoň asi 0,01 %, výhodně od asi 0,01 % do asi 15 %, výhodněji od asi 1 % do asi 5 %, nejvýhodněji od asi 0,1 % do asi 1 hmotnostního %  $\beta$ -ketoesteru mající vzorec:



kde R je alkoxyderivát odvozený ze surovinového alkoholu vonné látky;  $R^1$ ,  $R^2$  a  $R^3$  jsou každý nezávisle vodík,  $C_1$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný lineární alkyl,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný rozvětvený alkyl,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný cyklický alkyl,  $C_2$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný lineární alkenyl,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný rozvětvený alkenyl,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný cyklický alkenyl,  $C_2$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný lineární alkynyl,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný rozvětvený alkynyl,  $C_6$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný alkylenaryl,  $C_6$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný aryl,  $C_2$ - $C_{20}$  substituovaný nebo nesubstituovaný alkylenoxy,  $C_3$ - $C_{20}$  substituovaný nebo nesubstituovaný alkylenoxyalkyl,  $C_7$ - $C_{20}$  substituovaný nebo nesubstituovaný alkylenaryl,  $C_6$ - $C_{20}$  substituovaný nebo nesubstituovaný alkylenoxyaryl, a jejich směsi; za předpokladu, že alespoň jeden  $R^1$ ,  $R^2$  nebo  $R^3$  je jednotkou mající vzorec:

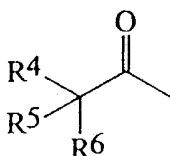


kde  $R^4$ ,  $R^5$  a  $R^6$  jsou každý nezávisle vodík,  $C_1$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný lineární alkyl,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný rozvětvený alkyl,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný cyklický alkyl,  $C_1$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný lineární alkoxy,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo

nesubstituovaný rozvětvený alkoxy,  $C_3-C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný cyklický alkoxy,  $C_2-C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný lineární alkenyl,  $C_3-C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný rozvětvený alkenyl,  $C_3-C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný cyklický alkenyl,  $C_2-C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný lineární alkynyl,  $C_3-C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný rozvětvený alkynyl,  $C_6-C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný alkylenaryl; nebo  $R^4$ ,  $R^5$  a  $R^6$  mohou mít společně vzorec  $C_6-C_{30}$  se substituovaným nebo nesubstituovaným arylem a jejich směsí;

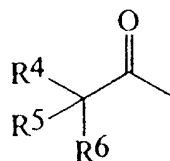
- b) alespoň asi 0,01 hmotnostního %, výhodně asi od 0,1 % do asi 60 %, výhodněji od asi 0,1% do asi 30 hmotnostních % látky snižující povrchové napětí vybrané ze skupiny obsahující aniontové, kationtové, neiontové, obojetné, amfolytické povrchově aktivní látky, nebo jejich směsí, výhodně zmíněné povrchově aktivní činidlo je aniontové a
- c) doplňující nosiče nebo přídatné komponenty;
- při čemž zmíněné prací složení má pH od asi 7,2, do asi 8,9 při měření jako 10%ní vodný roztok.

2. Prostředek podle nároku 1 vyznačujícího se tím, že  $R^1$  má vzorec:



$R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  a  $R^5$  jsou každý vodík; a  $R^6$  je vodík,  $C_1-C_{16}$  substituovaný nebo nesubstituovaný lineární alkyl,  $C_3-C_{16}$  substituovaný nebo nesubstituovaný rozvětvený alkyl a jejich směsí.

3. Prostředek podle nároku 1 vyznačujícího se tím, že  $R^1$  má vzorec:



$R^2$  a  $R^3$  jsou každý vodík,  $R^4$ ,  $R^5$  a  $R^6$  společně tvoří vzorec  $C_6-C_{30}$  substituovaného nebo nesubstituovaného fenylu, naftylu a jejich směsí.

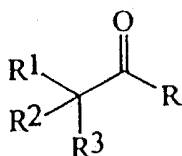
4. Prostředek podle nároku 1, vyznačujícího se tím, že zmíněný  $\beta$ -ketoester je vybraný ze skupiny látek obsahující 3,7-dimethyl-1,6-oktadien-3-yl-3-( $\beta$ -naftyl)-3-oxo-propionat, 2,6-dimethyl-7-okten-2-yl-3-(4-methoxyfenyl)-3-oxo-propionat, 2,6-dimethyl-7-okten-2-yl-3-(4-nitrofenyl)-3-oxo-propionat, 2,6-dimethyl-7-okten-2-yl-3-( $\beta$ -naftyl)-3-oxo-propionat, 3,7-dimethyl-1,6-oktadien-3-yl-3-(4-methoxyfenyl)-3-oxo-propionat, ( $\alpha,\alpha$ -4-tri-methyl-3-cyklo-hexenyl)methyl-3-( $\beta$ -naftyl)-3-oxo-propionat, 3,7-dimethyl-1,6-oktadien-3-yl-3-( $\alpha$ -naftyl)-3-oxo-propionat, *cis* 3-hexen-1-yl-3-( $\beta$ -naftyl)-3-oxo-propionat, 9-decen-1-yl-3-( $\beta$ -naftyl)-3-oxo-propionat, 3,7-dimethyl-1,6-oktadien-3-yl-3-(nonanyl)-3-oxo-propionat, 2,6-dimethyl-7-okten-2-yl-3-(nonanyl)-3-oxo-propionat, 2,6-dimethyl-7-okten-2-yl-3-oxobutyrat, 3,7-dimethyl-1,6-oktadien-3-yl-3-oxo-butyrat, 2,6-dimethyl-7-okten-2-yl-3-( $\beta$ -naftyl)-3-oxo-methylpropionat, 3,7-dimethyl-1,6-oktadien-3-yl-3-( $\beta$ -naftyl)-3-oxo-2,2-dimethylpropionat, 3,7-dimethyl-1,6-oktadien-3-yl-3-( $\beta$ -naftyl)-3-oxo-2-methyl-propionat, 3,7-dimethyl-2,6-oktadienyl-3-( $\beta$ -naftyl)-3-oxo-propionat, 3,7-dimethyl-2,6-oktadienyl-3-heptyl-3-oxo-propionat a jejich směsi.

5. Prostředek podle nároku 1 vyznačujícího se tím, že dále obsahuje alespoň asi 0,001% proteinového enzymu, kde zmíněný proteinový enzym je vybraný ze skupiny obsahující Protease A odvozenou od *Bacillus amyloliquefaciens*, Protease B odvozenou od *Bacillus amyloliquefaciens*, Protease D odvozenou od *Bacillus amyloliquefaciens*, varianty subtilisinu 309 odvozené od *Bacillus lentus* a jejich směsi.

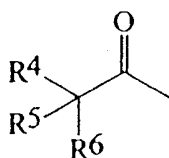
6. Prostředek podle nároku 1 vyznačujícího se tím, že obsahuje přídatné komponenty vybrané ze skupiny obsahující plnidla, optické zjasňovače, bělidla, látek tvořících bělidla, bělicí katalyzátory, bělicí aktivátory, polymery uvolňující zeminy, činnidla přenášející barviva, dispersanty, enzymy, činnidla potlačující pěnivost, barviva, parfémy, koloranty, plnicí soli, hydrotropy, enzymy, fotoaktivátory, fluorescenční činnidla, kondicionéry tkanin, hydrolyzační povrchově aktivní látky, konzervační látky, antioxidanty, chelanty, stabilizátory, činnidla působící proti smršťování, proti kroucení, germicidy, fungicidy, antikorozní látky a jejich směsí.

7. Způsob vnášení trvalé příjemné vůně do tkanin během styku tkaniny s pracím detergentním prostředkem, vyznačující se tím, že má následující složení:

- a) alespoň asi 0,01 %, výhodně asi od 0,01 % do asi 15 %, výhodněji asi od 1 % do asi 5 %, nejvýhodněji od asi 0,1 % do asi 1 % hmotnostního %  $\beta$ -ketoesteru se vzorcem:



kde R je alkoxy odvozený od surovinového alkoholu látky dodávající příjemnou vůni;  $R^1$ ,  $R^2$  a  $R^3$  jsou každý nezávisle vodíky,  $C_1$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný lineární alkyl,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný rozvětvený alkyl,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný cyklický alkyl,  $C_2$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný lineární alkenyl,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný rozvětvený alkenyl,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný cyklický alkenyl,  $C_2$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný lineární alkynyl,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný rozvětvený alkynyl,  $C_6$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný alkylenaryl,  $C_6$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný aryl,  $C_2$ - $C_{20}$  substituovaný nebo nesubstituovaný alkylenoxy,  $C_3$ - $C_{20}$  substituovaný nebo nesubstituovaný alkylenoxyalkyl,  $C_7$ - $C_{20}$  substituovaný nebo nesubstituovaný alkylenaryl,  $C_6$ - $C_{20}$  substituovaný nebo nesubstituovaný alkylenoxyaryl nebo jejich směsi; za předpokladu, že alespoň jeden  $R^1$ ,  $R^2$  nebo  $R^3$  je jednotkou se vzorcem:



kde  $R^4$ ,  $R^5$  a  $R^6$  je každý nezávislý vodík,  $C_1$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný lineární alkyl,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný rozvětvený alkyl,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný cyklický alkyl,  $C_1$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný lineární alkoxy,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný rozvětvený alkoxy,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný cyklický alkoxy,  $C_2$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný lineární alkenyl,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný rozvětvený alkenyl,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný cyklický alkenyl,  $C_2$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný lineární alkynyl,  $C_3$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný rozvětvený alkynyl,  $C_6$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný alkylenaryl; nebo  $R^4$ ,  $R^5$  a  $R^6$  mohou mít společně vzorec  $C_6$ - $C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný aryl, a jejich směsi;

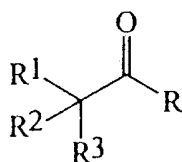




- b) alespoň asi 0,01 hmotnostního %, výhodně asi 0,1 do asi 60 %, výhodněji od asi 0,1 % do asi 30 hmotnostních % deteršivní povrchově aktivní látky vybrané ze skupiny obsahující aniontové, kationtové, neiontové, obojetné, amfolytické povrchově činidlo, nebo jejich směsi; výhodně zmíněné povrchově aktivní činidlo tvoří aniontová povrchově aktivní látka; a
- c) doplňkové nosiče a přídavné komponenty;
- kde zmíněné složení pracího prostředku má pH od asi 7,2 do asi 8,9 stanovené v 10%ním vodném roztoku.

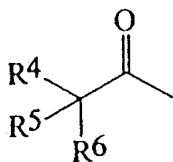
8. Nevodný tekutý detergent, vyznačující se tím, že má složení:

- a) od asi 49 % do asi 99,95 %, výhodně asi od 55 % do asi 98,9 hmotnostních % strukturální kapalné fáze obsahující povrchově aktivní činidlo, kde zmíněná kapalná fáze je tvořena kombinací:
- od asi 1 do asi 80 hmotnostních % zmíněné kapalné fáze, z jednoho nebo více nevodných organických ředidel; a
  - od asi 20 % do asi 99 hmotnostních % zmíněné kapalné fáze, obsahující povrchově aktivní činidlo vybrané ze skupiny obsahující aniontové, neiontové, kationové povrchově aktivní činidlo, nebo jejich směsi;
- b) alespoň asi 0,01 %, výhodně od asi 0,01 % do asi 15 %, výhodněji od asi 1 % do asi 5 %, nejméně od asi 0,1 % do asi 1 hmotnostního %  $\beta$ -ketoesteru se vzorcem:



kde R je alkoxy odvozený ze surovinového alkoholu jako zdroje vonné látky;  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  a  $\text{R}^3$  jsou každý nezávisle vodík,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný lineární alkyl,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný rozvětvený alkyl,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný cyklický alkyl,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný lineární alkenyl,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný rozvětvený alkenyl,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný cyklický alkenyl,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný lineární alkynyl,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný rozvětvený alkynyl,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný alkylenaryl,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný aryl,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$  substituovaný nebo nesubstituovaný alkylenoxy,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{20}$  substituovaný nebo nesubstituovaný

alkylenoxyalkyl,  $C_7-C_{20}$  substituovaný nebo nesubstituovaný alkylenaryl,  $C_6-C_{20}$  substituovaný nebo nesubstituovaný alkylenoxyaryl, a jejich směsi; za předpokladu, že alespoň jeden  $R^1$ ,  $R^2$  nebo  $R^3$  je jednotka se vzorcem:



kde  $R^4$ ,  $R^5$  a  $R^6$  je každý nezávisle vodík,  $C_1-C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný lineární alkyl,  $C_3-C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný rozvětvený alkyl,  $C_3-C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný cyklický alkyl,  $C_1-C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný lineární alkoxy,  $C_3-C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný rozvětvený alkoxy,  $C_3-C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný cyklický alkoxy,  $C_2-C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný lineární alkenyl,  $C_3-C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný rozvětvený alkenyl,  $C_3-C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný cyklický alkenyl,  $C_2-C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný lineární alkynyl,  $C_3-C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný rozvětvený alkynyl,  $C_6-C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný alkylenaryl; nebo  $R^4$ ,  $R^5$  a  $R^6$  mohou tvořit společný vzorec  $C_6-C_{30}$  substituovaný nebo nesubstituovaný aryl a jejich směsi, a

- c) doplňující přídavné složky, které jsou substantivně nerozpustné v uvedené kapalně fázi, a zmíněné přísady obsahují partikulární materiál mající velikost od ca. 0,1 mikronu do ca. 1500 mikronu, a zmíněné složky jsou vybírané především ze skupiny obsahující peroxydová bělicí činidla, bělicí aktivátory, organická detergentní plnidla, zdroje alkality a jejich směsi.