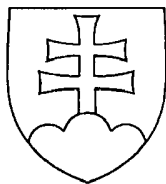


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(21) Číslo dokumentu:

1365-95

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶ :

C 11D 9/00,
C 11D 10/04

(22) Dátum podania: 28.04.94

(31) Číslo prioritnej prihlášky: 9309442.3

(32) Dátum priority: 07.05.93

(33) Krajina priority: GB

(43) Dátum zverejnenia: 03.04.1996

(86) Číslo PCT: PCT/EP94/01440, 28.04.94

(71) Prihlasovateľ: Unilever NV, Rotterdam, NL;

(72) Pôvodca vynálezu: Chambers John George, Wirral, Merseyside, GB;
Irlam Geoffrey, Wirral, Merseyside, GB;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Kusové mydlo a spôsob jeho výroby**

(57) Anotácia:

Mydlo z celkových aktívnych látok obsahuje najmenej 25 % hmotnostných mydiel kyseliny laurovej, ako doplnok mydiel nelaurylové mydlá, ktoré majú jódové číslo menšie ako 45, najmenej 5 % hmotnostných jednej alebo viacerých synergických zjemňujúcich aktívnych látok a 2 až 10 % hmotnostných voľných mastných kyselín. Mydlo je v podstate bez kationových polymérnych prostriedkov na zjemnenie pokožky. Tiež je opísaný spôsob výroby mydla.

Kusové mydlo

Oblasť techniky

Vynález sa týka kusových toaletných mydiel, zvlášť jemných toaletných mydiel obsahujúcich zmes mydla a jednej alebo viacerých koaktívnych zložiek.

Doterajší stav techniky

Veľmi mnoho rokov sa kusové mydlá vyrábali z tukov konverziou triglyceridových zložiek tukov na soli mastných kyselín a formovaním týchto "mydiel" do kusov.

Tradične boli najdôležitejšími tukmi používanými na výrobu mydla loj (palmitovo/stearový tuk získavaný zo živočíšnych zdochlín) a kokosový olej (laurylový tuk). Pre účely tohto vynálezu sú slová "olej" a "tuk" považované za vymeniteľné s výnimkou prípadu, kde to kontext vyžaduje inak. Je známe použitie iných palmitovo/stearových tukov, ako napríklad palmového oleja alternatívnych laurylových tukov, ako napríklad palmojadrového oleja, babasu alebo makauba oleja.

Vo všeobecnosti dlhšie reťazce mastnej kyseliny mydiel, zvlášť menej drahých C16 a C18 mydiel (ktoré sa získajú z loja a palmového oleja) poskytujú štruktúru koncovým kusovým mydlám a bránia alebo spomaľujú rozklad kusového mydla pri expozícii vodou.

Drahšie mydlá, s kratším reťazcom získané z laurylového tuku (t.j. soli kyseliny laurovej) a iné rozpustné mydlá (typicky získané z kokosového a palmojadrového oleja) prispievajú k vlastnostiam penivosti celkovej zmesi.

Všeobecný problém pri príprave kusových mydiel bol v hľadaní rovnováhy medzi poskytovaním štruktúry (všeobecne získanej od lacnejšej lojovo/palmovej zložky) a udrжанím penivých vlastností (všeobecne získaných od drahšej kokosovo-olejovej zložky) pri praktickej celkovej cene.

Distribúcia dĺžky reťazca mastnej kyseliny pre výber mydlových zložiek je uvedená nižšie:

Dĺžka reťazca	Loj	Palma	Kokos	Palmové jadro
10	0,1	0,0	15,1	6,4
12 (lauryl)	0,1	0,3	48,0	46,7
14	2,8	1,3	17,5	16,2
16 (palmityl)	24,9	47,0	9,0	8,6
18 (stearyl)	20,4	4,5	9,0	8,6
20	1,8	0,3	0,0	0,4
18:1	43,1	36,1	5,7	16,1
18:2	4,7	9,9	2,6	2,9
18:3	1,4	0,2	0,0	0,0
polynenasýtené	0,1	0,0	0,0	0,0

Z tabuľky vidno, že kokosový a palmojadrový tuk (spolu známe ako laurylové tuky) sú zvlášť bohaté na C10 až C14 nasýtené mastné kyseliny, zvlášť zvyšky mastných kyselín odvodené od kyseliny laurovej samotnej. Pre pohodlie tieto tuky obsahujúce nasýtené mastné kyseliny s relatívne krátkymi reťazcami budú ďalej v tomto dokumente označované ako "laurylové" tuky. Táto definícia zahŕňa kokosový olej, palmojadrový olej, babasu olej alebo makauba olej, ako je uvedené vyššie. Naproti tomu lojový a palmový olej samé o sebe sú priemyselným zdrojom nelaurylových tukov, zvlášť tých, ktoré obsahujú C16 a C18 kyselinové zvyšky: nasýtené aj nenasýtené zvyšky sú prítomné v takmer rovnakých množstvách. C16 a C18 mastné kyseliny spolu s mastnými kyselinami s dlhším reťazcom sa v tomto dokumente označujú ako "nelaurylové" tuky.

Štandardnou mierou stupňa nasýtenia mastného kyselinového zvyšku, alebo obvyklejšie zmesi tukov alebo mastných kyselín, je takzvané jódové číslo. Jódové číslo zvyšku mastnej kyseliny je určené schopnosťou zvyšku viazať jód vyjad-

renou v molových percentách. Jód sa viaže na nenasýtené mas-
tné kyseliny v miere rozsahu nenasýtenia a neviaže sa tým
istým spôsobom na nasýtené tuky. Následne nasýtené tuky majú
nízke jódové čísla, mononasýtené tuky viažu okolo 100 % mo-
lových jódu a majú hodnoty jódového čísla ("JČ") okolo 100.
Naproti tomu di-nenasýtené tuky viažu okolo 200 % molových
a majú hodnoty jódového čísla dosahujúce 200. 63. edícia CRC
Handbook (CRC Press) uvádza jódové čísla hovädzieho loja ako
49,5 a pre kokosový olej uvádza hodnotu jódového čísla 10,4.

V typických komerčných prípravkoch obsahujú kusové myd-
lá od 90 do 50 % hmotnostných mydiel masných kyselín získa-
ných z loja (t.j. nelaurylových tukov) a 10 až 50 % hmotnos-
tných mydiel masných kyselín získaných z kokosu (t.j. lau-
rylových tukov). Zvlášť v krajinách, kde loj je prijateľný
pre spotrebiteľov, väčšina komerčných mydlových prípravkov
zahrňuje 80 % hmotnostných lojového a 20 % hmotnostných ko-
kosového oleja. V krajinách, kde loj je neprijateľný, nah-
radzajú loj iné nelaurylové oleje alebo tuky, ako napríklad
palmový olej.

Niektoré typické prípravky sú opísané v patentoch zmie-
nených nižšie:

GB 989007 (Procter & Gamble) opisuje niektoré príprav-
ky, ktoré obsahujú 24 až 33 % hmotnostných kokosového mydla.
Doplňok mydiel v týchto prípravkoch (okolo polovice celko-
vých mydiel) sú všeobecne loje (nelaurylové mydlá) s JČ oko-
lo 48. Prítomné sú isté stužené nelaurylové mydlá do hladiny
5 % hmotnostných.

EP 194126 (Procter & Gamble) opisuje mydlové prípravky
s omega-fázou 50/50 kokosový/lojový tuk s JČ asi 25. Tuky sú
opísané ako tuky zahrňujúce "dotykovo stužené" zmesi mast-
ných kyselín loj/kokos, t.j. nekonala sa podstatná hydroge-
nácia tukov. Hodnota JČ loja je normálne asi 50 a kokosu asi
10, preto celkové JČ okolo 25 nie je nekonzistentné s použi-
tím týchto materiálov. "Stuženie na dotyk" je dobre známa
technika použitá na zlepšenie skladovateľnosti olejov a tu-
kov odstránením na oxidáciu citlivých zložiek a následne od-

dialenie začiatku potuchnutia.

VO 84/04929 (Henkel) opisuje kusové mydlo zahrňujúce najmenej 40 % hmotnostných mydiel kyseliny laurovej. Príklady opisujú prípravky s mydlami kokosovej mastnej kyseliny typu "Edenor" (RTM).

Okrem mydiel mastnej kyseliny samotných, toaletné kusové mydlá obsahujú voľnú masťnú kyselinu. Prídavok voľnej mastnej kyseliny je známy ako "superfatting" (premastenie) a premastenie s hladinou 5 až 10 % hmotnostných voľnej mastnej kyseliny je známe na poskytnutie bohatej krémovej peny. Iné premasťovacie reagenty zahrňujú kyselinu citrónovú a iné kyseliny, ktoré pôsobia podporením tvorby voľných masťných kyselín v zmesi tuku.

Konvenčný spôsob výroby mydla pri aplikácii na výrobu toaletných mydiel je v literatúre dobre opísaný. V skratke je tento spôsob nasledujúci. Pri konvenčnej "mokrej" výrobe mydla sa tuky, ako napríklad zmesi lojového a kokosového oleja, saponifikujú v prítomnosti alkálie (typicky NaOH), aby sa získali masťné kyseliny ako alkalické mydlá a glycerín. Glycerín sa extrahuje soľankou a získa sa zriedený roztok mydla mastnej kyseliny obsahujúci okolo 70 % hmotnostných mydla a 30 % hmotnostných vodnej fázy. Tento mydlový roztok sa suší, typicky zahrievaním vo výmeníkoch tepla na cca 130 °C a sušením za vákua na obsah vody okolo 12 % hmotnostných a dokončí sa mletím, pelotézovaním a razením na kusové mydlá.

Jedným známym defektom kusových mydiel je takzvaná "zrnitosť". Predpokladá sa, že zrornosť je spôsobená prílišným presušením časti mydla počas štádia vákuového sušenia, ktoré vedie k zlému hmatovému dojmu mydla. Problém zrornosti sa stáva postupne významnejším pri nižších obsahoch vody a kým zrornosť sa môže riadiť v laboratórnom merítke, ťažšie je zabrániť zrornosti na poloprevádzkovom zariadení a pri výrobe v priemyselnom rozsahu.

Krok razenia sa typicky vedie pri okolo 250 alebo viacerých kusov za minútu na konvenčnej linke na výrobu mydla,

ktorá razí niekoľko kusov paralelne.

Bežným problémom, ktorý sa vyskytuje pri razení mydla je takzvané "blokovanie raznice". Vyskytuje sa, keď kus mydla neopustí po operácii razenia raznicu. Následkom blokovania raznice je, že výrobná linka sa musí zastaviť a raznica sa musí vyčistiť ručne. To má vážny vplyv na výkon, pretože je ťažké zastaviť, čistiť a znovu spustiť zariadenie rýchlo a bezpečne. Počas tohto prerušenia, sa musí mydlo vyrábané v prúde po raziace zariadenie odchyliť a recyklovať.

Všeobecne premastenie mydiel poskytuje kusové mydla jemnejšie a ťažšie spracovateľné, zvlášť v kroku pelotézovania a razenia. Preto sa premastené mydlá vyrábajú s nižším obsahom vody: typicky 82 % hmotnostných celkového tukového materiálu (TFM) oproti konvenčnejším 78 % hmotnostným TFM. Ak sa použijú konvenčné obsahy vody, premastené mydlá robia pri výrobe ťažkosti. Výhodne sa premastené mydlá vyrábajú pri nízkej teplote na zvýšenie tvrdosti kusov a na zníženie adhézie kusov na raznicu (pozri Woollatt: "The manufacture of soaps, other detergents and glycerine", str. 267, paragraf 6.5.6). Môže sa zhrnúť, že pokles obsahu vody v kusových mydlách spojený s premastením zvyšuje cenu mydiel tak, ako rastie podiel mastného materiálu v kusových mydlách.

Ďalšou nevýhodou zmesí obsahujúcich mydlo mastnej kyseliny je "drsnosť", vlastnosť, ktorá je určovaná početnými testami, ktoré budú opísané ďalej v tomto dokumente. Známe riešenia problému drsnosti zahrňujú zníženie hladiny prítomného mydla a nahradenie doplnku zmesi takzvanými koaktívnymi zložkami. Zistilo sa tiež, že premastenie zlepšuje jemnosť, ale zlepšenie sa nepovažuje za také významné, ako zlepšenie získané za použitia koaktívnych zložiek. Tak ako s reagentami na premastenie, problémom pozorovaným u výsledných mydlových kusov získaným prítomnosťou koaktívnych zložiek, je strata štruktúry produktu.

WO 93/04161 (Procter & Gamble) opisuje kusové mydlá, ktoré zahrňujú zmes mydla, C_{14} - C_{20} alkylpolyetoxylátu neiónovej detergentnej povrchovo aktívnej látky a C_{10} - C_{18} acyli-

zetionátu. Mydlo obsahuje najmenej loj a je často zmesou s palmovým stearínom alebo kokosom. V prípravkoch sú tiež zahrnuté kationové polymérne prostriedky na zjemnenie pokožky a voľné mastné kyseliny ako zvlhčovadlá.

Na to, aby sa prekonal problém straty štruktúry, kusové mydlá, ktoré obsahujú koaktívne zložky sa vyrábali doteraz spôsobom, ktorý hoci bol úspešný, zvyšuje cenu konečných produktov. Známe sú viaceré takéto spôsoby výroby.

GB 2182343-A (Procter & Gamble) opisuje toaletné mydlá zahrňujúce mydlo mastnej kyseliny, syntetickú povrchovo aktívnu koaktívnu látku a polymér rozpustný vo vode. Na to, aby sa znížil účinok zmäkčenia koaktívnej látky je potrebné, aby časť mydla bola prítomná v takzvanej beta-kryštalickej fáze a kryštalizácia v tejto fáze sa môže dosiahnuť len aplikovaním vysokého strihu (t.j. energetické spracovanie) v ďalšom procesnom kroku po kroku sušenia a pred záverečným spracovaním.

EP 363215 (Colgate) opisuje výroby toaletných kusových mydiel z mydla a etoxylovanej povrchovo aktívnej látky. Táto mydlová zmes vyžaduje sušenie pod kritický obsah vlhkosti 5 % hmotnostných na dostatočné vytvrdenie materiálu pre spracovanie do kusovej formy za použitia konvenčného zariadenia na výrobu a tvarovanie mydla. Tento sušiaci krok vyžaduje dodatočné zariadenie vo forme sušiacich priehradok, ktoré sa používa pred dokončením výroby mydla.

EP 311343 (Procter & Gamble) opisuje kombinované použitie beta-kryštalickej fázy, etoxylovanej neiónovej povrchovo aktívnej látky a polyméru rozpustného vo vode. Ako je opísané vyššie, tieto modifikácie zmesi vyžadujú modifikáciu výrobnnej linky mydla tak, aby sa poskytlo energetické spracovanie potrebné na tvorbu beta-kryštalickej fázy.

GB 2243614 (Procter & Gamble) opisuje beta-fázové kusové mydlo pripravené spôsobom zahrňujúcim použitie jedného alebo viacerých mlynov (pozri strana 13 riadok 30 a ďalej). Kusové mydlá majú menej ako asi 25 % hmotnostných mydiel s krátkym reťazcom (pozri strana 4 riadok 37 a ďalej), pre-

tože prítomnosť týchto mydiel interferuje s tvorbou beta-fázy.

Z predchádzajúceho vidno, že každý zo známych spôsobov výroby kusových mydiel obsahujúcich koaktívne látky vyžaduje zabezpečenie ďalšieho pracovného zariadenia, zvlášť vo forme zariadení na sušenie a/alebo energetické spracovanie a dodatočný krok spracovania, ktorý používa toto zariadenie pred dokončením mydla. To zvyšuje cenu výroby a následne to zvyšuje cenu vyrábaných kusových mydiel.

Okrem poskytnutia štruktúry je známe, že beta-fáza mydla poskytuje u niektorých prípravkov priesvitnosť. Je tiež známe, že tieto prípravky nemôžu obsahovať významné množstvá premasťovacích reagentov (nad 2 % hmotnostné), pretože prítomnosť väčších množstiev premasťujúcich reagentov interferuje s tvorbou beta-fázy.

Z vyššie uvedeného vidno, že je potreba jemných kusových mydiel, ktoré sú bez problémov spracovania spojených s použitím premasťovacích reagentov a koaktívnych látok, ktoré sa môžu vyrábať bez ťažkosti na konvenčných linkách na výrobu mydla, bez podstatnej úpravy liniek a ešte poskytujú produkt so zmenšenou drsnosťou, za zachovania penivosti a štruktúrnych vlastností. Je žiadatel'né, aby kusové mydlá netrpeli na defekt zrnitosti a je tiež žiadatel'né, aby tieto mydlá mali zloženie, ktoré obsahuje relatívne nízke hladiny významne drahších laurylových tukov.

Podstata vynálezu

Vynález poskytuje takúto zmes a spočíva v kombinovanom použití relatívne viac nasýtených mydiel s dlhým reťazcom, t.j. mydiel s relatívne menej nenasýteným dlhým reťazcom, než v konvenčných mydlových zmesiach, a v použití koaktívnej látky a aj premasťujúceho reagentu. Je prekvapujúce, že premasťujúce reagenty by mali viesť k výhodám, keď je známe, že tieto reagenty normálne pri výrobe mydla predstavujú problémy.

Podľa toho tento vynález zahrňuje kusové mydlá, ktoré obsahujú:

- a) najmenej 25 % hmotnostných z celkových aktívnych látok mydiel kyseliny laurovej,
- b) ako doplnok mydiel, nelaurylové mydlá, ktoré majú jódové číslo menej ako 45,
- c) najmenej 5 % hmotnostných z celkových aktívnych látok jednej alebo viacerých synergických jemných aktívnych látok, a
- d) 2 až 10 % hmotnostných z celkových aktívnych látok voľných mastných kyselín; a je v podstate bez katiónových polymérnych prostriedkov na zjemnenie pokožky.

Prekvapivo sme zistili, že prípravky podľa tohto vynálezu významne znižujú lepivosť mydla pri zachovaní tvrdosti v prijateľných hraniciach. Navyše objem peny uskutočnení vynálezu sa zvyšuje bez prídavku laurylových tukov a mydlá podľa tohto vynálezu majú menšiu zrnitosť ako mydlá doteraz známe.

Mydlá

Mydlá sú podstatnou zložkou tohto vynálezu. Je podstatné, že zmesi podľa tohto vynálezu obsahujú najmenej 25 % hmotnostných, z celkových aktívnych látok, mydla kyseliny laurovej.

Ako je zmienené vyššie, mydlá kyseliny laurovej podporujú penenie a sú charakterizované zmesou mastných kyselín obsahujúcou vysoký podiel, zvlášť obsah 65 až 80 % hmotnostných z mastných kyselín, C10 až C14 nasýtených kyselín. V kontexte tohto vynálezu zahrňujú vhodné zdroje laurylových mastných kyselín: kokosový olej/mastná kyselina, palmojadrový olej/mastná kyselina, babasu olej/mastná kyselina, makau-ba olej/mastná kyselina, a ich zmesi. Tuhy a mastné kyseliny získané z kokosu sú výhodné pre svoju dostupnosť.

Doplňok mydiel zhrňuje nelaurylové mydlá s jódovým číslom menej ako 45.

Vhodné nelaurylové mydlá sú teda tieto mydlá bohaté na nasýtené mastné kyseliny, ktoré majú dĺžku reťazca väčšiu ako C14. Zdroje takýchto mastných kyselín zahŕňujú živočíšne tuky/mastné kyseliny, napríklad loj a bravčová masť a z nich získané mastné kyseliny, a tiež rastlinné upravené oleje, zvlášť tuky/mastné kyseliny bohaté na kyselinu palmitovú a stearovú, ako sú napríklad palmové oleje a ich frakcie. Ak sa mastné kyseliny získavajú z olejových zdrojov poskytujúcich mastné kyseliny s vyšším stupňom nenasýtenia, ako je olej zo sójových bôbov, slnečnicový olej, olej z ryžových otrúb, olej z ľanových semien, repkové oleje, podzemnicový olej, kokosový (marine) olej a podobne, olejové suroviny sa výhodne stužujú alebo frakcionujú tak, aby poskytli čiastočne alebo úplne stužené zmesi mastných kyselín alebo stearíny. Tuky a mastné kyseliny získané z loja sú výhodné s výnimkou, kde sa používa orechový olej alebo iné rastlinné náhrady z kultúrnych dôvodov.

Výhodná horná hranica obsahu mydiel kyseliny laurovej je asi 60 % hmotnostných, z dôvodu ekonomiky.

Vo výhodných uskutočneniach vynálezu jódové číslo nelaurylových mydiel je v rozsahu od 10 do 45, výhodnejšie je od 20 do 40 a najvýhodnejšie v rozsahu od 25 do 40. Pre konvenčné mydlové zmesi loja a kokosového oleja je merané jódové číslo nelaurylových mydiel okolo 48 (podobné uvedenej hodnote pre čistý loj), preto možno vidieť, že nelaurylové tuky v zmesiach podľa tohto vynálezu sú všeobecne nasýtenejšie, ako tieto tuky použité na výrobu konvenčného mydla.

Hoci sa ako zložky prípravkov podľa tohto vynálezu môžu použiť samostatné oleje, alebo skôr mydlá mastných kyselín z nich získané, použitie zmesí dvoch alebo viacerých olejov a/alebo zmesí mastných kyselín nie je vylúčené a v praxi bude bežnejšie.

Ako je zmienené vyššie, v zmesiach podľa tohto vynálezu bol posunutý pomer nasýtených a nenasýtených mastných kyse-

lín v nelaurylových mydlách v prospech nasýtených mastných kyselín. Toto sa môže uskutočniť prídavkom do mydlovej zmesi nasýtených zložiek, alebo odstránením nenasýtených zložiek. Je zvlášť výhodné, ak relatívny nárast hladiny nasýtených zložiek sa uskutočňuje odstránením mydiel kyseliny olejovej. Oleáty sú rozpustné C18:1 (olejové) a C18:2 (linolové) mydlá prítomné v loji a palmovom oleji a ich odstránenie zvyšuje celkový obsah nasýtených zložiek.

Celkovo pre mydlá bude hodnota jódového čísla mydlovej zmesi všeobecne menej ako 35, pri zohľadnení laurylových aj nelaurylových zložiek.

Premasťujúce reagenty

Voľná mastná kyselina, ako premasťujúca zložka, je podstatnou zložkou zmesi podľa tohto vynálezu s hladinou 2 až 10 % hmotnostných z celkových aktívnych zložiek.

Táto hladina voľných mastných kyselín sa môže získať prídavkom voľných mastných kyselín samotných alebo prídavkom nemastného kyslého premasťujúceho reagentu, ktorý protonizuje časť prítomných mydiel mastných kyselín a tak tvorí voľnú mastnú kyselinu.

Vhodné premasťujúce reagenty z mastných kyselín zahŕňujú lojové, palmové a palmojadrové mastné kyseliny. Môžu sa tiež použiť iné mastné kyseliny, hoci pre ľahké spracovanie sú výhodné mastné kyseliny s nízkou teplotou topenia, zvlášť kyselina laurová. Výhodné hladiny mastných kyselín sú 3 až 8 % hmotnostných, výhodnejšie okolo 5 % hmotnostných z celkových aktívnych látok.

Vhodné nemastné kyselinové premasťujúce reagenty zahŕňujú organické alebo anorganické kyseliny, ako je napríklad kyselina citrónová a kyselina fosforečná. Tieto kyseliny sa typicky používajú s hladinou 1 až 2 % hmotnostné z celkových aktívnych látok. Kyselina citrónová je uprednostnená pred kyselinou fosforečnou, pretože vznikajúci citran nie je silným vysolovacím reagentom a má menej nepriaznivý účinok na výrobu.

Prekvapivo sme zistili, že prídavok premasťujúcich reagentov rozširuje okno spracovania pre krok sušenia a znižuje sklon tvoriť zrná. Okrem toho, prítomnosť premasťujúcich reagentov znižuje výskyt adhézie na raziacu formu a zvyšuje výkon pri razení mydla.

Syntetické aniónové povrchovo aktívne látky

V zvláštnych uskutočneniach tohto vynálezu zmes ďalej obsahuje najmenej jednu syntetickú aniónovú povrchovo aktívnu látku s hladinou nie viac ako 20 % hmotnostných, výhodne s hladinou nie viac ako 10 % hmotnostných, najvýhodnejšie s hladinou nie viac ako 6 % hmotnostných z celkového obsahu aktívnych zložiek v produkte.

V uskutočneniach tohto vynálezu celkový obsah povrchovo aktívnych látok má byť v rozsahu 50 až 70 % hmotnostných, vzhľadom na normalizovaný celkový obsah aktívnych zložiek 100 % hmotnostných, a rozlišujúc rozpustné aktívne zložky obsahu na nasýtené mydlá s dĺžkou uhlíkového reťazca menej ako 16, nenasýtené mydlá, syntetické povrchovo aktívne látky a synergické zjemňujúce povrchovo aktívne látky.

Synergické zjemňujúce povrchovo aktívne látky

Je podstatné, že zmesi podľa tohto vynálezu obsahujú najmenej 5 % hmotnostných z celkových aktívnych zložiek jednej alebo viacerých synergických zjemňujúcich povrchovo aktívnych látok.

Výhodne je synergická zjemňujúca povrchovo aktívna látka vybratá zo skupiny pozostávajúcej z neiónových povrchovo aktívnych látok, amfotérnych povrchovo aktívnych látok a ich zmesí. Synergická zjemňujúca povrchovo aktívna látka má byť prítomná s hladinou najmenej 5 % hmotnostných z celkovej hladiny aktívnych látok. Zvlášť užitočné zmesi obsahujú 5 až 25 % hmotnostných, výhodne 8 až 20 % hmotnostných, výhodnejšie 9 až 18 % hmotnostných synergickej zjemňujúcej povrchovo

aktívnej látky z celkových aktívnych látok.

Vhodné neiónové povrchovo aktívne látky zahrňujú: polyetoxylované alkoholy, polyetoxylované alkylfenoly, alkyl polyglykozidy, estery sorbitanu, polysorbáty, alkanolamidy, poloxaméry a ich zmesi. Výhodnými spomedzi neiónových povrchovo aktívnych látok sú polyetoxylované alkoholy, zvlášť etoxyláty loja. Výhodné etoxyláty loja majú strednú dĺžku reťazca 10 až 20 uhlíkov a stredný obsah etoxylátových jednotiek 3 až 20.

Vhodné amfotérne povrchovo aktívne látky zahrňujú: aminooxidy, aminoimidy, betaíny, amidobetaíny a sulfobetaíny a ich zmesi. Kokoamidopropyl betaíny a tegobetaíny sú zvlášť výhodné pre ich nízky obsah potenciálnych prekursorov nitrózamínov.

Ako je zmienené vyššie, zmesi výhodne zahrňujú jednu alebo viaceré syntetické aniónové povrchovo aktívne látky. Vhodné syntetické aniónové povrchovo aktívne látky zahrňujú: alkylsulfáty, alkylétersulfáty, alfa-olefínsulfonáty, mastné izetionáty, alkylglycerylétersulfonáty, mono-alkylglycerylsulfáty, alkylsarkozináty, alkyltauridy, alkylsulfojantany, alkylfosfáty a ich zmesi. Výhodnými spomedzi aniónových povrchovo aktívnych látok sú laurylétersulfát sodný (SLES), alfa-olefínsulfonáty a sodné alkylizetionáty. Laurylétersulfát sodný (SLES) je zvlášť výhodný.

Výhodné zmesi podľa tohto vynálezu majú "pomer penenia" väčší ako 0,56, výhodne väčší ako 0,6, výhodnejšie väčší ako 0,8. Pomer penenia je definovaný ako suma nasýtených mydiel s dĺžkami uhlíkového reťazca menej ako 16 plus syntetické aniónové povrchovo aktívne látky podelená so sumou nenasýtených mydiel plus synergická zjemňujúca povrchovo aktívna látka. Ako je poznamenané vyššie, synergické zjemňujúce povrchovo aktívne látky môžu byť buď neiónové povrchovo aktívne látky, amfotérne povrchovo aktívne látky alebo ich zmesi. Teda pre prevažnú väčšinu prípravkov sa pomer penenia môže napísať ako L/LL, kde:

L:= C₈₋₁₄:0 + syntetické aniónové PAL

LL:= nenasýtené mydlá + neiónové PAL + amfotérne PAL

(PAL - povrchovo aktívne látky)

Pre konvenčné "80/20" mydlové prípravky založené na loji a kokosovom oleji (bez syntetických aniónových, neiónových a amfotérnych povrchovo aktívnych látok) je pomer L/LL okolo 0,45.

Obsah vody

V uskutočneniach tohto vynálezu má byť celkový obsah vody v kusovom mydle v rozsahu 8 až 20 % hmotnostných kusového mydla, výhodne 9 až 17 % hmotnostných, výhodnejšie 10 až 16 % hmotnostných. Najvýhodnejšia hladina obsahu vody v konečnom kusovom mydle je obsah, ktorý je normálny pre kusové mydlá (okolo 12 % hmotnostných z mydlového kusa), preto sa môžu na dosiahnutie tejto hladiny použiť konvenčné sušičky.

Prekvapivo sme zistili, že použitie premasťovacích reagentov v prípravkoch podľa tohto vynálezu nevyžaduje zníženie obsahu vody, ako je opísané Wollattom. Zistili sme, že kusy získané použitím tohto vynálezu sú menej lepivé, než kusy získané za neprítomnosti voľnej mastnej kyseliny v zmesi. Ďalej, výhodou spojenou s prítomnosťou premasťovacieho reagentu v zmesi podľa tohto vynálezu je pokles sklonu tvoriť zrnitosť počas štádia sušenia.

Obsah soli

Obsah soli kusového mydla sa môže meniť. V praxi bude hladina soli ležať medzi 0 a 1,5 % hmotnostného z produktu. Časť soli alebo všetká soľ môže byť zvyškom zo saponifikačného procesu typicky používaného pri výrobe mydla, ako je známe v tejto oblasti. Je tiež známe, že hladina obsahu soli

môže mať istý slabý vplyv na konečnú tvrdosť produktu. Tieto variácie modifikujú tvrdosť kusových mydiel a môžu sa použiť na riadenie konečnej tvrdosti v požadovaných hraniciach. Je výhodné, ak obsah soli leží medzi 0,2 až 0,8 % hmotnostného z produktu.

Najvýhodnejšie zmesi podľa tohto vynálezu sa podriaďujú všetkým pravidlám prípravy uvedeným vyššie: t.j. tieto zmesi obsahujú:

- a) 25 až 60 % hmotnostných z celkových aktívnych látok mydiel kyseliny laurovej;
- b) ako doplnok mydiel, nelaurylové mydlá, ktoré majú jódové číslo v rozsahu 10 až 45;
- c) 5 až 20 % hmotnostných z celkových aktívnych látok jednej alebo viacerých synergických jemných aktívnych látok, a
- d) 50 až 70 % hmotnostných z celkových aktívnych látok nasýtených mydiel s dĺžkou uhľikového reťazca menej ako 16, nenasýtených mydiel, voliteľne syntetických aniónových povrchovo aktívnych látok a synergických zjemňujúcich povrchovo aktívnych látok;
- e) pomer L:LL väčší ako 0,56:1, kde
L:= nasýtené mydlá s dĺžkami uhľikového reťazca menej ako 16 plus voliteľne syntetické aniónové povrchovo aktívne látky
LL:= nenasýtené mydlá plus synergické zjemňujúce povrchovo aktívne látky;
- f) 2 až 10 % hmotnostných z celkových aktívnych látok voľných mastných kyselín; a je v podstate bez kationových polymérnych prostriedkov na zjemnenie pokožky.

Minoritné zložky

Okrem podstatných a voliteľných zložiek zmienených vyššie môžu zmesi podľa tohto vynálezu obsahovať jednu alebo viac nasledujúcich voliteľných zložiek: ochranné látky, parfumy, farby, zakaľovacie prostriedky a optické zjasňovače, germicídy a iné medicínske zložky.

Typické ochranné látky zahrňujú látky, ktoré rušia alebo znižujú nepriaznivé katalytické účinky ťažkých kovov, zvlášť železa a medi. Tieto látky výhodne zahrňujú organické sekvestranty, ako je napríklad EDTA alebo NTA. Je však známe, že vysoké hladiny obsahu EDTA môžu tvoriť farebné komplexy so železom a je teda bežné použiť EHDP (kyselinu etán-1-hydroxy-1,1-difosfónovú) v zmesi s EDTA. Výhodné hladiny ochranných látok sú všeobecne v rozsahu 0,01 až 0,1 % hmotnostného z produktu.

Typické zakaľovacie prostriedky zahrňujú oxid titaničitý, výhodne s hladinou obsahu okolo 0,2 až 0,4 % hmotnostného z produktu.

Proces výroby

S ohľadom na procesové aspekty, ďalší aspekt tohto vynálezu poskytuje spôsob výroby kusových mydiel z mydlovej hmoty, ktorý zahrňuje kroky:

- a) príprava čistej mydlovej hmoty zahrňujúceho mydlá nelaurylovej mastnej kyseliny, ktoré majú hodnotu jódového čísla menej ako 45 a mydlá laurylovej mastnej kyseliny, výhodne takej, že celkové jódové číslo je menej ako 35.
- b) spojenie produktu z kroku (a) s jednou alebo viacerými zjemňujúcimi povrchovo aktívnymi látkami a premasťujúcimi reagentami a sušenie na získanie zmesi obsahujúcej najmenej 5 % hmotnostných z celkových aktívnych látok synergetickej zjemňujúcej povrchovo aktívnej látky, 2 až 10 %

hmotnostných z celkových aktívnych zložiek voľných mastných kyselín, najmenej 25 % hmotnostných z celkových aktívnych zložiek mydiel kyseliny laurovej a 8 až 20 % hmotnostných vlhkosti, a

c) dokončenie výroby mydla bez energetického spracovania na získanie kusových mydiel.

Treba poznamenať, že sušenie v kroku (b) môže predchádzať spojenie zložiek alebo môže nasledovať spojenie zložiek. Ďalšou alternatívou je, že spojenie zložiek sa uskutočňuje počas procesu sušenia, t.j. po ukončení prvého štádia sušenia, napríklad po výmeníkoch tepla, ale pred krokom vákuového sušenia.

Koncový krok (c) vhodne zahrňuje konvenčné kroky mletia, pelotézovania a razenia.

Na lepšie pochopenie, bude vynález ďalej ilustrovaný pomocou neohraničujúcich príkladov.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Na prípravu produktov podľa tohto vynálezu so zloženiami uvedenými nižšie v Tabuľkách 1 a 2 sa použili nasledujúce materiály:

Lojové mydlo: mydlá stužených lojových mastných kyselín, ktoré majú hodnotu jódového čísla 38 (laboratórne pripravené),

Kokosové mydlo: nestužené mydlo kokosovej mastnej kyseliny (komerčne dostupné),

Neiónová PAL: Tabuľka 1: GENAPOL-T200 [RTM ex. Hoechst], loj 20 EO, etoxylovaná mastná kyselina, ako syntetický zjemňujúci reagent,

Tabuľka 2: C₁₂ - C₁₈alkoholetoxylát s 20 EO.

Kokosová kyselina: Kokosová mastná kyselina [ex. Unichema], premasťujúci reagent,

Parfum: komerčný parfum

Zakaľovací prostriedok: Tiona AG [RTM ex. SCM chemicals],
TiO₂,

Antioxidant: EDTA (ako tetrasodná soľ) a kyselina etán-1-
hydroxy-1,1-difosfónová.

Zmesi uvedené v Tabuľkách 1 a 2 boli pripravené takto:

- a) čistá mydlová hmota bola pripravená zahrňujúc stužené mydlá nelaurylovej mastnej kyseliny (lojové mydlo) a mydlá laurylovej mastnej kyseliny (kokosové mydlo) pri teplote 85 °C,
- b) produkt z kroku (a) sa spojil s neiónovou povrchovo aktívnou látkou a premasťujúcim reagentom,
- c) produkt z kroku (b) sa sušil a pridali sa parfum a zakaľovací prostriedok za použitia konvenčného páskového mixéra,
- d) produkt z kroku (c) sa mlel, pelotézoval a razil na kusové mydlá za použitia konvenčného zariadenia.

Produkty sa hodnotili z hľadiska objemu peny, lepivosti, zrnitosti a tvrdosti.

Objem peny sa hodnotil metódou umývania rúk, ktorá sa tesne približuje normálnemu spotrebiteľskému použitiu. Test zahrňuje použitie 20 netrénovaných dobrovoľníkov. Každý dobrovoľník si natiahne pár chirurgických rukavíc a pení mydlový kus v stojatej vode s teplotou 30 °C. Objem vytvorenej peny sa meral ponorením panelistových rúk do kalibrovaného zberného lievika.

Lepivosť sa hodnotila v 10 bodovej stupnici s desiatkou predstavujúcou požiadavku, že raznica potrebuje mazanie pre každý razený kus mydla, a 1 označuje, že mazanie je potrebné po každom desiatom kuse. Skóre 0 označuje, že nie je potrebné mazanie raznice.

Tvrdosť sa hodnotila s použitím sektilometra podľa metódy špecifikovanej v publikácii Woollatta (cit. vyššie) na

strane 259, a získala sa tvrdosť v 10^5 N.m^{-2} . Minimálna prijateľná hodnota tvrdosti pre spracovanie kusových mydiel je okolo 2,0.

Zrnitosť sa hodnotila subjektívne panelom 10 trénovaných operátorov v stupnici 1 až 5, s 1 predstavujúcou hladké kusové mydlá, 2: mierne pieskovité, 3: pieskovité, mierne zrnité, 4: zrnité a 5: veľmi zrnité. Mydlá sa najprv ponorili do vody pri 20 °C a otáčali v ruke 30 sekúnd pred tým, ako sa robilo hodnotenie.

Tabuľka 1

Príklad	1	2	3	4
Lojové mydlo	41,1	36,7	44,1	41,7
Kokosové mydlo	36,7	41,1	31,4	36,1
Neiónová PAL	9,6	9,6	9,4	9,4
Kokosová kyselina	-	-	3,8	3,8
Parfum	1,4	1,4	1,4	1,4
Zakaľovací prostriedok	0,3	0,3	0,3	0,3
Antioxidant	0,04	0,04	0,04	0,04
Voda	----- do 100 % -----			
Celkový kokos	36,7	41,1	35,2	39,9
Objem peny	39	39	52	55
Lepivosť	5	10	1	1
Tvrdosť	2,9	2,9	2,7	2,8
Zrnitosť	-	2,6	1,0	-

Príklady 1 a 2 sú porovnávacími príkladmi, ktoré neobsahovali premasťovací reagent. Obe tieto zmesi obsahujú relatívne vysoké hladiny mydiel kokosovej mastnej kyseliny v porovnaní s typickými kusovými mydlami, a teda by sa očakávalo, že poskytnú vysoko peniaci produkt s určitým ziskom v jemnosti. Avšak cena surovín by bola vyššia, ako pre konvenčné mydlá obsahujúce nižšie hladiny mydiel kokosovej mastnej kyseliny.

Príklady 3 a 4 obsahujú premasťujúci reagent. V Príklade 3, čo je uskutočnenie vynálezu, je významne menej kokosovej mastnej kyseliny (ako mydlo alebo premasťujúci reagent) v porovnaní s Príkladmi 2 a 4. V Príklade 4 bola použitá celková hladina kokosu podobná ako v Príklade 2.

Z výsledkov vidno, že prítomnosť premasťujúceho reagentu významne znižuje lepivosť kusov pri zachovaní tvrdosti v prijateľných hraniciach. Tiež vidno, že objem peny uskutočnení vynálezu sa významne zvýšil bez prídavku ďalšieho laurylového tuku a v prípade Príkladu 2 najnižšia hladina kokosových tukov alebo mastných kyselín poskytla veľmi veľký objem peny. Navyše je jasné, že kusové mydlá podľa tohto vynálezu majú menšiu zrnitosť ako mydlá doteraz známe.

Pre konvenčné kusové mydlá obsahujúce 20 % hmotnostných kokosového mydla/80 % hmotnostných lojového mydla by boli typické objemy peny 35 až 40 a tvrdosť by bola okolo 2,5. Lepivosť pre tieto známe kusové mydlá by dosahovala nulu, preto sa pri spracovaní počas výroby týchto nízko kokosových kusových mydiel vyskytuje menej problémov.

Tabuľka 2

Príklad	5	6	7	8	9	10	11
Lojové mydlo	44,6	43,6	43,1	43,0	41,5	35,3	69,6
Kokosové mydlo	32,5	31,5	31,2	31,1	30,1	39,8	17,4
Neiónová PAL	9,7	9,4	9,3	9,2	8,9	9,3	0
Kokosová kyselina	0	1,9	3,7	5,6	7,2	0	0
Parfum /min.zl.	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1
Voda	-----do 100 % -----						
Objem peny	34,7	36,0	56,0	54,7	59,9	51,3	44,3
Zrnitosť	1,9	-	1,0	-	-	2,6	1,8
Lepivosť	5		1			10	<1

Príklady 5, 10 a 11 sú porovnávacie príklady.

Výsledky demonštrujú, že vzrast hladiny kokosovej hladiny v zmesiach spôsobuje vzrast objemu peny.

Avšak vysoké hladiny kokosu tiež spôsobujú neprijateľný vzrast zrnitosti (pozri Príklad 10) a vzrast výskytu blokovania raznice. Ako možno vidieť z porovnania Príkladov 7 a 10, nielenže prídavok mastnej kyseliny zvyšuje objem peny, ale tiež zvyšuje spracovateľnosť mydiel znížením skóre zrnitosti a výskytu blokovania raznice.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Kusové mydlo v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že, obsahuje:

- a) najmenej 25 % hmotnostných z celkových aktívnych látok mydiel kyseliny laurovej;
- b) ako doplnok mydiel nelaurylové mydlá, ktoré majú jódové číslo menej ako 45;
- c) najmenej 5 % hmotnostných z celkových aktívnych látok jednej alebo viacerých synergických zjemňujúcich aktívnych látok; a
- d) 2 až 10 % hmotnostných z celkových aktívnych látok voľných mastných kyselín; a je v podstate bez katiónových polymérnych prostriedkov na zjemnenie pokožky.

2. Kusové mydlo podľa nároku 1 v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že hodnota jódového čísla nelaurylových mydiel je v rozsahu od 25 do 40.

3. Kusové mydlo podľa nároku 1 v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že hodnota jódového čísla mydlovej zmesi je menej ako 35, ak sa uvažujú laurylová aj nelaurylová zložka.

4. Kusové mydlo podľa nároku 1 v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že obsahuje 3 až 8 % hmotnostných voľných mastných kyselín.

5. Kusové mydlo podľa nároku 1 v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že ďalej obsahuje najmenej jednu syntetickú aniónovú povrchovo aktívnu látku s hladinou nie viac ako 20 % hmotnostných z celkového obsahu aktívnych látok.

6. Kusové mydlo podľa nároku 1 v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že celkový súhrn aktívnych rozpustných zložiek je v rozsahu 50 až 70 % hmotnostných, vzhľadom na normalizo-

vaný celkový obsah aktívnych zložiek 100 % hmotnostných, a rozlišujúc podiel rozpustných aktívnych zložiek obsahu na nasýtené mydlá s dĺžkou uhlíkového reťazca menej ako 16, nenásýtené mydlá, syntetické povrchovo aktívne látky a synergické zjemňujúce povrchovo aktívne látky.

7. Kusové mydlo podľa nároku 1 v ý z n a č u j ú c e s a t ý m, že obsahuje 8 až 20 % hmotnostných synergickej zjemňujúcej aktívnej zložky z celkových aktívnych zložiek.

8. Kusové mydlo podľa nároku 1 v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že pomer penenia je väčší ako 0,56, a tento pomer je definovaný ako suma nasýtených mydiel s dĺžkami uhlíkového reťazca menej ako 16 plus syntetické aniónové povrchovo aktívne látky podelená so sumou nenásýtených mydiel plus synergické zjemňujúce povrchovo aktívne látky.

9. Kusové mydlo podľa nároku 1 v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že obsahuje 10 až 16 % hmotnostných vody.

10. Kusové mydlo podľa nároku 1 v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že obsahuje:

- a) 25 až 60 % hmotnostných z celkových aktívnych látok mydiel kyseliny laurovej;
- b) ako doplnok mydiel, nelaurylové mydlá, ktoré majú jódové číslo v rozsahu 10 až 45;
- c) 5 až 20 % hmotnostných, z celkových aktívnych látok, jednej alebo viacerých synergických zjemňujúcich aktívnych látok;
- d) 50 až 70 % hmotnostných nasýtených mydiel s dĺžkou uhlíkového reťazca menej ako 16, nenásýtených mydiel, voliteľných syntetických aniónových povrchovo aktívnych látok a synergických zjemňujúcich povrchovo aktívnych látok;

e) pomer L:LL väčší ako 0,56:1, kde

L:= nasýtené mydlá s dĺžkami uhlíkového reťazca menej ako 16 plus voliteľne syntetické aniónové povrchovo aktívne látky; a

LL:= nenasýtené mydlá plus synergické zjemňujúce povrchovo aktívne látky; a

f) 2 až 10 % hmotnostných, z celkových aktívnych látok, voľných mastných kyselín; a je v podstate bez katiónových polymérnych prostriedkov na zjemnenie pokožky.

11. Kusové mydlo podľa nároku 1 v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že je vo forme razeného kusa.

12. Spôsob výroby kusových mydiel z čistej mydlovej hmoty v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zahŕňa kroky:

a) prípravu čistej mydlovej hmoty zahrňujúcej mydlá nelaurylovej mastnej kyseliny, ktoré majú hodnotu jódového čísla menej ako 45 a mydlá laurylovej mastnej kyseliny, výhodne takej, že celkové jódové číslo je menej ako 35,

b) spojenie produktu z kroku (a) s jednou alebo viacerými synergickými zjemňujúcimi povrchovo aktívnymi látkami a premasťujúcimi reagentami a sušenie na získanie zmesi obsahujúcej najmenej 5 % hmotnostných, z celkových aktívnych látok, synergickej zjemňujúcej povrchovo aktívnej látky, 2 až 10 % hmotnostných, z celkových aktívnych zložiek, voľných mastných kyselín, najmenej 25 % hmotnostných, z celkových aktívnych zložiek, mydiel kyseliny laurovej a 8 až 20 % hmotnostných vlhkosti, a

c) dokončenie výroby mydla bez energetického spracovania na získanie kusových mydiel.