



(51) МПК
C08G 73/02 (2006.01)
C11D 1/62 (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014149839, 02.05.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
02.05.2013

Дата регистрации:
27.09.2017

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
11.05.2012 ЕР 12167675.3

(43) Дата публикации заявки: 10.07.2016 Бюл. № 19

(45) Опубликовано: 27.09.2017 Бюл. № 27

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 11.12.2014

(86) Заявка РСТ:
ЕР 2013/059170 (02.05.2013)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2013/167467 (14.11.2013)

Адрес для переписки:
105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные
Квашнин, Сапельников и партнеры"

(72) Автор(ы):

ДОБРАВА Райннер (DE),
 ЭБЕРТ София (DE),
 ШАЛЛА Стефано (IT),
 ХЮЛЬСКЕТТЕР Франк (DE),
 ДИ КАПУА Глория (IT),
 ДЕЛЬПЛАНКЕ Патрик (BE),
 ЭВЕРС Марк (BE),
 КАТБЕРТСОН Мелисса (GB),
 УОРД Гленн (GB),
 БРУКЕР Анджу (GB),
 ЛИМ Фэн Шин (GB),
 ШАУЭЛЛ Майкл Стэнфорд (BE)

(73) Патентообладатель(и):

БАСФ SE (DE)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: ЕР 0111965 A2, 27.06.1984. US
3838057 A, 24.09.1974. WO 2005/063850 A1,
14.07.2005.

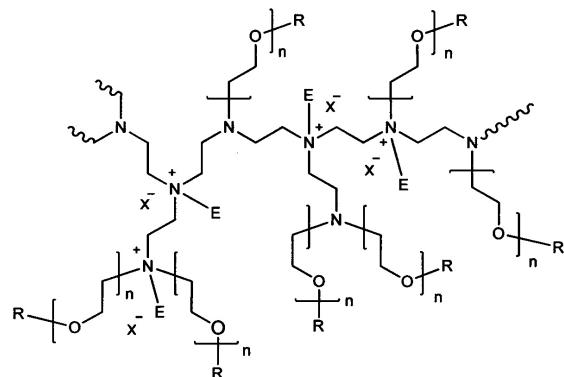
R U 2 6 3 1 8 6 0 C 2

(54) КВАТЕРНИЗОВАННЫЕ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНЫ С ВЫСОКОЙ СТЕПЕНЬЮ
КВАТЕРНИЗАЦИИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к этоксилированному полииэтиленимину общей структурной формулы (I), в которой n имеет значение, которое находится в диапазоне от 1 до 40, R выбран из группы, включающей водород, C_1 - C_4 -алкил и их смеси, E означает C_1 - C_{12} -алкильную группу, X^- означает подходящий растворимый в воде противоион. Степень кватернизации атомов азота, присутствующих в полииэтилениминовой основной цепи, находится в диапазоне от 50% до 100%. Полииэтилениминовая основная цепь имеет среднемассовую молекулярную массу, равную от 400 до 10000 г/моль. Этоксилированный полииэтиленимин применяют в средствах, предназначенных для мойки автомобилей для

придания блеска. Изобретение позволяет обеспечить хороший блеск и быстрое высыхание поверхности. 2 н. и 2 з.п. ф-лы, 6 табл., 3 пр.



(I)



(51) Int. Cl.
C08G 73/02 (2006.01)
C11D 1/62 (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2014149839, 02.05.2013

(24) Effective date for property rights:
02.05.2013Registration date:
27.09.2017

Priority:

(30) Convention priority:
11.05.2012 EP 12167675.3

(43) Application published: 10.07.2016 Bull. № 19

(45) Date of publication: 27.09.2017 Bull. № 27

(85) Commencement of national phase: 11.12.2014

(86) PCT application:
EP 2013/059170 (02.05.2013)(87) PCT publication:
WO 2013/167467 (14.11.2013)Mail address:
105064, Moskva, a/ya 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapelnikov i partnery"

(72) Inventor(s):
DOBRAVA Rajner (DE),
EBERT Zofiya (DE),
SHALLA Stefano (IT),
KHYULSKETTER Frank (DE),
DI KAPUA Gloriya (IT),
DELPLANKE Patrik (BE),
EVERS Mark (BE),
KATBERTSON Melissa (GB),
UORD Glenn (GB),
BRUKER Andzhu (GB),
LIM Fen Shin (GB),
SHAUELL Majkl Stenford (BE)

(73) Proprietor(s):
BASF SE (DE)

R U
2 6 3 1 8 6 0 C 2

R U

2 6 3 1 8 6 0

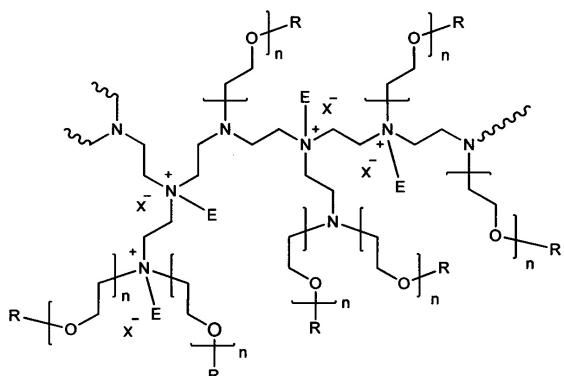
C 2

(54) QUATERNIZED POLYETHYLENIMINES WITH HIGH DEGREE OF QUATERNIZATION

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to ethoxylated polyethylenimine of general structural formula



(I),

in which n has a value that is in the range of 1 to 40, R is selected from the group consisting of hydrogen, C₁-C₄-alkyl and mixtures thereof, E is a C₁-C₁₂-alkylgroup, X⁻ is a suitable water-soluble counterion. The quaternization degree of the nitrogen atoms present in the polyethyleneimine backbone is in the range of 50% to 100%. The polyethyleneimine backbone has a weight average molecular weight of 400 to 10,000 g/mol. Ethoxylated polyethylenimine is used in products designed to wash cars providing good shine.

EFFECT: invention allows to provide good shine and fast drying of a surface.

4 cl, 6 tbl, 3 ex

Изобретение относится к этоксилированному полиэтилениминовому полимеру, по существу состоящему из (а) полиэтилениминовой основной цепи, (б) этоксилированной модификации, заключающейся в замещении атома водорода полиоксиэтиленовой цепью, содержащей в среднем от 1 до 40 этоксильных единиц в пересчете на единицу NH в полиэтилениминовой основной цепи, степень кватернизации атомов азота, содержащихся в полиэтилениминовой основной цепи, находится в диапазоне от 50% до 100%.

Очистка поверхности жидкими моющими средствами постоянно приводит к затруднениям для потребителей. Потребители, использующие жидкие моющие средства в качестве мягких жидкых моющих композиций для мытья посуды или в качестве очищающих композиций для твердых поверхностей, после мытья часто обнаруживают на поверхности дефекты, такие как остатки грязи, полоски, пленку и/или пятна. Кроме того, потребители предпочитают, чтобы после проведения очистки очищающая композиция быстрее высыхала. Следовательно, сохраняется необходимость в жидких очищающих композициях, которые не только очищают твердые поверхности, но и обеспечивают улучшенный блеск и быстрое высыхание.

Кроме того, потребители, использующие моющие средства в автоматических посудомоечных машинах, часто обнаруживают, что изделия, помещенные в посудомоечную машину для мытья, загрязнены пятнами различных видов, которые особенно трудно удаляются, в особенности если они являются загрязнениями от чая и кофе. Задача становится труднее, если моющее средство не содержит фосфат.

Объектом настоящего изобретения является получение полимеров, которые являются подходящими для использования в качестве добавки к очищающим композициям для твердых поверхностей и которые обеспечивают улучшенный блеск и быстрое высыхание, а также улучшенное удаление загрязнений с твердых поверхностей.

Применение полиалкилениминов в очищающих композициях является известным. Традиционно полиалкиленимины использовали в моющих средствах для стирки для образования суспензии грязи. Полиэтиленимины также использовали в очищающих композициях для твердых поверхностей и приобретали различные преимущества.

В WO 2011/051646 раскрыт способ обработки твердых поверхностей для повышения стойкости к загрязнению, в особенности стойкости к маслянистым загрязнениям, который включает нанесение на поверхности композиции, содержащей кватернизированный полиамин, который был блок-пропоксилирован и затем блок-этоксилирован.

В WO 2010/020765 раскрыто применение композиции, содержащей полиалкиленимин и/или его соль или производное для предотвращения коррозии неметаллических неорганических изделий во время промывки или полоскания.

В US 2007/0275868 A1 описана жидккая моющая композиция, содержащая алcoxилированный полиэтиленимин, включающий одну или две алcoxилированные модификации в пересчете на один атом азота. Степень постоянной кватернизации атомов азота полиэтилениминовой главной цепи может составлять от 0% до 30%.

В WO 2006/108856 описаны амфи菲尔ные растворимые в воде алcoxилированные полиалкиленимины, включающие этиленоксильные и пропиленоксильные звенья и обладающие степенью кватернизации, составляющей до 50%, предназначенные для использования в качестве добавок для моющих средств для стирки и очищающих композиций.

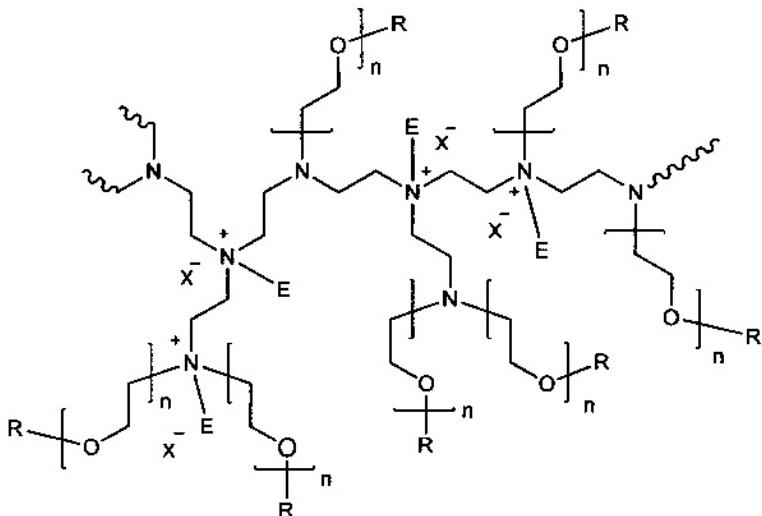
В WO 2009/060059 описаны амфи菲尔ные растворимые в воде алcoxилированные полиалкиленимины, включающие этиленоксильные и пропиленоксильные единицы,

предназначенные для использования в качестве добавок для моющих средств для стирки.

Неожиданно было установлено, что полимеры, соответствующие настоящему изобретению, не только эффективны для очистки поверхностей, но и обеспечивают улучшенный блеск при использовании для мытья посуды мягкими моющими средствами или для очистки твердых поверхностей, а также улучшенное удаление загрязнений при использовании для автоматического мытья посуды.

Этоксилированный полиэтилениминовый полимер

Этоксилированный полиэтиленимин, соответствующий настоящему изобретению, 10 имеет общую структурную формулу (I):



в которой n имеет значение, которое находится в диапазоне от 1 до 40, R выбран из группы, включающей водород, C_1 - C_4 -алкил и их смеси, E означает C_1 - C_{12} -алкильную группу, X^- означает подходящий растворимый в воде противоион и степень кватернизации атомов азота, содержащихся в полиэтилениминовой основной цепи, находится в диапазоне от 50% до 100%.

Кватернизацию предпочтительно проводят по реакции с диметилсульфатом.

В предпочтительном варианте осуществления степень кватернизации атомов азота, содержащихся в полиэтилениминовой основной цепи, находится в диапазоне от 60% до примерно 95%.

В другом предпочтительном варианте осуществления степень кватернизации атомов азота, содержащихся в полиэтилениминовой основной цепи, находится в диапазоне от 70% до 90%.

Полимер, соответствующий настоящему изобретению, содержит полиэтилениминовую основную цепь, обладающую среднемассовой молекулярной массой, равной от примерно 400 г/моль до примерно 10000 г/моль. В одном варианте осуществления среднемассовая молекулярная масса предпочтительно равна от примерно 400 г/моль до примерно 6000 г/моль, более предпочтительно от примерно 400 до примерно 1800 г/моль.

Альтернативно, в другом варианте осуществления полиэтилениминовая основная цепь обладает среднемассовой молекулярной массой, равной от около 3000 до около 10000 г/моль, предпочтительно от около 4000 до около 6000 г/моль и наиболее предпочтительно около 5000 г/моль.

Модификация полиэтилениминовой основной цепи включает: (1) одну или две этоксилированные модификации в пересчете на один атом азота, что зависит от того, происходит ли модификация по внутреннему атому азота или по концевому атому азота

в полиэтилениминовой основной цепи. Этоксилированная модификация заключается в замещении атома водорода полиоксиэтиленовой цепью, в среднем содержащей от примерно 1 до примерно 40 этоксильных единиц в пересчете на одну модификацию, предпочтительно от примерно 1 до примерно 30 этоксильных единиц и более

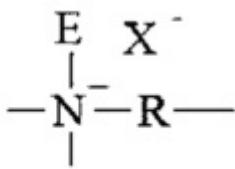
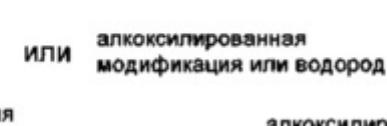
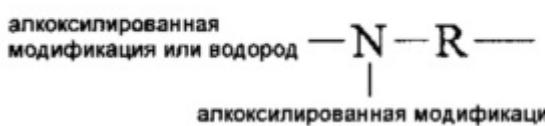
5 предпочтительно от примерно 3 до примерно 20 этоксильных единиц. Концевая этоксильная единица этоксилированной модификации кэпирована водородом, C_1-C_4 -алкилом или их смесью. Степень замещения полиэтиленимина этоксигруппами составляет от примерно 3 моль до примерно 20 моль этиленоксида в пересчете на 1 моль NH, предпочтительно 5-15, наиболее предпочтительно 6-10. (2) кватернизацию

10 третичного атома азота, содержащего 0, 1 или 2 полиоксиэтиленовые цепи. Кватернизацию предпочтительно проводят путем введения C_1-C_{12} -алкил, арильных или алкиларильных групп, и ее можно провести обычным образом по реакции с соответствующими алкил-, алкиларилгалогенидами и диалкилсульфатами.

15 Степень кватернизации атомов азота, содержащихся в полиэтилениминовой основной цепи, находится в диапазоне от 50% до 100%, предпочтительно от 50% до 95%, наиболее предпочтительно от 70% до 90% атомов азота полиэтилениминовой основной цепи.

Например, но не ограничиваясь только ими, ниже представлены возможные 20 модификации концевых атомов азота в полиэтилениминовой основной цепи, где R означает этиленовый мостик и E означает C_1-C_{12} -алкильное звено, и X^- означает подходящий растворимый в воде противоион, такой как хлор, бром или йод, сульфат (т.е. $-O-SO_3H$ или $-O-SO_3-$), алкилсульфонат, такой как метилсульфонат, арилсульфонат, такой как толилсульфонат, и алкилсульфат, такой как метосульфат (т.е. $-O-SO_2-OMe$)).

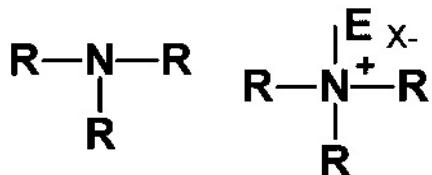
25



30

Кроме того, например, но не ограничиваясь только ими, ниже представлены возможные модификации внутренних атомов азота в полиэтилениминовой основной цепи, где R означает этиленовый мостик и E означает C_1-C_{12} -алкильное звено, и X^- означает подходящий растворимый в воде противоион.

35



40

Эти полиэтиленимины можно получить, например, путем полимеризации этиленимина в присутствии катализатора, такого как диоксид углерода, бисульфит натрия, серная кислота, пероксид водорода, хлористоводородная кислота, уксусная кислота, как это описано в публикациях G. Scherr, U. Steuerle and R. Fikentscher:

"Imines, Cyclic" in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology and U. Steuerle, R.

45 Feuerhake: "Aziridines" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.

Соответствующие настоящему изобретению алкоксилированные полиялкиленимины можно получить известным образом по реакции полиялкилениминов с этиленоксидами.

Одна предпочтительная процедура заключается в проведении на первой стадии лишь

начального этоксилирования полиалкиленимина, полиалкиленимин вводят в реакцию лишь с частью всего использующегося этиленоксида, что соответствует примерно до 1 моль этиленоксида в пересчете на 1 моль звеньев NH. Эту реакцию обычно проводят при отсутствии катализатора в водном растворе при температуре, равной от примерно 5 70 до примерно 200°C и предпочтительно от примерно 80 до примерно 160°C. Этую реакцию можно провести при давлении, равном примерно до 10 бар и предпочтительно равном примерно до 8 бар.

На второй стадии проводят дополнительное этоксилирование посредством последующей реакции с оставшимся количеством этиленоксида. Дополнительное 10 этоксилирование обычно проводят в присутствии щелочного катализатора. Примерами подходящих катализаторов являются гидроксиды щелочных металлов и щелочноземельных металлов, такие как гидроксид натрия, гидроксид калия и гидроксид кальция, алcoxиды щелочных металлов, предпочтительно С₁-С₄-алcoxиды натрия и калия, такие как метоксид натрия, этоксид натрия и трет-бутоксид калия, гидриды щелочных металлов и щелочноземельных металлов, такие как гидрид натрия и гидрид кальция, и карбонаты щелочных металлов, такие как карбонат натрия и карбонат калия. Предпочтение отдается гидроксидам щелочных металлов и алcoxидам щелочных металлов, особое предпочтение отдается гидроксиду калия и гидроксиду натрия. Типичные использующиеся количества щелочи составляют от 0,05 до 10 мас. %, 20 предпочтительно от 0,5 до 2 мас. % в пересчете на полное количество полиалкиленимина и алкиленоксида.

Дополнительное этоксилирование можно провести в самом веществе (вариант а) или в органическом растворителе (вариант б)). В варианте а) водный раствор начально 25 этоксилированного полиалкиленимина, полученный на первой стадии, после добавления катализатора сначала обезвоживают. Это можно выполнить простым образом путем нагревания при температуре, равной от примерно 80 до примерно 150°C, и отгонки воды при пониженном давлении, равном от примерно 0,01 до примерно 0,5 бар.

Последующую реакцию с этиленоксидом обычно проводят при температуре, равной от примерно 70 до примерно 200°C и предпочтительно равной от примерно 100 до 30 примерно 180°C. Последующую реакцию с алкиленоксидом обычно проводят при давлении, равном примерно до 10 бар и предпочтительно до 8 бар. Продолжительность последующей реакции с этиленоксидом обычно равна от примерно 0,5 до примерно 4 ч.

Подходящими органическими растворителями для варианта б) предпочтительно 35 являются неполярные и полярные аprotонные органические растворители. Примеры особенно подходящих неполярных аprotонных растворителей включают алифатические и ароматические углеводороды, такие как гексан, циклогексан, толуол и ксиол. Примерами особенно подходящих полярных аprotонных растворителей являются простые эфиры, предпочтительно циклические простые эфиры, такие как 40 тетрагидрофуран и диоксан, N,N-диалкиламиды, такие как диметилформамид и диметилацетамид, и N-алкиллактамы, такие как N-метилпирролидон. Разумеется, также можно использовать смеси этих органических растворителей. Предпочтительными органическими растворителями являются ксиол и толуол.

В варианте б) раствор, полученный на первой стадии, после добавления катализатора 45 и растворителя сначала обезвоживают, что предпочтительно проводят путем отделения воды при температуре, равной от примерно 120 до примерно 180°C, предпочтительно при продувке слабым потоком азота. Последующую реакцию с алкиленоксидом можно провести, как в варианте а). В варианте а) алcoxилированный полиалкиленимин

получают прямо в самом веществе и при желании его можно превратить в водный раствор. В варианте b) органический растворитель обычно удаляют и заменяют водой. Разумеется, продукты можно выделить в самом веществе.

Кватернизацию этоксилированных полиэтилениминов предпочтительно проводят

5 путем введения C₆-C₁₂-алкильных, арильных или алкиларильных групп, и ее можно провести обычным образом по реакции с соответствующими алкил-, алкиларилгалогенидами и диалкилсульфатами, как это описано, например, WO 2009060059.

Кватернизацию этоксилированных полиэтилениминов предпочтительно проводят

10 по реакции аминов по меньшей мере с одним алкилирующим соединением, которое выбрано из числа соединений формулы EX, в которой Е означает C₁-C₁₂-алкил, арил или алкил и X означает отщепляющуюся группу, которая может быть замещена азотом (и C₂-C₆-алкиленоксидом, предпочтительно этиленоксидом или пропиленоксидом).

15 Подходящими отщепляющимися группами X являются галоген, предпочтительно хлор, бром или йод, сульфат (т.е. -OSO₃H или -OSO₃-), алкилсульфонат, такой как метилсульфонат, арилсульфонат, такой как толилсульфонат, и алкилсульфат, такой как метосульфат (т.е. -OSO₂OMe). Предпочтительными алкилирующими реагентами EX являются C₁-C₁₂-алкилгалогениды, бис(C₁-C₁₂-алкил)сульфаты и бензилгалогениды.

20 Примерами таких алкилирующих реагентов являются этилхлорид, этилбромид, метилхлорид, метилбромид, бензилхлорид, диметилсульфат, диэтилсульфат.

Количество алкилирующего реагента определяет количество кватернизированных аминогрупп в полимере, т.е. количество кватернизированных фрагментов.

Аминное число можно определить по методике, описанной в стандарте DIN 16945.

25 Реакцию можно провести без какого-либо растворителя, однако можно использовать растворитель или разбавитель, такой как вода, ацетонитрил, диметилсульфоксид, N-метилпирролидон и т.п. Температура реакции обычно находится в диапазоне от 10°C до 150°C и предпочтительно в диапазоне от 50°C до 110°C.

30 Для задач настоящего изобретения "состоящий в основном из" следует понимать в том смысле, что сополимер, соответствующий настоящему изобретению, может содержать некоторое количество примесей или других алкиленоксидных звеньев, не являющихся этиленоксидными. Таким образом, соответствующий настоящему изобретению полимер может содержать до 2 алкиленоксидных звеньев, не являющихся этиленоксидными, в пересчете на 1 моль NH в полиэтилениминовой основной цепи, 35 таких как пропиленоксидные или бутиленоксидные.

Композиции, содержащие этоксилированный полиэтиленимин согласно настоящему изобретению

Этоксилированный полиэтиленимин, соответствующий настоящему изобретению, может содержаться в количестве, равном от 0,001 до 10 мас. %, более предпочтительно от 0,01 мас. % до 1,5 мас. % и наиболее предпочтительно от 0,05% до 1,0 мас. % в моющей композиции для очистки твердых поверхностей, в моющей композиции для ручного мытья посуды или в моющей композиции для автоматического мытья посуды.

Композиция, содержащая этоксилированный полиэтиленимин, соответствующий настоящему изобретению, может находиться в форме, выбранной из группы, 45 включающей жидкость, гель и твердое вещество.

Этоксилированный полиэтиленимин, соответствующий настоящему изобретению, также можно использовать в химической технологии, средствах для мойки автомобилей, косметике, производстве бумаги и картона, кожевенной и текстильной промышленности.

В предпочтительном варианте осуществления композицию для очистки твердых поверхностей, содержащую этоксилированный полиалкиленимин, соответствующий настоящему изобретению, используют для обеспечения быстрой сушки и/или для придания блеска бытовым твердым поверхностям. В альтернативном предпочтительном варианте осуществления моющую композицию для ручного мытья посуды, содержащую полимер, соответствующий настоящему изобретению, используют для обеспечения быстрой сушки и/или для придания блеска посуде, столовым приборам, стеклянным изделиям, ножевым изделиям и т.п. при операции очистки путем ручного мытья посуды. В другом предпочтительном варианте осуществления композицию для автоматического мытья посуды, содержащую полимер, соответствующий настоящему изобретению, используют для обеспечения быстрой сушки и/или для придания блеска посуде, столовым приборам, стеклянным изделиям, ножевым изделиям и т.п. при операции очистки путем автоматического мытья посуды и/или для удаления отбеливаемых загрязнений, предпочтительно загрязнений от чая и кофе, с кухонной/столовой посуды при автоматическом мытье посуды.

В одном предпочтительном варианте осуществления композицией является композиция для очистки твердых поверхностей, композиция содержит от примерно 70% до примерно 99%, предпочтительно от примерно 75% до примерно 95% и более предпочтительно от примерно 80% до примерно 95 мас. % воды в пересчете на всю композицию.

Альтернативно в другом предпочтительном варианте осуществления композицией является моющая композиция для ручного мытья посуды, композиция содержит от примерно 30% до примерно 95%, предпочтительно от примерно 40% до примерно 80% и более предпочтительно от примерно 50% до примерно 75 мас. % воды в пересчете на всю композицию.

В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения композицией является моющая композиция для автоматического мытья посуды. Композиция содержит алcoxилированный полиалкиленимин и отбеливающую систему. Композиция, соответствующая настоящему изобретению, также содержит отбеливающую систему, включающую отбеливатель и катализатор отбеливания.

В предпочтительном варианте осуществления, в котором композицией является композиция для очистки твердых поверхностей, композиция обладает значением pH, равным от примерно 2 до примерно 14, предпочтительно от примерно 2 до примерно 10, более предпочтительно от примерно 2 до примерно 9,5 и еще более предпочтительно от примерно 2,1 до примерно 8, измеренным при 25°C. В предпочтительном варианте осуществления, в котором композицией является моющая композиция для ручного мытья посуды, композиция обладает значением pH, равным от примерно 3 до примерно 14, предпочтительно от примерно 6 до примерно 13, наиболее предпочтительно от примерно 8 до примерно 11.

40) 1) Жидкие очищающие композиции

Композиция для очистки твердых поверхностей, моющая композиция для ручного мытья посуды и композиция для автоматического мытья посуды, все содержат этоксилированный полиалкиленимин, соответствующий настоящему изобретению, и их используют для обеспечения быстрой сушки и/или для придания блеска бытовым твердым поверхностям, и они могут содержать следующие дополнительные ингредиенты:

Поверхностно-активное вещество

Поверхностно-активные вещества могут содержаться в количествах, составляющих

от 0 до 15 мас. %, предпочтительно от 0,1% до 10% и наиболее предпочтительно от 0,25% до 8 мас. % в пересчете на всю композицию.

Поверхностно-активные вещества могут быть желательными в настоящем изобретении, поскольку они способствуют очищающей способности жидких очищающих композиций, соответствующих настоящему изобретению. Подходящие поверхностно-активные вещества выбраны из группы, включающей неионогенное поверхностно-активное вещество или их смесь; анионогенное поверхностно-активное вещество или их смесь; амфотерное поверхностно-активное вещество или их смесь; цвиттерионное поверхностно-активное вещество или их смесь; катионогенное поверхностно-активное вещество или их смесь; и их смеси.

В предпочтительном варианте осуществления, в котором композицией является композиция для очистки твердых поверхностей, композиция содержит от 1% до 60%, предпочтительно от 5% до 30% и более предпочтительно от 10% до 25 мас. % поверхностно-активного вещества в пересчете на всю композицию.

В предпочтительном варианте осуществления, в котором композицией является моющая композиция для ручного мытья посуды, композиция может содержать от 5% до 80%, предпочтительно от 10% до 60%, более предпочтительно от 12% до 45 мас. % поверхностно-активного вещества в пересчете на всю композицию. В предпочтительных вариантах осуществления поверхностно-активное вещество в настоящем изобретении обладает средней степенью разветвленности алкильной цепи (цепей), составляющей более 10%, предпочтительно более 20%, более предпочтительно более 30% и еще более предпочтительно более 40 мас. % в пересчете на все поверхностно-активное вещество.

Неионогенное поверхностно-активное вещество

В одном предпочтительном варианте осуществления жидкую очищающую композицию содержит неионогенное поверхностно-активное вещество. Подходящими неионогенными поверхностно-активными веществами могут быть неионогенные поверхностно-активные вещества - алcoxилированные спирты, которые можно легко получить по реакциям конденсации, хорошо известным в данной области техники.

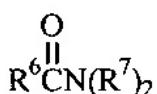
Соответственно, предпочтительными алcoxилированными спиртами для использования в настоящем изобретении являются неионогенные поверхностно-активные вещества формулы $R^1O(E)_e(P)_pH$, в которой R^1 означает углеводородную цепь, содержащую от примерно 2 до примерно 24 атомов углерода, Е означает этиленоксид, Р означает пропиленоксид, и е и р, которые означают среднюю степень этоксилирования и пропоксилирования соответственно, равны от примерно 0 до примерно 24 (и сумма е+р равна не менее 1). Предпочтительно, если гидрофобным фрагментом неионогенного соединения может быть первичный или вторичный, линейный или разветвленный спирт, содержащий от примерно 8 до примерно 24 атомов углерода.

Предпочтительно, если неионогенное поверхностно-активное вещество содержится в типичном количестве, равном от примерно 2% до примерно 40%, предпочтительно от примерно 3% до примерно 30 мас. % в пересчете на жидкую очищающую композицию и более предпочтительно от примерно 3 до примерно 20 мас. % в пересчете на всю композицию.

Также подходящими являются алкилполигликозиды, описывающиеся формулой $R^3O(C_nH_{2n}O)_t(\text{гликозил})_z$ (формула (III)), где R^3 в формуле (III) выбран из группы, включающей алкил или их смесь; алкилфенил или их смесь; гидроксиалкил или их смесь; гидроксиалкилфенил или их смесь; и их смеси, в которых алкильная группа содержит

от примерно 10 до примерно 18, предпочтительно от примерно 12 до примерно 14 атомов углерода; n в формуле (III) равно примерно 2 или примерно 3, предпочтительно примерно 2; t в формуле (III) равно от примерно 0 до примерно 10, предпочтительно примерно 0; и z в формуле (III) равно от примерно 1,3 до примерно 10, предпочтительно от примерно 1,3 до примерно 3, наиболее предпочтительно от примерно 1,3 до примерно 2,7. Гликозил предпочтительно образован из глюкозы. Также подходящими являются простой эфир алкилглицерина и сложный эфир сорбита.

Также подходящим является поверхностно-активное вещество - амид жирной кислоты, описываемое формулой (IV):



(IV)

где R⁶ в формуле (IV) означает алкильную группу, содержащую от примерно 7 до примерно 21, предпочтительно от примерно 9 до примерно 17 атомов углерода, и каждый R⁷ в формуле (IV) выбран из группы, включающей водород; C₁-C₄-алкил или их смесь; C₁-C₄-гидроксиалкил или их смесь; и -(C₂H₄O)_yH или их смесь, где у в формуле (IV) равен от примерно 1 до примерно 3. Предпочтительным амидом может быть C₈-C₂₀-аммонийамид, моноэтаноламид, диэтаноламид и изопропаноламид.

В одном предпочтительном варианте осуществления отношение массы всего поверхностно-активного вещества к массе неионогенного поверхностно-активного вещества равно от примерно 2 до примерно 10, предпочтительно от примерно 2 до примерно 7,5, более предпочтительно от примерно 2 до примерно 6.

Анионогенное поверхностно-активное вещество

Подходящими анионогенными поверхностно-активными веществами для использования в жидкой очищающей композиции могут быть сульфат, сульфосукцинат, сульфоацетат и/или сульфонат; предпочтительно алкилсульфат и/или алкилэтоксисульфат; более предпочтительно комбинация алкилсульфата и/или алкилэтоксисульфата с суммарной степенью этоксирования, равной примерно 5, предпочтительно примерно 3, более предпочтительно примерно 2.

Сульфатное или сульфонатное поверхностно-активное вещество обычно содержится в количестве, равном не менее примерно 5%, предпочтительно от примерно 5% до примерно 40% и более предпочтительно от примерно 15% до примерно 30% и еще более предпочтительно от примерно 15% до примерно 25 мас. % в пересчете на жидкую очищающую композицию.

Подходящие сульфатные или сульфонатные поверхностно-активные вещества для использования в жидкой очищающей композиции включают растворимые в воде соли кислот, содержащих C₈-C₁₄-алкил или гидроксиалкил, сульфат или сульфонаты.

Подходящие противоионы включают водород, катион щелочного металла или аммония или замещенного аммония, но предпочтительно натрия. Если гидрокарбильная цепь является разветвленной, она предпочтительно включает C₁-C₄-алкильное разветвленное звено. Выраженная в процентах средняя степень разветвленности сульфатного или сульфонатного поверхностно-активного вещества предпочтительно больше примерно 30%, более предпочтительно, если она равна от примерно 35% до примерно 80%, и наиболее предпочтительно от примерно 40% до примерно 60% в пересчете на всю гидрокарбильную цепь.

Сульфатные или сульфонатные поверхностно-активные вещества могут быть выбраны из группы, включающей C_{11} - C_{18} -алкилбензолсульфонат (LAS), C_8 - C_{20} -первичный, обладающий разветвленной цепью и статистический алкилсульфат (AS); C_{10} - C_{18} -вторичный (2,3) алкилсульфат; C_{10} - C_{18} -алкилалкоксисульфат (AE_xS), где x предпочтительно равно 1-30; C_{10} - C_{18} -алкилалкоксикарбоксилат предпочтительно включает примерно 1-5 этоксильных звеньев; обладающий цепью средней длины разветвленный алкилсульфат, рассмотренный в US 6020303 и US 6060443; обладающий цепью средней длины разветвленный алкилалкоксисульфат, рассмотренный в US 6008181 и US 6020303; модифицированный алкилбензолсульфонат (MLAS), рассмотренный в WO 99/05243, WO 99/05242, WO 99/05244, WO 99/05082, WO 99/05084, WO 99/05241, WO 99/07656, WO 00/23549 и WO 00/23548; метиловый эфир сульфоната (MES); и сульфонат альфа-олефина (AOS).

Сульфонатом парафина может быть моносульфонат или дисульфонат и обычно их смеси, полученные сульфированием парафина, содержащего от примерно 10 до примерно 20 атомов углерода. Предпочтительными сульфонатами являются содержащие цепи из C_{12} - C_{18} -атомов углерода и более предпочтительно, если ими являются содержащие цепи C_{14} - C_{17} .

Также подходящими являются алкилглицерилсульфонатное поверхностно-активное вещество и/или алкилглицерилсульфатное поверхностно-активное вещество. Смесь олигомерного алкилглицерилсульфонатного и/или сульфатного поверхностно-активных веществ выбрана из группы, включающей димер или его смесь; тример или его смесь; тетramer или его смесь; пентамер или его смесь; гексамер или его смесь; гептамер или его смесь; и их смеси; где смесь алкилглицерилсульфонатного и/или сульфатного поверхностно-активных веществ содержит от примерно 0% до примерно 60 мас. % мономеров.

Другими подходящими анионогенными поверхностно-активными веществами являются алкил-, предпочтительно диалкилсульфосукцинат и/или сульфоацетат. Диалкилсульфосукцинатом может быть C_6 - C_{15} -линейный или разветвленный диалкилсульфосукцинат. Алкильные фрагменты могут быть симметричными (т.е. одинаковыми алкильными фрагментами) или асимметричными (т.е. разными алкильными фрагментами). Предпочтительно, если алкильные фрагменты являются симметричными.

Самые распространенные разветвленные анионогенные сульфаты алкиловых эфиров получают сульфированием смеси разветвленных спиртов и этоксилатов разветвленных спиртов. Также подходящими являются сульфированные жирные спирты, которые получают по реакции Фишера-Тропша, включающие до примерно 50% разветвлений (примерно 40% метильных (моно- или би-), примерно 10% циклогексильных), такие как полученные из спиртов сафола, выпускающихся фирмой Sasol; сульфированные жирные спирты, полученные по оксо-реакции, где не менее примерно 50 мас. % спирта составляет C_2 изомер (от метила до пентила), такие как полученные из спиртов Isalchem® или спиртов Lial®, выпускающихся фирмой Sasol; сульфированные жирные спирты, полученные по модифицированной оксо-реакции, где не менее примерно 15 мас. % спирта составляет C_2 изомер (от метила до пентила), такие как полученные из спиртов Neodol®, выпускающихся фирмой Shell.

Цвиттерионное поверхностно-активное вещество и амфотерное поверхностно-активное вещество

Цвиттерионные и амфотерные поверхностно-активные вещества для использования в жидкой очищающей композиции могут содержаться в количестве, составляющем от примерно 0,01% до примерно 20%, предпочтительно от примерно 0,2% до примерно 15%, более предпочтительно от примерно 0,5% до примерно 10 мас. % в пересчете на моющую композицию для ручного мытья посуды.

Подходящее цвиттерионное поверхностно-активное вещество в предпочтительном варианте осуществления, которое содержит основные и кислые группы, образующие внутреннюю соль, формирует катионогенные и анионогенные гидрофильные группы в одной и той же молекуле в относительно широком диапазоне значений pH. Типичной катионогенной группой является четвертичная аммониевая группа, хотя можно использовать другие положительно заряженные группы, такие как фосфоневые, имидазолиевые и сульфоневые группы. Типичными анионогенными гидрофильными группами являются карбоксилатная и сульфонатная, хотя можно использовать другие группы, такие как сульфатная, фосфонатная группу и т.п.

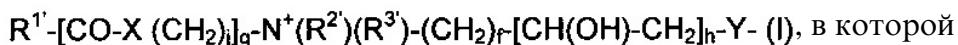
Жидкие очищающие композиции предпочтительно могут дополнительно содержать аминоксид и/или бетаин. Наиболее предпочтительными аминоксидами являются кокодиметиламиноксид или кокоамидпропилдиметиламиноксид. Аминоксид может содержать линейный или обладающий цепью средней длины разветвленный алкильный фрагмент. Типичные линейные аминоксиды включают растворимые в воде аминоксид, содержащий один R⁴-C₈-C₁₈-алкильный фрагмент и 2 фрагмента R⁵ и R⁸, выбранные из группы, включающей C₁-C₃-алкильную группу и ее смеси; и C₁-C₃-гидроксиалкильную группу и ее смесь. Предпочтительный аминоксид описывается формулой R⁴-N(R⁵)(R⁸)→O, в которой R⁴ означает C₈-C₁₈-алкил и R⁵ и R⁸ выбраны из группы, включающей метил; этил; пропил; изопропил; 2-гидроксиэтил; 2-гидроксипропил; и 3-гидроксипропил. Линейной аминоксидное поверхностно-активное вещество предпочтительно может включать линейный C₁₀-C₁₈-алкилдиметиламиноксид и линейный C₈-C₁₂-алкоксиэтилдигидроксиэтиламиноксид. Предпочтительные аминоксиды включают линейные C₁₀-, линейные C₁₀-C₁₂- и линейные C₁₂-C₁₄-алкилдиметиламиноксиды.

При использовании в настоящем изобретении "обладающий цепью средней длины разветвленный" означает, что аминоксид содержит один алкильный фрагмент, содержащий n₁ атомов углерода с одним алкильным разветвлением на алкильном фрагменте, содержащем n₂ атомов углерода. Алкильное разветвление расположено на α-атоме углерода относительно атома азота алкильного фрагмента. Этот тип разветвления в аминоксиде также известен в данной области техники как внутренний аминоксид. Полная сумма n₁ и n₂ равна от примерно 10 до примерно 24 атомов углерода, предпочтительно от примерно 12 до примерно 20 и более предпочтительно от примерно 10 до примерно 16. Количество атомов углерода в одном алкильном фрагменте (n₁) должно быть примерно таким же, как количество атомов углерода в одном алкильном разветвлении (n₂), так что один алкильный фрагмент и одно алкильное разветвление являются симметричными. При использовании в настоящем изобретении "симметричные" означает, что |n₁-n₂| меньше или равно примерно 5, предпочтительно примерно 4, наиболее предпочтительно от примерно 0 до примерно 4 атомов углерода в не менее примерно 50 мас. %, более предпочтительно от не менее примерно 75 мас. % до примерно 100 мас. % обладающего цепью средней длины разветвленного

аминоксида, предназначенного для использования в настоящем изобретении.

Аминоксид дополнительно включает два фрагмента, независимо выбранные из группы, включающей С₁-С₃-алкильную; С₁-С₃-гидроксиалкильную группу; или полиэтиленоксидную группу, содержащую в среднем от примерно 1 до примерно 3 этиленоксидных групп. Предпочтительно, если эти два фрагмента выбраны из числа С₁-С₃-алкилов, более предпочтительно, если оба представляют собой С₁-алкил.

Другие подходящие поверхностно-активные вещества включают бетаин, такой как алкилбетаин, алкиламидобетаин, амидазолинийбетаин, сульфобетаин (сультаины по номенклатуре INCI (Международная номенклатура косметических ингредиентов)), а также фосфобетаин, и предпочтительно описывающиеся формулой I:



R¹ означает насыщенный или ненасыщенный С₆-С₂₂-алкильный остаток,

предпочтительно С₈-С₁₈-алкильный остаток, более предпочтительно насыщенный С₁₀-С₁₆-алкильный остаток, например насыщенный С₁₂-С₁₄-алкильный остаток;

X означает NH, NR^{4'}, содержащий С₁-С₄-алкильный остаток R^{4'}, O или S,

j означает число, равное от примерно 1 до примерно 10, предпочтительно от примерно 2 до примерно 5, предпочтительно примерно 3,

g равно примерно 0 или примерно 1, предпочтительно примерно 1,

R^{2'}, R^{3'} независимо означают С₁-С₄-алкильный остаток, возможно, замещенный гидроксигруппой, такой как гидроксиэтил, предпочтительно метил,

f означает число, равное от примерно 1 до примерно 4, предпочтительно примерно

25 1, 2 или 3,

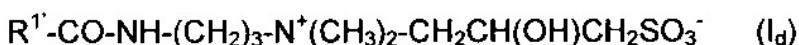
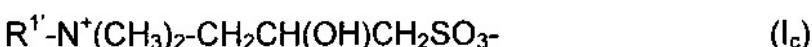
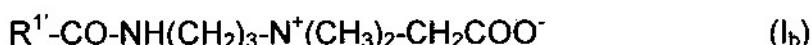
h равно примерно 0 или 1, и

Y выбран из группы, включающей COO, SO₃, OPO(OR^{5'})O или P(O)(OR^{5'})O, где

R^{5'} означает атом водорода, H или С₁-С₄-алкильный остаток.

Предпочтительными бетаинами являются алкилбетаин формулы (I_a),

алкиламидобетаин формулы (I_b), сульфобетаин формулы (I_c) и амидосульфобетаин формулы (I_d);



в которых R¹ обладает таким же значением, как в формуле I. Особенno

предпочтительными бетаинами являются карбобетаин, где Y⁻ означает [COO⁻], предпочтительно карбобетаин формулы (I_a) и (I_b), более предпочтительным является алкиламидобетаин формулы (I_b).

Примерами подходящих бетаинов и сульфобетаинов являются следующие (названы в соответствии с INCI): миндальамидопропилбетаин, абрикосамидопропилбетаин, авокадоамидопропилбетаин, бабассуамидопропилбетаин, бегенамидопропилбетаин, бегенилбетаин, бетаин, каноламидопропилбетаин, каприл/капрамидопропилбетаин,

карнитин, цетилбетаин, кокамидоэтилбетаин, кокамидопропилбетаин,
 кокамидопропилгидроксисультаин, кокобетаин, кокогидроксисультаин, коко/
 олеамидопропилбетаин, кокосультаин, децилбетаин, дигидроксиэтилолеилглицинат,
 дигидроксиэтилглицинат сои, дигидроксиэтилстеарилглицинат,
⁵ дигидроксиэтилталлоуглицинат, диметиконпропил-PG-бетаин,
 эрукамидопропилгидроксисультаин, гидрированный таллоубетаин,
 изостеарамидопропилбетаин, лаурамидопропилбетаин, лаурилбетаин,
 лаурилгидроксисультаин, лаурисультаин, амидопропилбетаин молока,
 амидопропилбетаин молока, миристамидопропилбетаин, миристилбетаин,
¹⁰ олеамидопропилбетаин, олеамидопропилгидроксисультаин, олеилбетаин,
 оливамидопропилбетаин, пальмамидопропилбетаин, пальмитамидопропилбетаин,
 пальмитоилкарнитин, пальмоядровый амидопропилбетаин,
 политетрафторэтиленацетоксипропилбетаин, рицинолеамидопропилбетаин,
¹⁵ сезамидопропилбетаин, сояамидопропилбетаин, стеарамидопропилбетаин,
 стеарилбетаин, таллоуамидопропилбетаин, таллоуамидопропилгидроксисультаин,
 таллоубетаин, таллоудигидроксиэтилбетаин, ундециленамидопропилбетаин и пшеничные
 зародыши-амидопропилбетаин. Предпочтительным бетаином является, например,
 кокоамидопропилбетаин.

Одним особенно предпочтительным цвиттерионным поверхностно-активным

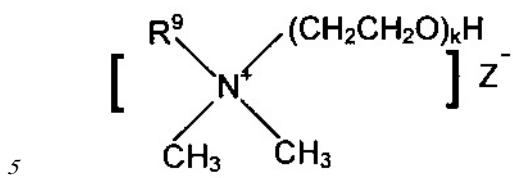
²⁰ веществом для использования в предпочтительном варианте осуществления, в котором
 композицией является композиция для очистки твердых поверхностей, является
 сульфобетаиновое поверхностно-активное вещество, поскольку оно обеспечивает
 оптимально очищающее воздействие мыльной пены.

Примеры особенно подходящих сульфобетаиновых поверхностно-активных веществ

²⁵ включают таллоу-бис(гидроксиэтил)сульфобетаин и
 кокоамидопропилгидроксисульфобетаин.

Катионогенное поверхностно-активное вещество

В одном предпочтительном варианте осуществления жидкую очищающую композиция
 может содержать катионогенное поверхностно-активное вещество в эффективном
³⁰ количестве, более предпочтительно составляющем от примерно 0,1% до примерно 20
 мас. % в пересчете на жидкую очищающую композицию. Подходящим катионогенным
 поверхностно-активными веществом является четвертичное аммониевое поверхностно-
 активное вещество. Подходящее четвертичное аммониевое поверхностно-активное
 вещество выбрано из группы, включающей моно-C₆-C₁₆-, предпочтительно C₆-C₁₀-N-
³⁵ алкильное или -алкенильное аммониевое поверхностно-активное вещество или их смесь,
 где оставшиеся положения у атомов N замещены метильной, гидроксиэтильной или
 гидроксипропильной группой. Другим предпочтительным катионогенным поверхностно-
 активными веществом является C₆-C₁₈-алкильный или -алкенильный сложный эфир
⁴⁰ четвертичного аммониевого спирта, такой как четвертичный хлорсодержащий сложный
 эфир. Более предпочтительно, если катионогенное поверхностно-активное вещество
 описывается формулой (V):



(M)

где R⁹ в формуле (V) означает C₈-C₁₈-гидрокарбиль или их смесь, предпочтительно

- ¹⁰ C₈-C₁₄-алкил, более предпочтительно C₈-, C₁₀- или C₁₂-алкил; и Z в формуле (V) означает анион, предпочтительно, хлорид или бромид.

Необязательные ингредиенты

Жидкая очищающая композиция, соответствующая настоящему изобретению, в зависимости от назначения и обрабатываемых поверхностей может содержать различные необязательные ингредиенты.

Подходящие необязательные ингредиенты для использования в настоящем изобретении включают щелочной материал или его смесь; неорганическую или органическую кислоту и ее соль или их смесь; буферный реагент или его смесь; модифицирующий поверхность полимер или его смесь; очищающий полимер или его смесь; пероксидный отбеливатель или его смесь; поглотитель радикалов или его смесь; хелатный агент или его смесь; отдушку или ее смесь; краситель или его смесь; гидротроп или его смесь; полимерный стабилизатор мыльной пены или его смесь; диамин или его смесь; и их смеси.

Растворитель

- 25 Растворители обычно используют для обеспечения качества предпочтительного продукта по характеристикам растворения, густоте и эстетическим характеристикам и для обеспечения лучшей обработки. Жидкая очищающая композиция, соответствующая настоящему изобретению, может в качестве необязательного ингредиента дополнительно содержать растворитель или его смесь. Обычно в 30 предпочтительном варианте осуществления, в котором композицией является композиция для очистки твердых поверхностей, композиция может содержать от примерно 0,1% до примерно 10%, предпочтительно от примерно 0,5% до примерно 5% и более предпочтительно от примерно 1% до примерно 3 мас. % растворителя или его смеси в пересчете на всю композицию. В предпочтительном варианте осуществления, 35 в котором композицией является моющая композиция для ручного мытья посуды, композиция содержит от примерно 0,01% до примерно 20%, предпочтительно от примерно 0,5% до примерно 20%, более предпочтительно от примерно 1% до примерно 10 мас. % растворителя.

Подходящие растворители в настоящем изобретении включают C₁-C₅-спирты

- ⁴⁰ формулы $R^{10}-OH$, в которой R^{10} означает насыщенную алкильную группу, содержащую от примерно 1 до примерно 5 атомов углерода, предпочтительно от примерно 2 до примерно 4. Подходящими спиртами являются этанол, пропанол, изопропанол или их смеси. Другими подходящими спиртами являются алкоксилированные C_1-C_8 -спирты

⁴⁵ формулы $R^{11}-(A_q)-OH$, в которой R^{11} означает алкильную группу, содержащую от примерно 1 до примерно 8 атомов углерода, предпочтительно от примерно 3 до примерно 6 и в которой А означает алкоксигруппу, предпочтительно пропоксигруппу и/или этоксигруппу и q означает целое число, равное от 1 до 5, предпочтительно от 1

до 2.

Подходящими спиртами являются бутоксипропоксипропанол (н-ВРР), бутоксипропанол (н-ВР), бутоксиэтанол или их смеси. Подходящими алcoxилированными ароматическими спиртами для использования в настоящем изобретении являются спирты формулы R¹²-(В)OH, в которой R¹² означает алкилзамещенную или неалкилзамещенную арильную группу, содержащую от примерно 1 до примерно 20 атомов углерода, предпочтительно от примерно 2 до примерно 15 и более предпочтительно от примерно 2 до примерно 10, в которой В означает алcoxигруппу, предпочтительно бутоксигруппу, пропоксигруппу и/или этоксигруппу, и г означает целое число, равное от 1 до 5, предпочтительно от 1 до 2. Подходящим ароматическим спиртом для использования в настоящем изобретении является бензиловый спирт. Подходящим алcoxилированным ароматическим спиртом является бензилэтанол и или бензилпропанол. Другие подходящие растворители включают бутилдигликолевый эфир, бензиловый спирт, пропоксипропоксипропанольный (ЕР 0859044) простой эфир и простой диэфир, гликоль, алcoxилированный гликоль, C₆-C₁₆-простой эфир гликоля, алcoxилированный ароматический спирт, ароматический спирт, алифатический разветвленный спирт, алcoxилированный алифатический разветвленный спирт, алcoxилированный линейный C₁-C₅-спирт, линейный C₁-C₅-спирт, амин, C₈-C₁₄-алкильный и циклоалкильный углеводород и галогенированный углеводород и их смеси.

Отдушка

Жидкая очищающая композиция, соответствующая настоящему изобретению, может содержать отдушку или их смеси в количестве, составляющем до примерно 5,0 мас. % в пересчете на всю композицию, предпочтительно в количестве, составляющем от примерно 0,1% до примерно 1,5%. Подходящими соединениями-отдушками и композициями для использования в настоящем изобретении являются, например, описанные в ЕР-А-0957156 в абзаце под названием "Perfume" на стр. 13.

Краситель

Жидкая очищающая композиция, соответствующая настоящему изобретению, может быть окрашенной. Соответственно, она может содержать краситель или его смесь. Подходящими красителями для использования в настоящем изобретении являются стабильные при воздействии кислоты красители. "Стабильные при воздействии кислоты" в настоящем изобретении означает соединение, которое химически и физически стабильно в кислой среде композиции, соответствующей настоящему изобретению.

Реагент, регулирующий pH

Щелочное вещество

Предпочтительно, если щелочное вещество может содержаться для регулирования pH и/или поддержания pH композиции, соответствующей настоящему изобретению.

Количество щелочного вещества составляет от примерно 0,001% до примерно 20%, предпочтительно от примерно 0,01% до примерно 10% и более предпочтительно от примерно 0,05% до примерно 3 мас. % в пересчете на композицию.

Примерами щелочного вещества являются гидроксид натрия, гидроксид калия и/или гидроксид лития и/или оксид щелочного металла, такой как оксид натрия и/или калия, или их смеси. Предпочтительно, если источником щелочности является гидроксид натрия или гидроксид калия, предпочтительно гидроксид натрия.

Кислота

Жидкая очищающая композиция, соответствующая настоящему изобретению, может

содержать кислоту. В настоящем изобретении можно использовать любую кислоту, известную специалистам в данной области техники. Обычно композиция, соответствующая настоящему изобретению, может содержать до примерно 20%, предпочтительно от примерно 0,1% до примерно 10%, более предпочтительно от примерно 0,1% до примерно 5%, еще более предпочтительно от примерно 0,1% до примерно 3 мас. % кислоты в пересчете на всю композицию.

Подходящие кислоты выбраны из группы, включающей одноосновную и многоосновную карбоновую кислоту или ее смесь; перкарбоновую кислоту или ее смесь; замещенную карбоновую кислоту или ее смесь и их смеси. Карбоновые кислоты, применимые в настоящем изобретении, включают C_1-C_6 -линейные или содержащие не менее примерно 3 атомов углерода циклические кислоты. Линейные или циклические содержащие углеродную цепь карбоновые кислоты могут быть замещены замещающей группой, выбранной из группы, включающей гидроксигруппу, сложные эфирные, простые эфирные, алифатические группы, содержащие от примерно 1 до примерно 6, более предпочтительно от примерно 1 до примерно 4 атомов углерода, и их смеси.

Подходящие одноосновные и многоосновные карбоновые кислоты выбраны из группы, включающей лимонную кислоту, молочную кислоту, аскорбиновую кислоту, изоаскорбиновую кислоту, винную кислоту, муравьиную кислоту, малеиновую кислоту, яблочную кислоту, малоновую кислоту, пропионовую кислоту, уксусную кислоту, дегидроуксусную кислоту, бензойную кислоту, гидроксибензойную кислоту и их смеси.

Подходящие перкарбоновые кислоты выбраны из группы, включающей надуксусную кислоту, надугольную кислоту, надборную кислоту и их смеси.

Подходящие замещенные карбоновые кислоты выбраны из группы, включающей аминокислоту или ее смесь; галогенированную карбоновую кислоту или ее смесь; и их смеси.

Предпочтительные кислоты для использования в настоящем изобретении выбраны из группы, включающей молочную кислоту, лимонную кислоту и аскорбиновую кислоту и их смеси. Более предпочтительные кислоты для использования в настоящем изобретении выбраны из группы, включающей молочную кислоту и лимонную кислоту и их смеси. Еще более предпочтительной кислотой для использования в настоящем изобретении является молочная кислота.

Соль

В предпочтительном варианте осуществления жидккая очищающая композиция, соответствующая настоящему изобретению, также содержит другие соли в качестве буфера для регулирования pH. Соли обычно содержатся в активном количестве, составляющем от примерно 0,01% до примерно 5%, предпочтительно от примерно 0,015% до примерно 3%, более предпочтительно от примерно 0,025% до примерно 2,0 мас. % в пересчете на композицию.

Если включены соли, то ионы могут быть выбраны из группы, включающей ионы магния, натрия, калия, кальция, и/или магния, и предпочтительно из группы, включающей ионы натрия и магния, и их добавляют в композицию, соответствующую настоящему изобретению, в виде гидроксида, хлорида, ацетата, сульфата, формиата, оксида или нитрата.

Диамин

В другом предпочтительном варианте осуществления жидккая очищающая композиция, соответствующая настоящему изобретению, содержит диамин или его смесь в качестве буфера для регулирования pH. Композиция предпочтительно содержит от примерно 0% до примерно 15%, предпочтительно от примерно 0,1% до примерно

15%, предпочтительно от примерно 0,2% до примерно 10%, более предпочтительно от примерно 0,25% до примерно 6%, более предпочтительно от примерно 0,5% до примерно 1,5 мас. % по меньшей мере одного диамина в пересчете на всю композицию.

Предпочтительными органическими диамины являются такие, для которых значения рK₁ и рK₂ находятся в диапазоне от примерно 8,0 до примерно 11,5, предпочтительно в диапазоне от примерно 8,4 до примерно 11, еще более предпочтительно от примерно 8,6 до примерно 10,75. Предпочтительные материалы включают 1,3-бис(метиламин) циклогексан (рKa=от примерно 10 до примерно 10,5), 1,3-пропандиамин (рK₁=10,5; рK₂=8,8), 1,6-гександиамин (рK₁=11; рK₂=10), 1,3-пентандиамин (DYTEK EP®) (рK₁=10,5; рK₂=8,9), 2-метил-1,5-пентандиамин (DYTEK A®) (рK₁=11,2; рK₂=10,0). Другие 10 предпочтительные материалы включают первичные/первичные диамины с алкиленовыми мостиками, обладающими длиной, находящейся в диапазоне от C₄ до C₈. Обычно предполагают, что первичные диамины предпочтительнее, чем вторичные 15 и третичные диамины. Значения рKa, использующиеся в настоящем изобретении, определяют таким образом, как это известно специалистам в области химии: в полностью водном растворе при 25°C и при ионной силе, равной от примерно 0,1 до примерно 0,5 M. Указания можно получить из литературы, такой как публикация "Critical Stability Constants: Volume 2, Amines" by Smith and Martel, Plenum Press, NY and London, 1975.

20 Хелатирующий агент

Было установлено, что добавление хелата в жидкую очищающую композицию, соответствующую настоящему изобретению, приводит к неожиданному улучшению очищающей способности. В предпочтительном варианте осуществления композиция, соответствующая настоящему изобретению, может содержать хелат в количестве, составляющем от примерно 0,1% до примерно 20%, предпочтительно от примерно 0,2% до примерно 5%, более предпочтительно от примерно 0,2% до примерно 3 мас. % в пересчете на всю композицию.

Подходящие хелаты могут быть выбраны из группы, включающей аминокарбоксилат или его смесь; аминофосфонат или его смесь; полифункционально замещенный 30 ароматический хелат или его смесь; и их смеси.

Предпочтительными хелатами для использования в настоящем изобретении являются хелаты на основе аминокислот и предпочтительно глутамино-N,N-диуксусная кислота (GLDA) и ее производные, и/или хелаты на основе фосфоната и предпочтительно 35 диэтилентриаминпентаметилфосфоновая кислота. GLDA (соли и их производные) является особенно предпочтительной в контексте настоящего изобретения и тетранатриевая соль является более предпочтительной.

Также предпочтительными являются аминокарбоксилаты, включая этилендиаминтетраацетат, N-гидроксиэтилэтилендиаминтриацетат, нитрилотриацетат, этилендиаминтетрапропионат, триэтилентетраамингексаацетат, 40 диэтилентриаминпентаацетат, этанолдиглицин; и их соли щелочных металлов, аммония и замещенного аммония; и их смеси; а также МГДК (метилглициндиуксусная кислота) и ее соли и их производные.

Другие хелаты включают гомополимеры и сополимеры многоосновных карбоновых кислот и их частично или полностью нейтрализованные соли, мономерные 45 многоосновные карбоновые кислоты и гидроксикарбоновые кислоты и их соли. Предпочтительными солями указанных выше соединений являются соли аммония и/ или щелочных металлов, т.е. соли лития, натрия и калия, и особенно предпочтительными солями являются соли натрия.

Подходящими многоосновными карбоновыми кислотами являются ациклические, эпиклинические, гетероциклические и ароматические карбоновые кислоты, и в этом случае они содержат по меньшей мере примерно 2 карбоксигруппы, которые предпочтительно отделены друг от друга не более чем примерно двумя атомами углерода. Поликарбоксилаты, которые содержат 2 карбоксигруппы, включают, например, растворимые в воде соли малоновой кислоты, (этилендиокси)диуксусной кислоты, малеиновой кислоты, дигликолевой кислоты, винной кислоты, тартроновой кислоты и фумаровой кислоты. Поликарбоксилаты, которые содержат 3 карбоксигруппы, включают, например, растворимые в воде цитраты. Соответственно, подходящей гидроксикарбоновой кислотой является, например, лимонная кислота. Другой подходящей многоосновной карбоновой кислотой является гомополимер акриловой кислоты. Предпочтительными являются поликарбоксилаты, эндкэпированные сульфонатами.

Другие подходящие для использования в настоящем изобретении

поликарбоксилатные хелаты включают уксусную кислоту, янтарную кислоту, муравьиную кислоту; все предпочтительно в форме растворимой в воде соли. Другими подходящими поликарбоксилатами являются оксодисукцинаты, карбоксиметилоксисукцинат и смеси тартрата моноянтарной и тартрата диянтарной кислоты, такие как описанные в US 4663071.

Аминофосфонаты также являются подходящими для использования в качестве хелата и включают этилендиаминтетракис(метиленфосфонаты), такие как DEQUEST. Предпочтительно, если эти аминофосфонаты не включают алкильные или алкенильные группы, содержащие более примерно 6 атомов углерода.

В композиции, соответствующей настоящему изобретению, также применимы полифункционально замещенные ароматические хеланты, такие как описанные в патенте US. 3812044. Предпочтительными соединениями этого типа в кислой форме являются дигидроксидисульфобензолы, такие как 1,2-дигидрокси-3,5-дисульфобензол.

Гидротроп

Жидкая очищающая композиция, соответствующая настоящему изобретению, может необязательно содержать гидротроп в эффективном количестве, таком что композиция надлежащим образом совместима с водой. Композиция, соответствующая настоящему изобретению, обычно содержит от примерно 0% до примерно 15 мас. % гидротропа в пересчете на всю композицию или их смеси, предпочтительно от примерно 1% до примерно 10%, наиболее предпочтительно от примерно 3% до примерно 6%.

Подходящие гидротропы для использования в настоящем изобретении включают гидротропы анионогенного типа, предпочтительно ксилолсульфонат натрия, калия, и аммония, толуолсульфонат натрия, калия и аммония, кумолсульфонат натрия калия и аммония и их смеси и родственные соединения, раскрытое в патенте US 3915903.

Полимерный стабилизатор мыльной пены

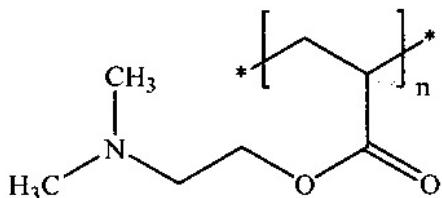
Жидкая очищающая композиция, соответствующая настоящему изобретению, необязательно может содержать полимерный стабилизатор мыльной пены. Эти полимерные стабилизаторы мыльной пены обеспечивают увеличенный объем композиции мыльной пены и длительную стойкость композиции мыльной пены. Композиция предпочтительно содержит от примерно 0,01% до примерно 15%, предпочтительно от примерно 0,05% до примерно 10%, более предпочтительно от примерно 0,1% до примерно 5 мас. % полимерного усилителя/стабилизатора мыльной пены в пересчете на всю композицию.

Эти полимерные стабилизаторы мыльной пены могут быть выбраны из группы,

включающей гомополимеры (N,N-диалкиламино)алкилового сложного эфира и (N,N-диалкиламино)алкилакрилатного сложного эфира. Среднемассовая молекулярная масса полимерного усилителя мыльной пены, определенная с помощью обычной гельпроникающей хроматографии, равна от примерно 1000 до примерно 2000000,

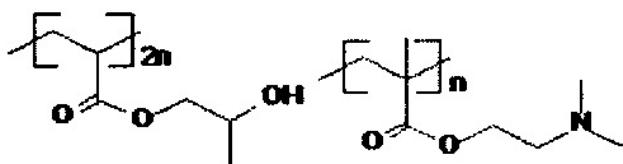
5 предпочтительно от примерно 5000 до примерно 1000000, более предпочтительно от примерно 10000 до примерно 750000, более предпочтительно от примерно 20000 до примерно 500000, еще более предпочтительно от примерно 35000 до примерно 200000. Полимерный стабилизатор мыльной пены необязательно может находиться в форме соли, неорганической или органической соли, например в форме цитрата, сульфата, 10 или нитрата (N,N-диметиламино)алкилакрилатного сложного эфира.

Одним предпочтительным полимерным стабилизатором мыльной пены является (N,N-диметиламино)алкилакрилатный сложный эфир, а именно акрилатный сложный эфир, описывающийся формулой (VII):



(VII)

Другими предпочтительными полимерными усилителями мыльной пены являются сополимеры гидроксипропилакрилат/диметиламиноэтилметакрилат (сополимер НРА/DMAM), описываемые формулами VIII и IX



(VIII)

(IX)

Другим предпочтительным классом полимерных усилителей мыльной пены являются гидрофобно модифицированные полимеры целлюлозы, обладающие среднемассовой молекулярной массой (M_w), равной менее примерно 45000; предпочтительно от примерно 10000 до примерно 40000; более предпочтительно от примерно 13000 до примерно 25000. Гидрофобно модифицированные полимеры целлюлозы включают растворимые в воде производные простых эфиров целлюлозы, такие как неионогенные и

35 катионогенные производные целлюлозы. Предпочтительные производные целлюлозы включают метилцеллюлозу, гидроксипропилметилцеллюлозу, гидроксиэтилметилцеллюлозу и их смеси.

40 2) Моющая композиция для автоматического мытья посуды

Моющая композиция для автоматического мытья посуды предпочтительно содержит полиялкиленмин в количестве, составляющем от примерно 0,0001% до примерно 10 мас. % в пересчете на моющую композицию, более предпочтительно от примерно 0,0005% до примерно 5% и наиболее предпочтительно от примерно 0,001% до примерно 1% и особенно предпочтительно от примерно 0,005% до примерно 0,5 мас. % в пересчете на композицию моющего средства для посудомоечной машины.

Композиция для автоматического мытья посуды, содержащая полимер, соответствующий настоящему изобретению, обеспечивает превосходное отбеливание.

Если не ограничиваться теоретическими соображениями, то можно полагать, что полиалкиленимин образует комплекс с катализатором отбеливания, комплекс обладает такой зарядовой и стерической конфигурацией, что перемещается к загрязненным

поверхностям, и таким образом катализатор отбеливания может обеспечивать удаление

загрязнений на месте, а не в объеме очищающего раствора, как это обычно происходит.

Представляется, что этот механизм особенно эффективен для удаления загрязнений, в особенности для удаления загрязнений от чая и кофе. Отношение молекулярной массы

полиалкилениминовой основной цепи к полной молекулярной массе алcoxилированного

полиалкиленимина и предпочтительно взаимосвязь со степенью кватернизации

полиалкиленимина являются критически важными для образования комплекса

катализатор отбеливания/полиалкиленимин, который избирательно перемещается к

отбеливающимся загрязнениям, повышая эффективность катализатора отбеливания.

Высокая степень кватернизации также способствует стабильности полиалкиленимина в композиции, соответствующей настоящему изобретению, в частности защите

полиалкиленимина от действия окислительных реагентов, таких как отбеливатель,

способствуя стабильности композиции при хранении.

В предпочтительных вариантах осуществления отбеливателем является

кислородсодержащий отбеливатель и отбеливающая система дополнительно включает

активатор отбеливания.

Было установлено, что наилучшие характеристики удаления отбеливающихся загрязнений обеспечиваются, когда катализатором отбеливания является кобальтовый или предпочтительно марганцевый катализатор отбеливания, однако также можно использовать катализаторы отбеливания на основе других обычных металлов переходных, таких как медь, железо, молибден, вольфрам и т.п.

Композиция, соответствующая настоящему изобретению, приводит к превосходному удалению отбеливающихся загрязнений даже если она не содержит фосфата. Особенно хорошие результаты получаются, когда композиция содержит сульфированный полимер.

Отбеливающая система

Отбеливающая система композиции, соответствующей настоящему изобретению, включает отбеливатель и необязательно активатор отбеливания. Синергия катализатора отбеливания и полиалкиленимина, соответствующего настоящему изобретению, позволяет уменьшить содержание отбеливающей системы в моющей композиции без ухудшения и даже с улучшением эффективности удаления отбеливающихся загрязнений.

Отбеливатель

Неорганические и органические отбеливатели являются подходящими для применения в настоящем изобретении. Неорганические отбеливатели включают пергидраты, такие как перборат, перкарбонат, перфосфат, персульфат и персиликат. Неорганические пергидраты являются обычными солями щелочных металлов. Неорганический пергидрат может быть введен в виде кристаллического твердого вещества без дополнительной защиты. Альтернативно, на соль можно нанести покрытие.

Перкарбонаты щелочных металлов, в особенности перкарбонат натрия, являются предпочтительными отбеливателями для использования в настоящем изобретении. Перкарбонат наиболее предпочтительно включать в продукты в форме, содержащей покрытие, что обеспечивает стабильность в продукте.

Пероксимоноперсульфат калия является другим неорганическим пергидратом, применимым в настоящем изобретении.

Типичными органическими отбеливателями являются органические пероксикислоты, предпочтительно дипероксидодекандикарбоновая кислота,

диперокситетрадекандикарбоновая кислота и дипероксигексадекандикарбоновая кислота. Моно- и диперазелаиновая кислота, моно- и дипербрассиловая кислота также являются подходящими для использования в настоящем изобретении. Диацил- и тетраацилпероксины, например дibenзоилпероксид и дилауроилпероксид, являются 5 другими органическими пероксидами, которые можно использовать в контексте настоящего изобретения.

Другие типичные органические отбеливатели включают пероксикислоты, конкретными примерами которых являются алкилпероксикислоты и арилпероксикислоты. Предпочтительными примерами являются (а) пероксибензойная 10 кислота и ее замещенные в цикле производные, такие как алкилпероксибензойные кислоты, а также перокси- α -нафтойная кислота и моноперфталат магния, (б) алифатические или замещенные алифатические пероксикислоты, такие как пероксилауриновая кислота, пероксистеариновая кислота, ϵ -фталимидопероксиапроевая кислота [фталимидопероксигексановая кислота (PAR)], 15 о-карбоксибензамидовероксиапроевая кислота, N-нонениламидоверадипиновая кислота и N-нонениламидоверперсукцинаты, и (с) алифатические и ароматически-алифатические пероксидикарбоновые кислоты, такие как 1,12-дипероксидикарбоновая кислота, 1,9-дипероксиазелаиновая кислота, дипероксисебациновая кислота, дипероксибрассиловая кислота, дипероксифталевая кислота, 2-децилдипероксибутан-20 1,4-дикарбоновая кислота, N,N-терефталоиди(6-аминоперкарпроевая кислота).

Предпочтительно, если содержание отбеливателя в композиции, соответствующей настоящему изобретению, составляет от примерно 1 до примерно 20%, более предпочтительно от примерно 2 до примерно 15%, еще более предпочтительно от примерно 3 до примерно 12% и особенно предпочтительно от примерно 4 до примерно 25 10 мас. % в пересчете на композицию.

Активаторы отбеливания

Активаторами отбеливания обычно являются предшественники органических надкислот, которые усиливают отбеливающее действие во время очистки при температурах, равных 60°C, и более низких. Активаторы отбеливания, подходящие для 30 использования в настоящем изобретении, включают соединения, которые при условиях пергидролиза образуют алифатические пероксокарбоновые кислоты, предпочтительно содержащие от 1 до 12 атомов углерода, более предпочтительно от 2 до 10 атомов углерода, и/или необязательно замещенную пербензойную кислоту. Подходящие вещества содержат O-ацильные и/или N-ацильные группы у ряда заданных атомов 35 углерода и/или необязательно замещенные бензоильные группы. Предпочтение отдается полиацилированным алкилендиаминам, предпочтительно тетраацетилэтилендиамину (TAED), ацилированным производные триазина, предпочтительно 1,5-диацетил-2,4-диоксогексагидро-1,3,5-триазину (DADHT), ацилированным гликоловуролам, предпочтительно тетраацетилгликоловуролу (TAGU), N-ацилимидал, предпочтительно 40 N-наноилсукцинимиду (NOSI), ацилированным фенолсульфонатам, предпочтительно н-наноил- или изонаноилоксибензолсульфонату (н- или изо-NOBS), деканоилоксибензойной кислоте (DOBA), ангидридам карбоновых кислот, предпочтительно фталевому ангидриду, ацилированным многоатомным спиртам, предпочтительно триацетину, диацетату этиленгликоля и 2,5-диацетокси-2,5- 45 дигидрофурану и также триэтилацетилцитрату (TEAC). Активаторы отбеливания, если они включены в композиции, соответствующие настоящему изобретению, содержатся в количестве, составляющем от примерно 0,01 до примерно 10%, предпочтительно от примерно 0,1 до примерно 5% и более предпочтительно от примерно 1 до примерно 4

мас. % в пересчете на всю композицию.

Катализатор отбеливания

Композиция, соответствующая настоящему изобретению, содержит катализатор отбеливания, предпочтительно содержащий металл - катализатор отбеливания. Более 5 предпочтительно, если содержащим металлом катализатором отбеливания является содержащий переходный металл катализатор отбеливания, особенно предпочтительно содержащий марганец или кобальт катализатор отбеливания.

Катализаторы отбеливания, предпочтительные для использования в настоящем изобретении, включают триазациклоонан марганца и родственные комплексы (US-A-10 4246612, US-A-5227084); биспиридиламин Co, Cu, Mn и Fe и родственные комплексы (US-A-5114611); и пентаминацетат кобальта(III) и родственные комплексы (US-A-4810410). Полное описание катализаторов отбеливания, подходящих для использования в настоящем изобретении, приведено в WO 99/06521, от стр. 34, строка 26 до стр. 40, строка 16.

15 Катализаторы, подходящие для использования в настоящем изобретении, включают содержащие кобальт(III) катализаторы, описываемые формулой: $\text{Co}[(\text{NH}_3)_n\text{MmBbTtQqPp}]^{\text{Y}}$

где кобальт находится в состоянии окисления +3; n означает целое число, равное от 0 до 5 (предпочтительно 4 или 5; наиболее предпочтительно 5); M означает

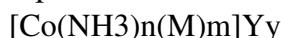
20 монодентатный лиганд; m означает целое число, равное от 0 до 5 (предпочтительно 1 или 2; наиболее предпочтительно 1); B означает бидентатный лиганд; b означает целое число, равное от 0 до 2; T означает тридентатный лиганд; t равно 0 или 1; Q означает тетрадентатный лиганд; q равно 0 или 1; P означает пентадентатный лиганд; p равно 0 или 1; и $n+m+2b+3t+4q+5p=6$; Y означает один или большее количество

25 соответствующим образом выбранных противоанионов, содержащихся в количестве, равном у, где у означает целое число, равное от 1 до 3 (предпочтительно от 2 до 3; наиболее предпочтительно 2, где Y означает анион с зарядом -1), с получением соли с уравновешенным зарядом, предпочтительные Y выбраны из группы, включающей хлорид, нитрат, нитрит, сульфат, цитрат, ацетат, карбонат и их комбинации; и где

30 дополнительно по меньшей мере один из координационных центров, присоединенных к кобальту, лабилен при условиях, использующихся для автоматического мытья посуды, и остальные координационные центры стабилизируют кобальт при условиях, использующихся для автоматического мытья посуды, так что восстановительный потенциал для превращения кобальта (III) в кобальт (II) в щелочной среде равен менее

35 примерно 0,4 В (предпочтительно менее примерно 0,2 В) относительно нормального водородного электрода.

Предпочтительные кобальтовые катализаторы описываются формулой:



в которой n означает целое число, равное от 3 до 5 (предпочтительно 4 или 5; наиболее

40 предпочтительно 5); M означает лабильный координирующийся фрагмент, предпочтительно выбранный из группы, включающей хлор, бром, гидроксигруппу, воду и (если m больше 1) их комбинации; m означает целое число, равное от 1 до 3 (предпочтительно 1 или 2; наиболее предпочтительно 1); m+n=6; и Y соответствующим образом выбранные противоанионы, содержащиеся в количестве, равном у, который 45 означает целое число, равное от 1 до 3 (предпочтительно от 2 до 3; наиболее предпочтительно 2, если Y означает анион с зарядом -1), с получением соли с уравновешенным зарядом.

Наиболее предпочтительный кобальтовый катализатор, применимый в настоящем

изобретении описывается формулой $[Co(NH_3)_5Cl]Y_u$ и предпочтительно $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$.

Подходящие для использования в настоящем изобретении лиганды M, B, T, Q и P являются известными, такие как лиганды, описанные в патенте US 4810410, выданном

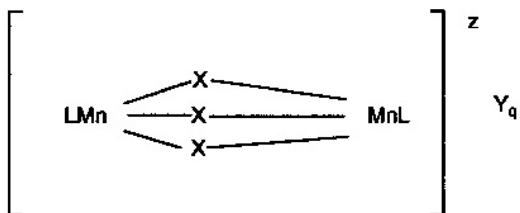
5 Diakun et al., выданном 7 марта 1989 г. Кроме того, примеры M включают пиридин и SCN; примеры B включают этилендиамин, бипиридин, ацетат, фентролин, бииimidазол и трополон; примеры T включают трипиридинил, ацилгидразоны салицилового альдегида и диэтилентриамин; примеры Q включают триэтилентетраамин, $N(CH_2CH_2NH_2)_3$, шиффовы основания (например, $HOCH_2CH_2C=NCH_2CH_2N=CCH_2CH_2OH$); и примеры

10 Р включают полииimidазолы и $HOCH_2CH_2C=NCH_2CH_2NH-CH_2CH_2N=CCH_2CH_2OH$.

Эти кобальтовые катализаторы легко получить по известным методикам, таким как описанные, например, в патенте US 4810410, выданном Diakun et al., выданном 7 марта 1989 г., и в публикации J. Chem. Ed. (1989), 66 (12), 1043-45; The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds, W.L. Jolly (Prentice-Hall; 1970), pp. 461-3.

15 Марганцевые катализаторы отбеливания, являются предпочтительными для использования в композиции, соответствующей настоящему изобретению.

Эти катализаторы в комбинации с полиалкиленимином дают наилучшие результаты при удалении отбеливающихся загрязнений. Особенно предпочтительным катализатором для использования в настоящем изобретении является двухядерный комплекс марганца, 20 описывающийся общей формулой:



в которой Mn означает марганец, который по отдельности может находиться в состоянии окисления III или IV; каждый x означает координирующиеся или мостиковые фрагменты, выбранные из группы, включающей H_2O , O_2^- , O_2 , OH^- , HO_2^- , SH^- , S_2^- , $>SO$, Cl^- , N_3^- , SCN^- , $RCOO^-$, NH_2^- и NR_3 , где R означает H, алкил или арил (необязательно замещенный); L означает лиганд, который является органической молекулой, содержащей целый ряд атомов азота, которая с помощью некоторых или всех своих атомов азота координируется к марганцевым центрам; z означает заряд комплекса и представляет собой целое число, которое может быть положительным или отрицательным; Y означает одновалентный или многовалентный противоион, приводящий к нейтральности, выбор которого зависит от заряда z комплекса; и $q=z/[заряд Y]$.

Предпочтительными комплексами марганца являются такие, в которых x означает CH_3COO^- или O_2^- или их смеси, наиболее предпочтительными являются такие, в которых марганец находится в состоянии окисления IV и x означает O_2^- . Предпочтительными лигандами являются такие, которые координируются через три атома азота к одному из марганцевых центров, предпочтительными являются обладающие макроциклическим характером. Особенно предпочтительными лигандами являются:

- 45 (1) 1,4,7-тритицил-1,4,7-триазациклононан (Me-TACN); и
(2) 1,2,4,7-тетраметил-1,4,7-триазациклононан (Me-Me-TACN).

Тип противоиона Y, обеспечивающего нейтральность заряда, не является критически важным для активности комплекса, и он может быть выбран из группы, включающей,

например, любой из следующих противоионов: хлорид; сульфат; нитрат; метилсульфат; поверхностно-активные анионы, такие как обладающие длинной цепью алкилсульфаты, алкилсульфонаты, алкилбензолсульфонаты, тозилат, трифторметилсульфонат, перхлорат (ClO_4^-), BPh_4^- и PF_6^- , хотя некоторые противоионы являются более предпочтительными, чем другие, с точки зрения характеристик и безопасности продукта.

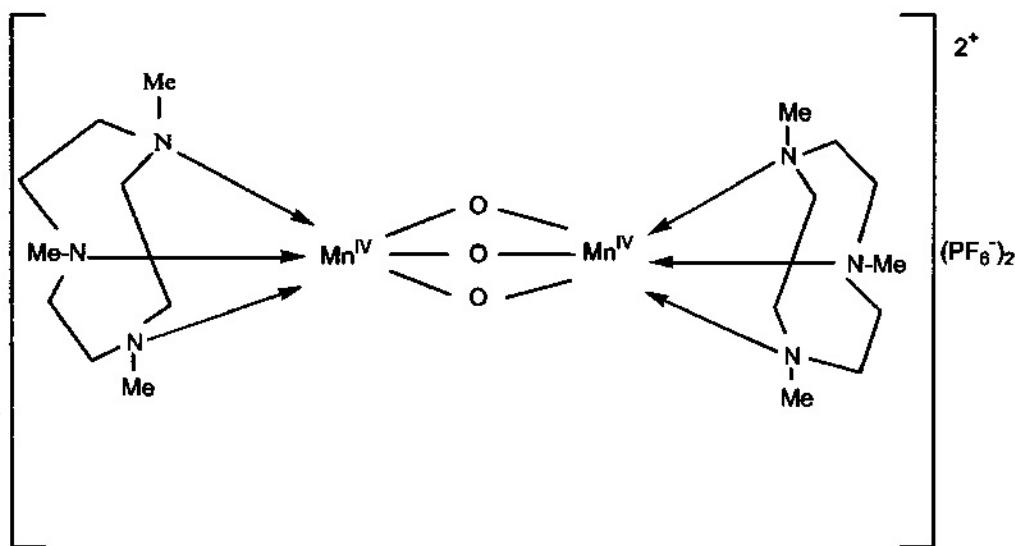
Потому предпочтительными комплексами марганца, применимыми в настоящем изобретении, являются:

- (I) $[(\text{Me-TACN})\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{A}\mu\text{-O})_3\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Me-TACN})]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$
- (II) $[(\text{Me-MeTACN})\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{A}\mu\text{-O})_3\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Me-MeTACN})]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$
- (III) $[(\text{Me-TACN})\text{Mn}^{\text{III}}(\text{A}\mu\text{-O})(\text{A}\mu\text{-OAc})_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{Me-TACN})]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$
- (IV) $[(\text{Me-MeTACN})\text{Mn}^{\text{III}}(\text{A}\mu\text{-O})(\text{A}\mu\text{-OAc})_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{Me-MeTACN})]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$

которые в настоящем изобретении также могут быть представлены в сокращенной форме:

- (I) $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{A}\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$
- (II) $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{A}\mu\text{-O})_3(\text{Me-MeTACN})_2](\text{PF}_6)_2$
- (III) $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{A}\mu\text{-O})(\text{A}\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$
- (IV) $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{A}\mu\text{-O})(\text{A}\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$

Структура I приведена ниже:



в сокращенной форме она имеет вид $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{A}\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$.

Следует отметить, что комплексы марганца также раскрыты ЕР-А-0458397 и ЕР-А-0458398 в качестве чрезвычайно эффективных катализаторов отбеливания и окисления. В последующем описании настоящего изобретения они также будут называться просто "катализатором".

Катализаторы отбеливания, включенные в композиции, соответствующие настоящему изобретению, предпочтительно содержатся в количестве, составляющем от примерно 0,001 до примерно 10%, предпочтительно от примерно 0,05 до примерно 2 мас. % в пересчете на всю композицию.

Моющая композиция в дополнение к алcoxилированному полиалкиленимину и

отбеливающей системе может содержать один или большее количество компонентов, усиливающих действие моющих средств, которые могут быть выбраны из группы, включающей поверхностно-активные вещества, ферменты, осушающие средства, средства ухода за металлом и т.п.

⁵ Примеры синтеза

Количество алкилирующего реагента определяет количество кватернизированных аминогрупп в полимере, т.е. количество кватернизированных фрагментов.

Количество кватернизированных фрагментов можно рассчитать по разности аминных чисел некватернизованного амина и кватернизированного амина.

¹⁰ Аминное число можно определить по методике, описанной в стандарте DIN 16945.

Пример 1: Синтез ПЭИ (полиэтиленимина) 5000+7 ЭО (этilenоксид)/NH, 50% кватернизированного диметилсульфатом

а) ПЭИ 5000+1 ЭО/NH

В автоклаве объемом 3,5 л 2568,0 г полиэтиленимина 5000 (средняя молекулярная

¹⁵ масса M_w равна 5000, 50% водный раствор) нагревали при 80°C и трижды продували азотом при давлении, равном до 5 бар. После повышения температуры до 110°C порциями добавляли 1314,2 г этиленоксида до установления давления, равного 7 бар. Для завершения реакции смеси давали взаимодействовать в течение 2 ч при 110°C.

Реакционную смесь продували азотом и летучие соединения удаляли в вакууме при ²⁰ 70°C. Температуру повышали до 90-110°C и смесь обезвоживали в течение 2 ч в вакууме.

Получали 2580,0 г полиэтиленимина 5000, содержащего 1 моль этиленоксида в пересчете на 1 моль NH, в виде темно-коричневого вязкого масла (аминное число: 512 мг KOH/г).

б) ПЭИ 5000+7 ЭО/NH

²⁵ В автоклаве объемом 5 л 997,6 г продукта, полученного в примере 1 а), и 29,9 г 50 мас. % водного раствора гидроксида калия нагревали при 80°C и трижды продували азотом. Смесь обезвоживали при 120°C и в вакууме при давлении, равном 10 мбар, в течение 2 ч. После прекращения действия вакуума путем подачи азота температуру повышали до 140°C и порциями добавляли 3027,2 г этиленоксида до установления давления, равного 7 бар. Для завершения реакции смеси давали взаимодействовать в течение 2 ч при 120°C. Реакционную смесь продували азотом и летучие соединения удаляли в вакууме при 70°C.

Получали 4040,0 г полиэтиленимина 5000, содержащего 7 моль этиленоксида в пересчете на 1 моль NH, в виде коричневой вязкой жидкости (аминное число: 137,4 мг KOH/г; pH 10 мас. % водного раствора: 11,7; вязкость (70°C): 325 мПа·с).

с) ПЭИ 5000+7 ЭО/NH, на 50% кватернизованный с диметилсульфатом

В сосуде емкостью 2 л для проведения реакции 1500,0 г продукта, полученного в примере 1 б), нагревали при 70-75°C при постоянном потоке азота. 232,0 г

Диметилсульфата добавляли в течение 2 ч. Реакционную смесь перемешивали в течение ⁴⁰ еще 2 ч при 75°C.

Получали 1720,0 г светло-коричневого твердого вещества (аминное число: 63,3 мг KOH/г; pH 10 мас. % водного раствора: 7,8; Вязкость (70°C): 838 мПа·с).

Пример 2: Синтез ПЭИ 600+10 ЭО/NH, на 75% кватернизированного диметилсульфатом

а) ПЭИ 600+1 ЭО/NH

⁴⁵ В автоклаве объемом 3,5 л 1328,5 г полиэтиленимина 600 (средняя молекулярная масса M_w равна 600) и 66,4 г воды нагревали при 80°C и трижды продували азотом при давлении, равном до 5 бар. После повышения температуры до 120°C порциями добавляли 1359,4 г этиленоксида до установления давления, равного 7 бар. Для

завершения реакции смеси давали взаимодействовать в течение 2 ч при 120°C. Реакционную смесь продували азотом и летучие соединения удаляли в вакууме при 70°C. Температуру повышали до 90-110°C и смесь обезвоживали в течение 2 ч в вакууме.

Получали 2688,0 г полиэтиленимина 600, содержащего 1 моль этиленоксида в

5 пересчете на 1 моль NH, в виде желтого вязкого масла (аминное число: 549 мг KOH/g; pH 1 мас. % водного раствора: 11,06).

b) ПЭИ 600+10 ЭО/NH

В автоклаве объемом 5 л 704,5 г продукта, полученного в примере 1 а), и 21,1 г 50 мас. % водного раствора гидроксида калия нагревали при 80°C и трижды продували 10 азотом. Смесь обезвоживали при 120°C и в вакууме при давлении, равном 10 мбар, в течение 2 ч. После прекращения действия вакуума путем подачи азота температуру повышали до 145°C и порциями добавляли 3206,7 г этиленоксида до установления давления, равного 7 бар. Для завершения реакции смеси давали взаимодействовать в течение 2 ч при 120°C. Реакционную смесь продували азотом и летучие соединения 15 удаляли в вакууме при 70°C.

Получали 3968,0 г полиэтиленимина 600, содержащего 10 моль этиленоксида в пересчете на 1 моль связи NH в виде желто-коричневой вязкой жидкости (аминное число: 101,5 мг KOH/g; pH 10 мас. % водного раствора: 11,6).

c) ПЭИ 600+10 ЭО/NH, на 75% кватернизированный с диметилсульфатом

20 В сосуде емкостью 0,5 л для проведения реакции 120,0 г продукта, полученного в примере 1 б), нагревали при 70-75°C при постоянном потоке азота. 20,5 г диметилсульфата добавляли в течение 15 мин. Реакционную смесь перемешивали в течение еще 2 ч при 75°C. Для регулирования pH добавляли 1,0 г NaOH (50% в воде).

Получали 110,0 г светло-коричневого твердого вещества (аминное число: 23,5 мг KOH/g; pH 10 мас. % водного раствора: 9,3).

Пример 3: Синтез ПЭИ 600+7 ЭО/NH, на 75% кватернизированного диметилсульфатом
a) ПЭИ 600+7 ЭО/NH

В автоклаве объемом 2 л 261,0 г продукта, полученного в примере 1 а), и 7,8 г 50 мас. % водного раствора гидроксида калия нагревали при 80°C и трижды продували 30 азотом. Смесь обезвоживали при 120°C и в вакууме при давлении, равном 10 мбар, в течение 2 ч. После прекращения действия вакуума путем подачи азота температуру повышали до 145°C и порциями добавляли 792,0 г этиленоксида до установления давления, равного 7 бар. Для завершения реакции смеси давали взаимодействовать в течение 2 ч при 120°C. Реакционную смесь продували азотом и летучие соединения 35 удаляли в вакууме при 70°C.

Получали 1056,0 г полиэтиленимина 600, содержащего 7 моль этиленоксида в пересчете на 1 моль связи NH, в виде желто-коричневой вязкой жидкости (аминное число: 147,8 мг KOH/g; pH 10 мас. % водного раствора: 11,6).

b) ПЭИ 600+7 ЭО/NH, на 75% кватернизированный с диметилсульфатом

40 В сосуде емкостью 0,5 л для проведения реакции 250,0 г продукта, полученного в примере 2 а), нагревали при 70-75°C при постоянном потоке азота. 58,4 г диметилсульфата добавляли в течение 15 мин. Реакционную смесь перемешивали в течение еще 2 ч при 75°C.

Получали 299,0 г светло-коричневого твердого вещества (аминное число: 35,84 мг KOH/g; pH 10 мас. % водного раствора: 6,0; Йодный цветовой индекс (10% в воде): 4,0).

Примеры применения

1) Исследование блеска

Способ применения

В способе, соответствующем объекту настоящего изобретения, загрязненную посуду вводят во взаимодействие с эффективным количеством, обычно от примерно 0,5 мл до примерно 20 мл (на 25 экземпляров обрабатываемой посуды), предпочтительно от примерно 3 мл до примерно 10 мл жидкой моющей композиции, соответствующей настоящему изобретению, разбавленной в воде. Фактические количество использующейся жидкой моющей композиции зависит от решения пользователя и обычно зависит от таких факторов, как конкретный состав композиции, включая концентрацию активных ингредиентов в композиции, количество очищаемой загрязненной посуды, степень загрязнения посуды и т.п. Состав конкретного продукта, в свою очередь, зависит от ряда факторов, таких как рынок, на котором продается композиция (т.е. США, Европа, Япония и т.п.). Подходящие примеры приведены ниже в таблице 1.

Обычно от примерно 0,01 мл до примерно 150 мл, предпочтительно от примерно 3 мл до примерно 40 мл жидкой моющей композиции, соответствующей настоящему изобретению, объединяют с равным от примерно 2000 мл до примерно 20000 мл, чаще от примерно 5000 мл до примерно 15000 мл воды в раковине, обладающей объемом, находящимся в диапазоне от примерно 1000 мл до примерно 20000 мл, чаще от примерно 5000 мл до примерно 15000 мл. Загрязненную посуду погружают в раковину, содержащую разбавленную композицию, затем при взаимодействии загрязненной поверхности посуды ткань, губка или аналогичное изделие очищает ее. Ткань, губку или аналогичное изделие можно погрузить в смесь моющей композиции и воды до соприкосновения с поверхностью посуды, и обычно они взаимодействуют с поверхностью посуды в течение периода времени, находящегося в диапазоне от примерно 1 до примерно 10 с, хотя фактические времена может меняться в каждом случае применения и в зависимости от пользователя. Соприкосновение ткани губки или аналогичного изделия с поверхностью посуды предпочтительно сопровождать одновременным протиранием поверхности посуды.

Другая использующаяся методика включает погружение загрязненной посуды в водяную баню или выдерживание под струей воды без какого-либо жидкого моющего средства для мытья посуды. Устройство для впитывания жидкого моющего средства для мытья посуды, такое как губку, помещают непосредственно в отдельное количество неразбавленной жидкой композиции для мытья посуды на период времени, обычно находящийся в диапазоне от примерно 1 до примерно 5 с. Затем впитывающее устройство и, следовательно, неразбавленную жидкую композицию для мытья посуды по отдельности соприкасаются с поверхностью каждой загрязненной посуды для удаления указанных загрязнений. Впитывающее устройство обычно соприкасается с каждой поверхностью посуды в течение периода времени, находящегося в диапазоне от примерно 1 до примерно 10 с, хотя фактические времена взаимодействия зависят от таких факторов, как степень загрязнения посуды. Соприкосновение впитывающего устройства с поверхностью посуды предпочтительно сопровождать одновременным протиранием.

МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Определение молекулярной массы

Молекулярную массу определяют как среднемассовую молекулярную массу (M_w) с помощью гельпроникающей хроматографии (ГПХ) с использованием последовательной конфигурации колонок для ГПХ НЕМА Bio linear, 40·8 мм 10 мкм, НЕМА Bio 100, 300·8 мм, 10 мкм, НЕМА Bio 1000, 300·8 мм, 10 мкм и НЕМА Bio 10000, 300·8 мм, 10 мкм, (obtained from PSS Polymer Standards Service GmbH, Mainz, Germany). Элюентом является

1,5% водный раствор муравьиной кислоты, скорость потока равна 1 мл/мин, инжектируемый объем равен 20 мкл, концентрация образца равна 1%. В методике проводят калибровку по стандарту пуллулана (MW 342 - 1660000 г/моль, полученный у фирмы PSS Polymer Standards Service GmbH, Mainz, Germany).

5 Методика исследования блеска

Исследуемую композицию разбавляют водопроводной водой (жесткость воды: 15 гран/галлон, температура: 40°C) для приготовления 10% раствора исходной композиции. Этот раствор губкой наносят на 3 стакана для питья, которые затем ополаскивают в течение 10 с под струей воды (жесткость воды: 15 гран/галлон (гранов на галлон);

10 температура: 40°C). После ополаскивания стаканы держат в вертикальном положении и дают им сохнуть при температуре окружающей среды (20°C). После сушки стаканы осматривают два эксперта и оценивают блеск по шкале от 0 до 6 (0=полное отсутствие полосок; 6=очень выраженные полоски). Хорошим считается блеск, соответствующий значению шкалы, меньшему чем 2.

15 Методика определения вязкости

Вязкость композиции, соответствующей настоящему изобретению, измеряют с помощью вискозиметра Брукфилда модель # LVDVII+ при 20°C. Для этих измерений используют шпиндель S31 и скорость, подходящую для исследования продуктов разной вязкости; например 12 об/мин для исследования продуктов, обладающих вязкостью, равной более 1000 сП; 30 об/мин для исследования продуктов, обладающих вязкостью, равной 500 сП-1000 сП; 60 об/мин для исследования продуктов, обладающих вязкостью, равной менее 500 сП.

ПРИМЕРЫ

Примеры ручного мытья посуды

25 В таблице 1 представлена известная жидккая очищающая композиция, которую приготовили. Композицию готовили, чтобы продемонстрировать превосходный блеск, обеспечивающийся при ручном мытье посуды путем добавления конкретных полиэтилениминовых структур, указанных в таблице 2.

30

35

40

45

Таблица 1: Очищающие композиции до прибавления алкооксилированного полиэтиленимина

Примеры	(% мас./мас.)
Алкилэтоксисульфат AE _x S*	16
Аминоксид	5,0
C ₉ -C ₁₁ -ЭО ₈	5
Ethylan 1008®	-
Lutensol® TO 7	-
GLDA ¹	0,7
DTPMP ²	-
Цитрат натрия	-
Растворитель	1,3
Полипропиленгликоль (M _n =2000)	0,5
Хлорид натрия	0,8
Вода	до 100%

* Количество атомов углерода в алкильной цепи равно от 12 до 13; и x равно от 0,5 до 2.

Ethylan 1008® является неионогенным поверхностно-активным веществом на основе синтетического первичного спирта, продающийся фирмой AkzoNobel.

Lutensol® TO 7 является неионогенным поверхностно-активным веществом, полученным из насыщенного изо-C₁₃-спирта.

Растворителем является этанол.

Аминоксид означает кокодиметиламиноксид.

1. Глутамин-N,N-диуксусная кислота
2. Диэтилентриаминпентаметилfosфорная кислота

** В примерах могут использоваться другие необязательные ингредиенты, такие как красители, замутнители, отдушки, консерванты, гидротропы, технологические добавки, соли, стабилизаторы и т.п.

В таблице 2 представлена группа приготовленных композиций, после использования которых исследовали блеск. Основным составом для всех композиций являлся состав I, указанный выше в таблице 1. За исключением контрольного образца (2A), каждая из композиций содержала 0,1% этоксилированного полиэтиленимина, обладающего характеристиками, указанными в таблице. Исследование блеска проводили по описанной выше методике. Все композиции обеспечивали хорошую очистку. Композиции 2A-2G не обеспечивали хороший блеск. Композиции 2H, 2I и 2J обеспечивали очень хороший блеск.

Таблица 2: Улучшение блеска при добавлении некоторых модифицированных полиэтилениминов в очищающую композицию

	2A (контроль)	2B	2C	2D	2E	2F	2G	2H	2I	2J
Содержание состава I, %	100%	99,9 %	99,9 %	99,9 %	99,9 %	99,9 %	99,9 %	99,9 %	99,9 %	99,9 %
Содержание ПЭИ, %	0%	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %
Характеристики ПЭИ										
MW основной	-	600	600	600	600	600	600	600	600	500
цепи ПЭИ										0
Замещение с помощью ЭО*	-	7	20	10	10	10	10	7	20	7
Замещение с помощью ПО**	-	0	0	16	16	16	16	0	0	0
Кватернизация, %	-	12%	8%	24%	48%	73%	90%	76%	100 %	50%
Результаты										
Показатель блеска	2,7	3,0	2,5	3,0	2,25	2,5	2,2	1,0	1,0	1,0

*Количество молей этиленоксида в пересчете на 1 моль NH

**Количество молей пропиленоксида в пересчете на 1 моль NH

2) Исследование усиления отбеливания

Аббревиатуры, использованные в примере

В примере аббревиатуры компонентов обладают следующими значениями:

Перкарбонат	:	Перкарбонат
		натрия
		номинальной
		формулы
		$2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$
5 ТАЕД	:	Тетраацетилэти
		лендиамин
10 Кобальтовый	:	Нитрат
		пентааминацета
		токобалльта (III)
15		

20

25

30

35

40

45

5 MnTACN : 1,4,7- trimetil-
 1,4,7-
 триазациклона
 H

10 Карбонат натрия : Безводный
 карбонат натрия

15 Acusol 588 : Сульфированный полимер,
 поставляющийся фирмой Rohm & Haas

20 НИ : Неионогенное
 поверхностно-активное
 вещество

25 BTA : Бензотриазол

30 HEDP : 1-
 Гидроксиэтилид
 ен-1,1-
 дифосфоновая
 кислота

35 MGDA : Метилглициндиуксусная кислота

DPG : Дипропиленгликоль

В приведенных ниже примерах количества указаны в граммах.

40 Примеры

Композиции, описанные ниже (значения указаны в граммах), помещали в состоящие из двух отделений растворимые в воде пакеты, включающие первое отделение, содержащее твердую композицию (в порошкообразной форме), и отделение для жидкости, содержащее жидкую композицию. Использовали растворимую в воде пленку Monosol M8630, поставляющуюся фирмой Monosol.

Порошок	A	B	C	D
Перкарбонат	1,41	1,41	1,41	1,41
TAED	0,32	0,32	0,32	0,32
Кобальтовый катализатор	0,0013	0,0013	-	-
Mn TACN	-	-	0,0013	0,0013
Карбонат натрия	7,17	7,17	7,17	7,17
Сульфат натрия	2,5	2,5	2,5	2,5
Амилаза	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013
Протеаза	0,013	0,013	0,013	0,013
Acusol 588	1,20	1,20	1,20	1,20
НИ поверхностно-активное вещество	0,10	0,10	0,10	0,10
BTA	0,0080	0,0080	0,0080	0,0080
HEDP	0,10	0,10	0,10	0,10
MGDA	2,20	2,20	2,20	2,20
Жидкая композиция				
НИ поверхностно-активное вещество	1,17	1,17	1,17	1,17
DPG	0,44	0,44	0,44	0,44
Аминоксид	0,05	0,05	0,05	0,05
Глицерин	0,08	0,08	0,08	0,08
ПЭИ 600 ЭО 7 PO1 90% Quat	-	0,25	-	0,25

Приведенные в качестве примера композиции использовали для мытья загрязненных чашек в автоматической посудомоечной машине Miele G1022SC с помощью программы, настроенной на 50°C (Cold Fill). Использовали жесткую воду (20-21 гран/галлон). Чашки мыли в присутствии 50 г грязи, описанной ниже. Грязь помещали на дно посудомоечной машины при основном мытье. Моющее средство вводили при

основном мытье после открывания дозирующей коробки.

Чашки оценивали по шкале 1-10, в которой 1=сильно загрязненная чашка; 10=совершенно чистая чашка. Как можно видеть из приведенной ниже таблицы, удаление загрязнений, обеспечивающееся композицией, содержащей полиэтиленимин,
5 соответствующий настоящему изобретению, намного лучше, чем обеспечивающееся композиций, не содержащей полиэтиленимин.

Готовили грязь следующего состава:

Ингредиенты

10	Растительное масло	1580 г +/-1 г
	Растительное масло (в отдельном контейнере)	315 г +/-1 г
15	Маргарин	315 г +/-1 г
	Лярд	315 г +/-1 г
	Яйца	790 г +/-1 г
	Сметана	470 г +/-1 г
20	Молоко	315 г +/-1 г
	Картофельные очистки	110 г +/-1 г
	Гранулы соуса	85 г +/-1 г
	Кукурузная мука	30 г +/-1 г
25	Порошкообразный сыр	30 г +/-1 г

30	Бензойная кислота	15 г +/-1 г
	Томатный кетчуп	315 г +/-1 г
	Английская горчица	315 г +/-1 г
	Всего	5000 г

Приготовление грязи

1. Яйца и более значительную часть растительного масла смешивают и перемешивают в блендере.
- 35 2. При энергичном перемешивании добавляют горчицу и кетчуп.
3. Вместе расплавляют лярд, небольшую порцию масла и маргарин и затем дают им охладиться примерно до 40°C и после этого добавляют к смеси и тщательно перемешивают.
4. При перемешивании добавляют сметану и молоко.
- 40 5. Массу растирают в порошок пестиком в ступке. Добавляют порошкообразные твердые ингредиенты и все перемешивают до образования однородной пасты.

Композиция	A	B	C	D
Показатель	3,8	7,3	7,3	10

Дополнительные примеры, соответствующие настоящему изобретению, приведены ниже.

Порошок	E	F	G	H
Перкарбонат	1,41	1,41	1,41	1,41
TAED	0,32	0,32	0,32	0,32
Кобальтовый катализатор	0,0013	0,0013	-	-
Mn TACN	-	-	0,0013	0,0013

10

15

20

25

30

35

40

45

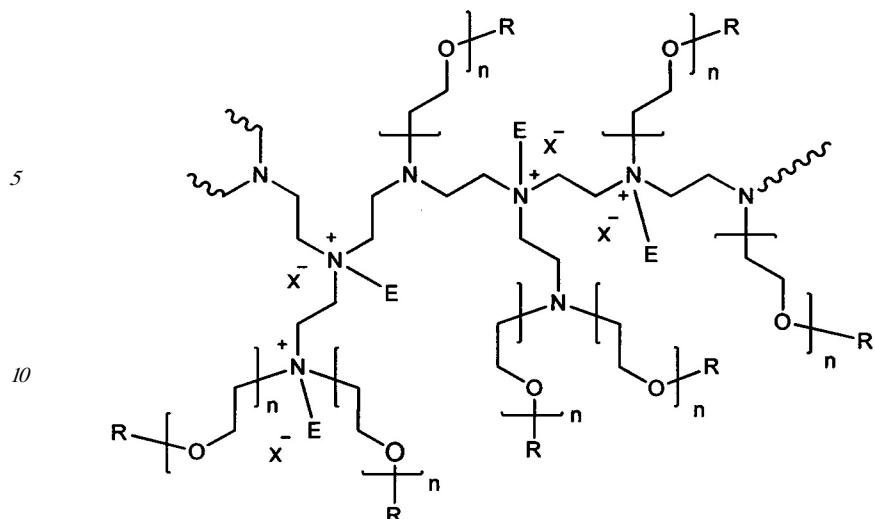
	Карбонат натрия	7,17	7,17	7,17	7,17
5	Сульфат натрия	2,5	2,5	2,5	2,5
10	Амилаза	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013
15	Протеаза	0,013	0,013	0,013	0,013
20	Acusol 588	1,20	1,20	1,20	1,20
25	НИ поверхностно- активное вещество	0,10	0,10	0,10	0,10
30	BTA	0,0080	0,0080	0,0080	0,0080
35	HEDP	0,10	0,10	0,10	0,10
40	MGDA	2,20	2,20	2,20	2,20
	ПЭИ 600 ЭО 7 PO1 90% Quat			0,25	
	ПЭИ 600 ЭО 7 (без ПО) 75% Quat	0,25			
	Жидкая композиция				
	НИ поверхностно- активное вещество	1,17	1,17	1,17	1,17
	DPG	0,44	0,44	0,44	0,44
	Аминоксид	0,05	0,05	0,05	0,05
	Глицерин	0,08	0,08	0,08	0,08
	ПЭИ 600 ЭО 7 (без ПО) 75% Quat		0,25		0,25

Композиции Е-Н также обеспечивают превосходное удаление загрязнений.

45

(57) Формула изобретения

1. Этоксилированный полиэтиленимин, обладающий общей структурной формулой (I):



в которой n имеет значение, которое находится в диапазоне от 1 до 40, R выбран из 15 группы, включающей водород, C_1 - C_4 -алкил и их смеси, E означает C_1 - C_{12} -алкильную группу, X^- означает подходящий растворимый в воде противоион и степень 20 кватернизации атомов азота, присутствующих в полиэтилениминовой основной цепи, находится в диапазоне от 50% до 100%, где полиэтилениминовая основная цепь имеет среднемассовую молекулярную массу, равную примерно от 400 до примерно 10000 г/моль.

2. Этоксилированный полиэтиленимин по п. 1, где степень кватернизации атомов азота, присутствующих в полиэтилениминовой основной цепи, находится в диапазоне от 60% до примерно 95%.
- 25 3. Этоксилированный полиэтиленимин по п. 1, где степень кватернизации атомов азота, присутствующих в полиэтилениминовой основной цепи, находится в диапазоне от 70% до 90%.
4. Применение растворимого в воде этоксилированного полиэтиленамина по любому из пп. 1-3 для придания блеска в средствах для мойки автомобилей.

30

35

40

45