

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2950-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLUVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **01. 03. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **22.03.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/408679**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13. 05. 98**
(Věstník č. 5/98)

(86) PCT číslo: **PCT/EP96/00917**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 96/29388**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 11 D 17/00
C 11 D 3/37
C 11 D 3/20
C 11 D 3/22

(71) Přihlášovatel:

UNILEVER N. V., Rotterdam, NL;

(72) Původce:

Massaro Michael, Congers, NY, US;

Farrell Terrence, Guttenberg, NJ, US;

Rattinger Gail Beth, Teaneck, NY, US;

Petko Michael, Mount Vernon, NY, US;

(74) Zástupce:

Korejzová Zdeňka JUDr., Břehová 1, Praha
1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Čisticí prostředek

(57) Anotace:

Řešení se týká kostek syntetických čisticích prostředků obsahujících 10 až 60 % hmotnostních syntetického detergentního povrchově aktivního prostředku; 10 až 60 % ve vodě rozpustného strukturovadla s teplotou tání mezi 40 až 100°C a 5 až 50 % hmotnostních ve vodě nerozpustného strukturovadla s teplotou tání mezi 40 až 100°C. Bylo zjištěno, že přídavek ve vodě rozpustných škrobů poskytuje výhody při zpracování a používání prostředku.

CZ 2950-97 A3

Čisticí prostředek

Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká syntetických čisticích prostředků ve formě kostek (synthetic detergent bar compositions). Zvláště se
5 vynález týká prostředků ve formě kostek obsahujících určité ve vodě rozpustné škroby, které se neočekávaně ukázaly jako zlepšující vlastnosti kostek (tj. povrchy, které nejsou při máčení za podmínek použití drsné).

10 Dosavadní stav techniky

Kostky na mytí je možno třídit do tří kategorií: (1) mýdlové kostky; (2) směsné aktivní kostky obsahující významný podíl mýdla; a (3) syntetické mycí kostky obsahující pouze malý podíl mýdla nebo vůbec žádné.

15 Obvyklé mýdlové kostky obsahují velký podíl, typicky 60 až 80 % hmotnostních, mýdla mastné kyseliny. Mýdla mastných kyselin jsou volena tak, aby se dosáhlo rovnováhy rozpustných a nerozpustných mýdel, která poskytuje požadované funkční vlastnosti co se týče vytváření pěny a struktury kostky. Běžné mýdlové kostky se
20 vyrábějí s použitím mletí, zpracování a lisování polotuhé hmoty mýdla a dalších složek.

Jsou známy kostky, které obsahují směs mýdla a syntetického detergentu, kde množství mýdla může být menší než množství syntetického detergentu, ale přesto stále ještě výrazně přispívá ke
25 složení kostky. V těchto kostkách podobně jako v běžných mýdlových kostkách přispívá obsah mýdla a zvláště nerozpustného mýdla ke strukturním a fyzikálním vlastnostem kostky.

Třetí kategorií jsou syntetické čisticí kostky, známé často pod názvem „Syndet“, ve kterých není přítomno žádné mýdlo nebo pouze jeho malé množství a aktivní detergent je většinou nebo zcela syntetický nemýdlový detergent. Obecně takové kostky obsahují
5 podstatný podíl materiálu, který není detergent, ale který kostce dává strukturu. Taková „strukurovadla“ jsou normálně ve vodě nerozpustná a zahrnují takové materiály, jako je škrob a kaolin. Kostky také často obsahují plastifikátor: známé plastifikátory jsou kyselina stearová a cetylalkohol. Známými povrchově aktivními látkami pro kostky
10 syndet jsou primární alkylsulfáty, alkylethersulfáty, betainy, sarkosináty, sulfosukcináty a isethionáty.

Tyto kostky syndet, které neobsahují mýdlo nebo obsahují pouze jeho malý podíl, se tradičně vyrábějí energickým zpracováním fyzikální směsi strukurovadla (například škrobu), plastifikátoru
15 (například kyseliny stearové) a povrchově aktivní látky (například acylisethionátu), tj. jak rozpustných tak i nerozpustných složek, v mixéru s vysokými střížnými silami až do okamžiku, kdy již není produkt hrubý. Směs se pak formuje do kostek „syndet“.

Známý způsob má několik nevýhod v tom, že krok fyzikálního
20 mísení se provádí po dávkách a vyžaduje energický mixér.

V mezinárodní patentové přihlášce No. 94/21778 byl vyloučen krok energického zpracování s použitím specifické kombinace složek:

- (a) 10 až 60 % hmotnostních syntetické nemýdelné povrchově aktivní látky (například isethionát nebo SLES);
- 25 (b) 10 až 60 % hmotnostních ve vodě rozpustného strukurovadla s teplotou tání v rozmezí 4 až 100 °C (například polyethylenglykol);
- (c) 5 až 50 % hmotnostních ve vodě nerozpustného strukurovadla s teplotou tání 40 až 100 °C;
- 30 (d) 0 až 20 % hmotnostních vody.

Podle tohoto pramenu je možno také použít ve vodě nerozpustného strukturovadla (složka (c)) s teplotou tání vyšší než 100 °C (tj. pro zpevnění kostky a snížení mazlavosti), které však by nemělo tvořit, pokud je vůbec použito, více než 20 % hmotnostních prostředku. Škroby jsou jedním z materiálů zmíněných pro možné použití a uvádí se, že jsou výhodné například obilné škroby.

Přihlašovatelé neočekávaně zjistili, že jsou nutné nejen tyto škrobové materiály (tj. pro zvýšení viskozity při mísení a zvýšení tvrdosti vytlačené tyče), ale také to, že nejsou všechny škroby rovnocenné. Přihlašovatelé tedy zjistili, že škrobem nesmí být „částečně rozpustný“ materiál jako je obilný škrob nebo bramborový škrob, ale musí jít o „pravý“ ve vodě rozpustný materiál, jako je například maltodextrin, aby bylo možno získat požadované vlastnosti (například hladký a nedrsný povrch).

Pod pojmem „pravá“ rozpustnost ve vodě se míní, že by se škrob měl při pokojové teplotě rozpouštět na čirý nebo zakalený/čirý roztok při koncentraci škrobu ve vodě 10 % hmotnostních nebo vyšší (narozdíl od jiných škrobů jako je obilný nebo bramborový škrob, které při pokojové teplotě bobtnají, ale nerozpustí se).

US patent No. 2,987,484 (Lundberg) popisuje kostku vyrobenou tvarováním v uzavřené formě, která obsahuje:

- (1) přibližně 35 % až 70 % za normálních podmínek pevné ve vodě rozpustné aniontové syntetické povrchově aktivní látky; a
- (2) přibližně 22 % až 50 % za normálních podmínek pevného tukového nosného základu s teplotou tání mezi 48,9 a 104,4 °C, zvoleného ze skupiny vyšších mastných kyselin (např. stearové) a ethylenglykolu.

V Lundbergově patentu se vůbec nepoužívá jako ve vodě rozpustného strukturovadla polyethylenglykolu (PEG) (pouze ethylen- nebo diethylenglykolu). Ačkoliv se jich používá jako aditiv (aditiva se

používají až do množství 10 % hmotnostních podle sloupce 12 řádky 72 a buď 5 % nebo 9,3 % hmotnostních podle příkladu), nejsou normálně používána v množství 10 až 60 % hmotnostních, jako v předkládaném vynálezu.

- 5 Lundberg se nezabývá problémem energického mísení (protože se jedná o tváření v uzavřené formě) a jednoduše neuvádí výhodnost použití ve vodě rozpustných strukturovadel (například PEG) podle vynálezu v požadovaných množstvích. Navíc Lundberg zcela jistě nepopisuje nebo nenavrhuje, že je nutno použít konkrétních typů
10 škrobů nebo že některé škroby jsou lepší než jiné.

- US patent No. 5,225,097 (Kacher a další) popisuje chladivé tyčinky s pH kůže, obsahující (1) 10 až 50 % volných mastných kyselin; (2) 15 až 60 % aniontové a/nebo neiontové látky napomáhající udržovat pevnost tyčinky, která může obsahovat PEG; a (3) 15 až
15 40 % vody; přičemž pH je přibližně 4,8 až 6,0.

Kostky podle předkládaného vynálezu nemohou obsahovat toto množství vody, protože by se kostky staly jednoduše příliš měkkými pro zpracování. Kostky podle vynálezu nemohou obsahovat více než 14 %, s výhodou více než 10 % hmotnostních vody.

- 20 Uvedený pramen také jasně nehodnotí potřebu přísadku škrobu, ani že některé škroby jsou lepší než jiné (tj., škroby musí být „skutečně“ ve vodě rozpustné). Jedinečná kombinace složek podle vynálezu poskytla kostku, která je pevné struktury a má hladký a nedrsný povrch bez nadbytečné mazlavosti.

25

Podstata vynálezu

Předkládaný vynález poskytuje čisticí prostředek, který je, nebo který může být tvarován do kostky syntetického čisticího prostředku, který obsahuje:

- (a) 10 až 60 % hmotnostních syntetického nemýdelného detergentu;
- (b) 10 až 60 % hmotnostních ve vodě rozpustného strukturovadla, které není ani mýdlem ani nemýdelným detergentem a které má teplotu tání v rozmezí 40 až 100 °C;
- (c) 5 až 50 % hmotnostních ve vodě nerozpustného strukturovadla, které není ani mýdlem ani nemýdelným detergentem a které má teplotu tání v rozmezí 40 až 100 °C;
- (d) 1 až 25 % hmotnostních ve vodě rozpustného škrobu;
- (e) 1 až 14 % hmotnostních vody;
- kde alespoň 10 % uvedeného ve vodě rozpustného škrobu se rozpustí ve vodě za vytvoření čirého nebo průsvitného roztoku.

Rozpustnost ve vodě je definována jako rozpuštění do v podstatě čirého roztoku (kromě malých množství nerozpustného zbytku, který může propůjčit jinak čírému roztoku průsvitný zákal) v množství alespoň 10 % hmotnostních škrobu ve vodě (to znamená měl by být rozpustný alespoň jeden díl v 10 dílech).

Vhodnými syntetickými detergenty (a) jsou: alkylethersulfáty; alkylethoxyláty; alkylethoxykarboxyláty; alkylglycerylersulfonáty; alfa-olefinsulfonáty; acyltauridy; methylacyltauráty; N-acylglutamáty; acylisethionáty; aniontové acylsarkosináty; alkylfosfáty; methylestery glukózy; kondenzáty proteinů; ethoxylované alkylsulfáty; alkylpolyglukosidy; alkylaminoxidy; betainy; sultainy; alkylsulfosukcináty, dialkylsulfosukcináty, acyllaktyláty a jejich směsi.

Výše uvedené detergenty jsou s výhodou sloučeniny založené na C_8 - C_{24} , výhodněji C_{10} - C_{15} alkylových a acylových skupinách.

Pro mnoho provedení vynálezu může množství syntetického detergentu (a) s výhodou ležet v rozmezí od 10 do 40 % hmotnostních, výhodněji 10 až 35 % hmotnostních.

Ve vodě rozpustné strukturovadlo (b) se má tavit v rozmezí teplot od 40 do 100 °C, takže může být roztaveno pro vytvoření prostředku ve formě kostky, ale při teplotách použití kostky bude v pevném stavu. S výhodou má teplotu tání alespoň 50 °C až 90 °C.

5 Materiály, které jsou chápány jako ve vodě rozpustné strukturovadlo (b) jsou polyalkylenoxidy se střední až vysokou molekulovou hmotností s vhodnou teplotou tání a zvláště polyethylenglykoly nebo jejich směsi.

Polyethylenglykoly (PEG), které se používají, mohou mít
10 molekulovou hmotnost v rozmezí 1500 až 10 000. V některých provedeních vynálezu je však výhodné použít poměrně malé množství polyethylenglykolu s molekulovou hmotností v rozmezí od 50 000 do 500 000, zvláště s molekulovou hmotností kolem 100 000. Bylo zjištěno, že tyto polyethylenglykoly zlepšují rychlost opotřebení
15 kostek. Předpokládá se, že je to způsobeno jejich dlouhými polymerními řetězci, které zůstávají vzájemně zapleteny i při namočení prostředku ve formě kostky při použití.

Jestliže se použijí tyto polyethylenglykoly s vysokou molekulovou hmotností (nebo jakékoliv jiné rozpustné
20 vysokomolekulární polyalkylenoxidy), jejich množství je s výhodou od 1 do 5 %, výhodněji od 1 do 1,5 % až 4 % nebo 4,5 % hmotnostních prostředku. Tyto materiály se budou obecně používat spolu s větším množstvím jiného ve vodě rozpustného strukturovadla (b), jako výše uvedeného polyethylenglykolu s molekulovou hmotností 1500 až
25 10 000.

Jako část nebo jako veškeré ve vodě rozpustné strukturovadlo (b) je možno použít některé blokové kopolymery polyethylenoxid - propylenoxid, které se taví při teplotách v požadovaném rozmezí 40 až 100 °C. Výhodné jsou zde blokové kopolymery, ve kterých
30 polyethylenoxid tvoří alespoň 40 % hmotnostních blokového kopolymeru. Tyto blokové kopolymery mohou být použity ve směsích

s polyethylenglykolem nebo jiným ve vodě rozpustným strukturovadlem. S výhodou je celkové množství ve vodě rozpustného strukturovadla (b) od 20 do 50 % hmotnostních prostředku.

Od ve vodě rozpustných strukturovadel (c) se rovněž požaduje,
5 aby měla teplotu tání v rozmezí 40 až 100 °C, výhodněji alespoň 50 °C, zvláště 50 až 90 °C. Vhodnými materiály, jejichž použití se zvláště předpokládá, jsou mastné kyseliny, zvláště mastné kyseliny s uhlíkovým řetězcem o délce 12 až 24 atomů uhlíku. Jako příklady je možno uvést kyselinu laurovou, myristovou, palmitovou, stearovou,
10 arachidonovou, behenovou a jejich směsi. Zdroje těchto mastných kyselin jsou kokosové mastné kyseliny, palmové, palmojádrové, babassu a lojové mastné kyseliny a částečně nebo úplně ztužené mastné kyseliny nebo destilované mastné kyseliny. Jinými vhodnými ve vodě rozpustnými strukturovadly jsou alkanoly s 8 až 20 atomy
15 uhlíku, zvláště cetylalkohol. Tyto materiály mají obecně rozpustnost ve vodě při 20 °C méně než 5 g/l.

Relativní podíly ve vodě rozpustných strukturovadel (b) a ve vodě nerozpustných strukturovadel (c) řídí rychlost opotřebení kostky během použití. Přítomnost ve vodě nerozpustného strukturovadla
20 přispívá ke zpoždování rozpouštění kostky ve vodě během použití a tím zpomaluje rychlost opotřebení.

Celkové množství složky (c) je od 10 % do 40 % hmotnostních prostředku.

Předkládaný vynález se liší od WO 94/21778 v tom, že
25 předmětný vynález vyžaduje alespoň určité množství materiálu, který se netaví při teplotě nižší než 100 °C, aby mohl fungovat jako dodatečné strukturovadlo kostky. Tento materiál, tj. ve vodě rozpustný škrob, je přítomen v množství alespoň 1 až 25 % hmotnostních z prostředku, s výhodou 5 až 15 % hmotnostních.

30 Tímto materiálem musí být „pravý“ ve vodě rozpustný materiál a jako takový nezahrnuje částečně rozpustné škroby jako obilné nebo

bramborové škroby, ale pouze zcela rozpustné škroby, jako je maltodextrin.

Pod termínem ve vodě rozpustný se míní, že 10 % hmotnostních škrobu se rozpustí ve vodě za vytvoření čirého nebo v podstatě čirého roztoku (kromě malých množství nerozpustného zbytku, který může propůjčit jinak čirému roztoku průhledný zákal).

Voda je přítomna v množství 1 až 14 % hmotnostních.

Poměr ve vodě rozpustného strukturovadla (b) k celkovému množství ve vodě rozpustných strukturovadel může ležet v rozmezí od 2 : 3 nebo 1 : 1 až 3 : 1 nebo 5 : 1.

V prostředcích ve formě kostek podle vynálezu mohou být obsažena některá mýdla, tj. soli monokarboxylových mastných kyselin s délkou řetězce 8 až 22 atomů uhlíku. Množství s výhodou nepřesahuje 10 % hmotnostních prostředku.

Autoři vynálezu zjistili, že jestliže se použije ve vodě nerozpustné mýdlo, jeho výhodou je snížení rychlosti opotřebení kostek. Takovými ve vodě nerozpustnými mýdly jsou soli nasycených mastných kyselin s délkou řetězce 16 až 22 atomů uhlíku, zvláště 16 až 18. Tyto soli jsou s výhodou soli sodné.

Jestliže je v prostředku přítomno ve vodě nerozpustné mýdlo, jeho množství s výhodou nepřesahuje 10 % hmotnostních prostředku, a pohybuje se například v rozmezí od 3 % do 9,5 % hmotnostních, výhodněji 5 % až 9 % hmotnostních.

Materiály, které mohou být použity, ale které při teplotách pod 100 °C netají, mohou být klasifikovány jako: nemýdelné syntetické detergenty, které při teplotách nižších než 100 °C úplně nezkapalní, například acylisethionáty; mýdla, zvláště ve vodě nerozpustná mýdla, která netají při teplotách pod 100 °C; a jiné ve vodě nerozpustné materiály, které netají při teplotách pod 100 °C.

Všechna uvedená procenta jsou hmotnostní, pokud není uvedeno jinak.

Následující příklady mají pouze ilustrovat vynález, avšak nemají jej jakkoli omezovat.

5

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

V testech u zákazníků byly testovány následující dva prostředky. Zákazníci (přibližně 20) používali každou kostku po dobu dvou týdnů a
10 potom poskytovali své hodnocení. První kostka (kostka A) obsahovala nerozpustný bramborový škrob. Spotřebitelé hlásili nepříjemný pocit zadržávání na povrchu smočené kostky, který byl způsoben přítomností nerozpustných nabobtnalých částic škrobu. Tyto částice škrobu v pěně byly jasně viditelné pod mikroskopem. Druhá kostka
15 (kostka B) obsahovala zcela rozpustný maltodextrin. Zákazníci nenalezli jakýkoliv náznak zadržávání nebo drsnosti na povrchu namočených kostek. V mýdle nebyly pod mikroskopem viditelné žádné škrobové částice. U druhé kostky B nebyly drsnost nebo zadržávání pozorovány ani ve větším testu, kterého se účastnilo 150 zákazníků.

Složka	Kostka A	Kostka B
PEG 8000	39,46	35,00
Na kokosový isethionát	27,0	27,0
Kyselina palmitová - stearová	8,58	9,00
Kokosový amidopropylbetain	5,00	5,00
Bramborový škrob	10,00	-
Maltodextrin	-	10,00
Stearát sodný	-	5,00
Dimethicon	0,25	0,25
EHDP	0,02	0,02
EDTA	0,02	0,02
Parfémy	0,25	0,25
Oxid titaničitý	0,50	0,50
Různé soli	2,92	1,96
Voda	6,00	6,00

Tyto testy jasně ukazují, že u kostky, kde primárním rozdílem byl rozdíl v použitém škrobu, neočekávaně poskytlo použití ve vodě rozpustného škrobu jako maltodextrin namísto bramborového škrobu výrazné výhody při vnímání „drsnosti“ nebo zadrhávání zákazníkem při použití.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Čisticí prostředek, který je nebo může být tvarován do formy
5 kostky syntetického čisticího prostředku, v y z n a č u j í c í
s e t í m , ž e obsahuje:
- (a) 10 až 60 % hmotnostních syntetického nemýdelného
detergentu;
- (b) 10 až 60 % hmotnostních strukturovadla, které není ani
10 mýdlem ani nemýdelným detergentem, které má teplotu tání v
rozmezí 40 až 100 °C, a z něhož alespoň jedna část v deseti je
rozpustná ve vodě;
- (c) 5 až 50 % hmotnostních strukturovadla, které není ani
15 mýdlem ani nemýdelným detergentem, které má teplotu tání v
rozmezí 40 až 100 °C, a z něhož je rozpustná ve vodě méně
než jedna část v deseti;
- (d) 1 až 25 % hmotnostních škrobu, z něhož alespoň jedna část
v deseti je rozpustná ve vodě;
- (e) 1 až 14 % hmotnostních vody;
- 20 kde rozpustnost ve vodě je definována jako rozpuštění za
vytvoření v podstatě čirého roztoku kromě malých množství
nerozpustného zbytku, který může propůjčit jinak čirému
roztoku průsvitný zákal.
- 25 2. Prostředek podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e obsahuje 10 až 40 % hmotnostních nemýdelného
detergentu.

3. Prostředek podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e obsahuje 20 až 50 % hmotnostních ve vodě rozpustného
strukturovadla (b).
- 5 4. Prostředek podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e obsahuje 10 až 40 % hmotnostních ve vodě
nerozpustného strukturovadla (c).
- 10 5. Prostředek podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e obsahuje 5 až 15 % hmotnostních ve vodě rozpustného
škrobu (d).
- 15 6. Prostředek podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e poměr v něm obsaženého ve vodě rozpustného
strukturovadla k ve vodě nerozpustnému strukturovadlu je v
rozmezí 2 : 3 až 1 : 1.

~~Zastupuje:~~