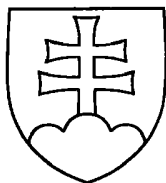


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

- (22) Dátum podania: 12.09.1998
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 197 41 874.0
(32) Dátum priority: 23.09.1997
(33) Krajina priority: DE
(40) Dátum zverejnenia: 12.09.2000
(86) Číslo PCT: PCT/EP98/05811, 12.09.1998

(21) Číslo dokumentu:

419-2000

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁷:

C 11D 3/02
C 11D 3/20

(71) Prihlasovateľ: HENKEL-ECOLAB GMBH & CO. OHG, Düsseldorf, DE;

(72) Pôvodca vynálezu: Strothoff Werner, Niederkrüschken, DE;
Hemm Dieter, Hilden, DE;
Hellmann Günter, Hilden, DE;

(74) Zástupca: Majlingová Marta, Ing., Bratislava, SK;

(54) Názov prihlášky vynálezu: Čistiaci prostriedok s obsahom alkoholátu, spôsob jeho výroby a jeho použitie

(57) Anotácia:
Pastovitý až tuhý, vodu obsahujúci alkalický čistiaci prostriedok obsahuje vodný alkalický lúh, výhodne lúh draselný a/alebo sodný v množstve 21 až 70 % hmotn., výhodne 35 až 55 % hmotn., vzťahnuté na čistiaci prostriedok, a na vytvorenie zvýšenej viskozity obsahuje alkoholát alebo viac alkoholátov z etanolu, propanolu, izopropanolu, glycerínu a butylénglykolu, výhodne ako alkoholát draselný alebo sodný, v celkovom množstve 0,5 až 40 % hmotn., výhodne 1 až 10 % hmotn., výhodnejšie 2 až 8 % hmotn., % hmotn. sú vzťahnuté na celý čistiaci prostriedok, a prípadne alkoholy a/alebo inhibítory penenia, a/alebo aktivačné prísady, a/alebo parafinový olej, a/alebo tenzidy, a/alebo hydroxid alkalického kovu ako tuhú látku, a/alebo ďalšie látky bežne obsiahnuté v pracích a čistiacich prostriedkoch. Spôsob výroby spočíva v tom, že sa za miešania vodného roztoku hydroxidu alkalického kovu pridá alkoholát alebo viac alkoholátov z etanolu, propanolu, izopropanolu, glycerínu a butylénglykolu, výhodne ako alkoholát draselný alebo sodný a/alebo korešpondujúce alkoholy, a potom sa prípadne pridajú inhibítory penenia a/alebo aktivačné prísady, potom tenzidy a/alebo parafinový olej a nakoniec 0,1 až 35 % hmotn., výhodne 2 až 25 % hmotn., tuhého hydroxidu alkalického kovu, vzťahnuté na celý prostriedok. Prostriedok je vhodný na čistenie povrchu, riadu a na pranie bielizne.

Čistiaci prostriedok s obsahom alkoholátu, spôsob jeho výroby a jeho použitie

Oblasť techniky

Predkladaný vynález sa týka čistiaceho prostriedku obsahujúceho vodu s pastovitou až tuhou konzistenciou na báze hydroxidu alkalického kovu. Na nastavenie želateľnej konzistencie obsahujú čistiace prostriedky alkoholáty. Určitou postupnosťou pridávania ďalších komponentov je prípadne možné kontrolovať stupeň tvrdosti a dĺžku trvania tuhnutia čistiaceho prostriedku.

Doterajší stav techniky

Vysokoalkalické čistiace prostriedky sú dnes na trhu dostupné v rôznych spotrebiteľských formách, napríklad ako prášok, ako granulát, ako tekutina, ako tavený blok alebo ako tableta vyrábaná lisovaním.

Každá spotrebiteľská forma má na definovaný účel použitia celkom špecifické výhody a nevýhody. Na čistenie textilných povrchov alebo na manuálne mechanické čistenie tvrdých povrchov sa osvedčili prášky, granuláty alebo tekutiny, zatiaľ čo na strojové čistenie tvrdých povrchov, napríklad strojové čistenie riadu, sa používajú okrem práškov, granulátov alebo tekutín stále viac tiež lisovaním vyrábané tablety alebo čistiace prostriedky v tvare bloku (tavené bloky), získané tavením a následným vychladnutím. Tablety a tavené bloky poskytujú oproti práškovi výhodu cieleného a jednoduchého dávkovania, neprášia sa a ľahko sa s nimi manipuluje.

Tieto výhody je možné využiť napríklad v umývačkách riadu v domácnosti, predovšetkým však v kontinuálne pracujúcich priemyselných umývačkách riadu, v ktorých čistené umývané predmety prechádzajú cez rôzne umývacie zóny.

Teraz sa ukázalo, že veľmi tvrdé tablety a veľmi tvrdé tavené bloky majú nevýhody. Napríklad môže na takýchto tabletách dôjsť k zlomovým poškodeniam a v takejto miere poškodené tablety samozrejme už viac neposkytujú výhodu presného dávkovania. Ďalší problém u tabliet spočíva v tom, že nemôže byť vždy zaručená želateľná rozpustnosť vo vode, to znamená, že tablety sa niekedy

rozpúšťajú buď veľmi rýchlo alebo veľmi pomaly. U tavených blokov sa síce očakáva pri transporte vysoká odolnosť proti zlomeniu, pri väčších kusoch ale vzniká problém pri dávkovaní týchto veľmi tuhých čistiacich prostriedkov. Okrem toho vyžadujú tak tablety, ako aj tavené bloky doteraz veľmi nákladné spôsoby výroby, ktoré práve pri spracovaní alkalických tavenín kladú zvlášť vysoké požiadavky na použité materiály a zvolené podmienky.

Zvlášť želateľná je tiež vysoká homogenita získaných čistiacich prostriedkov, ktorá je ale pri tuhých čistiacich prostriedkoch len ťažko realizovateľná. Tento problém nastáva menej u tekutých čistiacich prostriedkov, ktoré je možné ľahko miešať. Želateľná by bola teda homogenita tekutiny, viskózne tekutiny alebo miešateľnej pasty, ktorá potom stuhne na tuhú látku kontrolovateľnej meniteľnej pevnosti, aby sa v tomto štádiu využili jej výhody pri skladovaní, transporte a dávkovaní. Pritom by bolo zvlášť želateľné, keby sa zachovala miešateľnosť pri teplotách až zostupne k približne 40 °C, pretože potom by mohli byť primiešané aj menej teplotne stabilné zložky. Z hľadiska techniky použitia by bolo zvlášť výhodné zabrániť predčasnému vytvrdnutiu materiálu počas výrobného procesu vo výrobných zariadeniach. Obzvlášť želateľná by bola ďalekosiahla kontrola parametrov, ktoré rozhodujúco ovplyvňujú proces vytvrdzovania.

Úlohou predkladaného vynálezu je poskytnúť vysokoalkalické čistiace prostriedky všeobecného typu na báze hydroxidu alkalického kovu, výhodne hydroxidu draselného alebo sodného, výhodnejšie hydroxidu sodného, ktoré sú určené na čistenie textilných povrchov, predovšetkým ale na čistenie tvrdých povrchov, napríklad riadu, a najmä čistiace prostriedky na priemyselné čistenie riadu, ktoré v sebe zjednocujú výhody práškov a tekutín na jednej strane a výhody tabliet a tavených blokov na druhej strane. To znamená, že majú byť poskytnuté čistiace prostriedky, ktoré majú pri najrôznejších podmienkach použitia definovanú rozpustnosť, na druhej strane sú ale stabilné pri transporte a skladovaní a okrem toho sú rýchlo, jednoducho a presne dávkovateľné, neprášia sa, a je ich možné vyrobiť bez veľkých technických nákladov a sú ľahko plniteľné. Predovšetkým miešateľnosť pri výrobe, kontrolovaná meniteľná konzistencia a spomalené tuhnutie pri výrobe tuhých čistiacich prostriedkov, by poskytovali veľké výhody a mali by byť brané do úvahy. Pritom by mal byť vyvinutý spôsob, ktorý dovoľuje spracovať menej

teplotne stabilné látky, v prípade potreby tiež pod 42 °C bez toho, aby boli ohrozené ostatné úlohy. Ako pri každom technickom spôsobe, samozrejme platí snaha docieľiť určený efekt za podľa možnosti čo najvýhodnejších finančných podmienok, vzhľadom na suroviny a podmienky výroby.

Samozrejme musia byť zároveň tiež splnené požiadavky kladené na čistiaci prostriedok, ako sú dobrá čistiaca schopnosť, schopnosť rozpúšťať mastnoty atď.

V doterajšom stave techniky boli už opísané vysoko viskózne až pastovité čistiace prostriedky, ako aj tuhé čistiace prostriedky vo forme tabliet alebo blokov.

Tak sa napríklad v nemeckom zverejnenom spise DE-OS-31 38 425 opisuje reologické správanie opisovaných čistiacich prostriedkov tak, že je možné gélovitú pastu prostredníctvom pôsobenia mechanických síl, napríklad trepaním alebo pôsobením tlaku na formovateľnú zásobnú fľašu, prípadne tubu alebo prostredníctvom dávkovacej pumpy skvapalniť, a ľahko vytlačiť zo striekacej dýzy.

US - patentový spis US 3,607,764 opisuje čistiace prostriedky na sklo v tuhej forme, ktoré sa riedia na rozstrekovateľný roztok. Tieto prostriedky obsahujú okrem iného hydroxid sodný alebo draselný, tripolyfosforečnan sodný alebo draselný, pyrofosforečnan sodný alebo draselný, aktivačná prísada na báze hydroxykarboxylovej kyseliny, vo vode rozpustný neiónový tenzid, alkylénglykoléter a prípadne uhličitan sodný. Kontrola viskozity alebo pevnosti v zmysle predloženého vynálezu sa v danom patentovom spise neopisuje.

Japonský patentový spis JA 84/182870 opisuje roztoky hydroxidov alkalického kovu v glykolech alebo alkoholoch, ktoré sa stanú viskóznymi neutralizáciou karboxylovými kyselinami s dlhými reťazcami, a pridaním silikónového oleja získajú pastovitú konzistenciu, čím môžu byť použité ako pasty na masťenie kože.

Japonský patentový spis JA 86/296098 opisuje bezvodý tuhý čistiaci prostriedok na báze hydroxidov alkalického kovu. Tu sa vmieša alkalický nosič do aminoalkoholov a vo vode rozpustného glykoléteri, čím sa získa tuhý čistiaci prostriedok. Technický návod na meniteľné zníženie pevnosti a na kontrolu procesu tvrdnutia tento patentový spis neobsahuje.

Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu je pastovitý až tuhý, vodu obsahujúci alkalický čistiaci prostriedok s obsahom vody, ktorý obsahuje

a) vodný alkalický lúh, výhodne lúh draselný a/alebo sodný, výhodne 42 až 55%-ný, v množstve 21 až 70 % hmotnostných, výhodne 35 až 55 % hmotnostných, vzťahnuté na čistiaci prostriedok,

a na dosiahnutie zvýšenej viskozity obsahuje

b) alkoholát alebo viac alkoholátov vzorca I



kde R^1 a R^2 nezávisle na sebe znamenajú atóm vodíka alebo lineárnu alebo rozvetvenú, nasýtenú alebo nenasýtenú, substituovanú alebo nesubstituovanú C_1 až C_3 -alkylovú skupinu, alebo $-(CH_2)_n-CH_2-OH$ skupinu, pričom $n = 0$ až 5, a R^3 nezávisle znamená atóm vodíka, lineárnu alebo rozvetvenú, nasýtenú alebo nenasýtenú, substituovanú alebo nesubstituovanú C_1 až C_{18} -alkylovú skupinu, s výhradou, že ak R^1 znamená skupinu CH_2OH a R^2 znamená atóm vodíka, R^3 neznamena atóm vodíka alebo metyl,

pričom M^+ je kation alkalického kovu, výhodne kation sodíka alebo draslíka, v celkovom množstve 0,5 až 40 % hmotnostných, výhodne 1 až 10 % hmotnostných, výhodnejšie 2 až 8 % hmotnostných, všetky údaje v % hmotnostných sú vzťahnuté na celý čistiaci prostriedok,

a

c) prípadne so vzorcom I korešpondujúce alkoholy a/alebo inhibítory penenia a/alebo aktivačné prísady a/alebo parafínový olej a/alebo tenzidy a/alebo hydroxid alkalického kovu ako tuhú látku a/alebo ďalšie látky bežne obsiahnuté v prácich a čistiacich prostriedkoch.

Čistiace prostriedky podľa vynálezu majú v hotovom stave pastovitú alebo tuhú konzistenciu, pričom prechody sú plynulé. Prevažne pri izbovej teplote nie sú čerpatelné. Konzistencia podľa vynálezu sa môže prejavovať napríklad aj vo forme reznej pevnosti. Veľa tuhých čistiacich prostriedkov podľa vynálezu je ešte počas

spracovania schopných liatia, a tiež sú ešte aj po dlhšom skladovaní lisovateľné podľa formy.

Prostriedky môžu počas skladovania dotvrdnúť. Najmä pridaním tuhého hydroxidu alkalického kovu s jemnými čiastočkami, môže tento vytvrdzovací proces prebehnúť veľmi rýchlo. Zvlášť výhodné je pritom použitie až 35 % hmotnostných, výhodne 2 až 25 % hmotnostných, výhodnejšie 5 až 15 % hmotnostných tuhého hydroxidu alkalického kovu, vzťahnuté na celý prostriedok. Pridaním tensidov, parafínového oleja a polyhydroxyzlúčenín, môže byť zasa vytvrdzovací proces spomalený.

Pritom sa predĺžiteľná doba vytvrdzovania meria tým, že sa pokračuje v procese miešania po pridaní všetkých zložiek, a miešanie sa sleduje až do zastavenia v dôsledku vytvrdnutia. Z čisto fenomenologického hľadiska má zmes v tom čase, ktorý sa označuje ako vytvrdnutie, a ktorý je možné kontrolovať, takú konzistenciu, v ktorej ju nie je možné, podľa želania, nechať vytiecť výtokovým potrubím nachádzajúcim sa dolnej časti výrobného kotla, alebo z prevrátenej kadičky.

Ďalšou podstatou vynálezu je spôsob výroby týchto prostriedkov. Je možné ich získať v najjednoduchšom prípade vmiešaním alkoholátov vzorca I alebo korešpondujúcich alkoholov do alkalického lúhu. Zvlášť výhodné prostriedky sa získavajú vtedy, keď sa potom prípadne pridajú inhibítory penenia a/alebo aktivačné prísady, potom tensidy a/alebo parafínový olej a nakoniec 0,1 až 35 % hmotnostných, výhodne 2 až 25 % hmotnostných tuhého hydroxidu alkalického kovu, výhodne hydroxidu draselného alebo sodného, výhodnejšie hydroxidu sodného, vzťahnuté na celý prostriedok.

Ďalej sa vynález vzťahuje na použitie týchto prostriedkov na strojové čistenie riadu a povrchov, a na pranie bielizne.

Pri voľbe látkového zloženia podľa vynálezu, nie sú v najjednoduchšom prípade popri alkalickom lúhu potrebné žiadne ďalšie prísady okrem alkoholátu ako zahusťovadla nato, aby sa docielil podľa vynálezu želaný spevňujúci efekt vo vodnom lúhu sodnom. Pritom môže byť konzistencia udržiavaná ďalším, výhodným pridaním vhodných množstiev parafínového oleja, tensidov a tuhého hydroxidu alkalického kovu počas z hľadiska techniky použitia výhodnej doby, pri primeranej

teplote a v ľahko miešateľnom stave, to znamená, že môže byť dosiahnuté kontrolované spomalenie vytvrdnutia materiálu.

Nakoniec je aj obsah vody kritickým parametrom; leží medzi 10 až 35 % hmotnostnými, výhodne medzi 20 až 30 % hmotnostnými.

Na základe vysokého obsahu NaOH je hodnota pH čistiaceho prostriedku podľa vynálezu vyššia ako 13.

Čistiace prostriedky podľa vynálezu môžu okrem už uvedených obsahových látok, obsahovať ešte aj iné, v alkalických čistiacich prostriedkoch bežné obsahové látky, pokiaľ sa týmto nestratí meniteľná pevnosť podľa vynálezu. V tomto zmysle pôsobí čistiaci prostriedok z alkalického lúhu, výhodne lúhu draselného a sodného, výhodnejšie lúhu sodného, látky I alebo korešpondujúceho alkoholu a prípadne z tuhého hydroxidu alkalického kovu, výhodne hydroxidu sodného, ako aj tenzidov a/alebo parafinového oleja ako nosná fáza pre iné v čistiacich prostriedkoch bežné obsahové látky.

U látok vzorca I ide o alkoholáty na trhu bežných alkoholov, s výnimkou alkoholátov etylénglykolu a 1,2-propylénglykolu. Pritom sa pri pribúdajúcom podiele alkylového reťazca dosahujú úplne diferencované vlastnosti. Zdá sa, že s pribúdajúcou dĺžkou reťazca graduálne klesá zahusťovací účinok alkoholátov. Zdá sa tiež, že aj rozvetvenia v alkylovom reťazci spôsobujú zmenu zahusťovacieho procesu. Výhodne sa ako zlúčenina vzorca I používajú alkoholáty metanolu, etanolu, propanolu, izopropanolu, glycerínu a butylénglykolu. Pritom môžu byť alkoholáty ľahko pripravené bežnými metódami organickej chémie. Je taktiež možnosť, pripraviť alkoholáty *in situ*, pričom sa prikvapkávajú zodpovedajúce alkoholy k roztoku hydroxidu alkalického kovu. V závislosti od stavu rovnováhy, zostáva v roztoku určité množstvo s alkoholátom korešpondujúceho alkoholu ako takého.

Množstvo pridaného alkoholátu má predstavovať približne 0,5 až približne 40 % hmotnostných, výhodne približne 1 až približne 10 % hmotnostných, vzťahnuté na celý čistiaci prostriedok. Pretože je alkoholát s korešpondujúcim alkoholom v rovnováhe, započítava sa podľa možnosti prítomný voľný alkohol do množstva alkoholátu, pri viacsýtnych alkoholoch ako monoalkoholát.

Ako tenszidy môžu byť použité tak aniónové, ako aj katiónové tenszidy, amfotérne tenszidy a neiónové tenszidy. Čistiaca schopnosť je rozhodujúco ovplyvnená množstvom tenszidov. Najmä od ich koncentrácie, závisí tiež dĺžka vytvrdnutia po pridaní všetkých zložiek. V závislosti od oblasti použitia, napríklad na čistenie riadu a povrchov, môžu byť obsiahnuté slabo peniace tenszidy, predovšetkým neiónové tenszidy, v množstve až 10 % hmotnostných, výhodne 0,1 až 5 % hmotnostných a výhodnejšie 0,5 až 4 % hmotnostné. Obvykle sa na strojové umývanie riadu používajú extrémne nízko penivé zlúčeniny. K nim patrí hlavne C₁₂-C₁₈-alkylpolyetylénglykolpolypropylénglykol-éter vždy s až 8 molmi etylénoxidových a propylénoxidových jednotiek v molekule. Môžu sa ale použiť aj iné, ako nízkoopenivé známe neiónové tenszidy, ako napríklad C₁₂-C₁₈-alkylpolyetylénglykolpolybutylénglykoléter vždy s až 8 molmi etylénoxidových a butylénoxidových jednotiek v molekule, ako aj alkylpolyalkylénglykolový zmesný éter s uzavretými koncovými skupinami.

Ak majú byť zmesi podľa predloženého vynálezu použité na strojové pranie bielizne, odporúča sa vyšší obsah tenszidov, ktorý môže spravidla predstavovať až 30 % hmotnostných, výhodne 0,1 až 15, výhodnejšie 1 až 10 % hmotnostných a najvýhodnejšie 2 až 4 % hmotnostné, vzťahnuté na celý prostriedok. Potom sa používajú popri, alebo namiesto neiónových, katiónových a amfotérnych tenszidov, najmä aniónové tenszidy, výhodne zo skupiny alkylbenzénsulfónanov, síranov vyššieho alifatického alkoholu a étersíranov vyššieho alifatického alkoholu.

Pod parafinovým olejom, ktorý podľa vynálezu môže byť obsiahnutý v množstve až 10 % hmotnostných, sa rozumejú uhľovodíky s dlhým reťazcom, ktoré môžu byť rozvetvené alebo nerozvetvené. Vo výhodnej forme uskutočnenia sa k prostriedkom podľa vynálezu pridávajú v množstvách medzi 0,1 a 8 % hmotnostnými, výhodne medzi 0,5 a 5 % hmotnostnými.

Voliteľne môžu čistiace prostriedky dodatočne obsahovať aktivačné prísady v množstve až 60 % hmotnostných, výhodne 15 až 40 % hmotnostných.

V čistiacich prostriedkoch podľa vynálezu obsiahnutá aktivačná prísada môže byť v princípe každá látka, ktorá je v doterajšom stave techniky ako aj v najširšom význame známa, ako vhodná aktivačná prísada pre pracie a čistiace prostriedky. Prevažne sa používajú vo vode rozpustné aktivačné prísady, pričom sa tieto môžu v

prostriedkoch podľa vynálezu vyskytovať tiež nerozpustené. Taktiež môžu byť použité aj v doterajšom stave techniky známe obalené aktivačné prísady, a sú dokonca výhodné, ak sa pracuje s bieliacimi prostriedkami obsahujúcimi chlór.

Ako aktivačné prísady prichádzajú do úvahy napríklad fosforečnany alkalického kovu, ktoré sa môžu vyskytovať vo forme ich sodných alebo draselných solí. Ako príklady možno uviesť: difosforečnan tetrasodný, trifosforečnan pentasodný, takzvaný hexametafosforečnan sodný ako aj príslušné draselné soli, prípadne zmesi hexametafosforečnanu sodného ako aj príslušné draselné soli, prípadne zmesi sodných a draselných solí.

Ďalej je treba spomenúť komplexotvorné látky, ako napríklad nitrilo-triacetát alebo etyléndiamintetraacetát. K aktivačným prísadám sa v rámci predkladaného vynálezu zaraďujú tiež sóda a bórax.

Ďalšie možné, vo vode rozpustné aktivačné prísady sú napríklad organické polyméry prírodného alebo syntetického pôvodu, predovšetkým polykarboxyláty. Do úvahy prichádzajú napríklad kyseliny polyakrylové a kopolyméry anhydridu kyseliny maleínovej s kyselinou akrylovou, ako aj sodné soli týchto polymérnych kyselín. Na trhu bežné produkty sú napríklad Sokalan® CP 5 a PA 30 od firmy BASF, Alcosperse® 175 a 177 od firmy Alco, LMW® 45 N a SPO2 ND od firmy Norsohaas. K vhodným prírodným polymérom patria napríklad oxidovaný škrob (napríklad DE 42 28 786) a polyaminokyseliny, ako kyselina polyglutámová alebo kyselina polyasparagínová, napríklad od firiem Cygnus, Bayer, Rohm & Haas, Rhône-Poulenc alebo SRCHEM.

Ďalšími možnými aktivačnými prísadami sú prirodzene sa vyskytujúce hydroxykarboxylové kyseliny, ako napríklad mono-, dihydroxyjantárová kyselina, α -hydroxypropiónová kyselina, kyselina citrónová, kyselina glukónová, ako aj ich soli. Citrany sa používajú najmä vo forme dihydrátu citranu trisodného.

Ako aktivačné prísady je možné ďalej uviesť amorfné metakremičitany alebo vrstevnaté kremičitany. Aj kryštalické vrstevnaté kremičitany sú vhodnými aktivačnými prísadami, pretože sú dostačujúco stabilné v alkalickom prostredí. Kryštalické vrstevnaté kremičitany distribuuje firma Hoechst AG (SRN) pod obchodným názvom Na-SKS, napríklad Na-SKS-1 ($\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Kenyait), Na-SKS-2 ($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Magadiit), Na-SKS-3 ($\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$), Na-SKS-4

($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Makatit), Na-SKS-5 ($\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), Na-SKS-7 ($\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Natrosilit), Na-SKS-11 ($\tau\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) a Na-SKS-6 ($\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$).

Zvlášť výhodné sú aktivačné prísady vybrané zo skupiny, ktorá zahŕňa trifosforečnan pentasodný, citran trisodný, nitrilotriacetát, etyléndiamín-tetraacetát, sodné soli kyseliny polyakrylovej a kopolymérov kyseliny maleínovej a kyseliny makrylovej, sódu, kremičitan alkalického kovu a ich zmesi.

Prostriedky podľa vynálezu môžu obsahovať tiež bieliace prostriedky bežné v prácach a čistiacich prostriedkoch, a to výhodne v množstvách medzi 0,5 a 10 % hmotnostnými a výhodnejšie medzi 1,5 a 10 % hmotnostnými. Tieto môžu byť zo skupiny bieliacich prostriedkov na báze kyslíka, ako napríklad perboritan sodný, tiež vo forme hydrátov, alebo peruhličitan sodný, alebo zo skupiny bieliacich prostriedkov na báze chlóru, ako amid kyseliny *N*-chlór-*p*-toluénsulfónovej, kyselina trichlórizokyanurová, dichlórizokyanurát alkalického kovu, alkalický chlórnan, a prostriedky uvoľňujúce alkalický chlórnan, pričom sú výhodné najmä také zloženia bieliacich prostriedkov, ktoré sú stabilné v alkalickom prostredí. Môžu to byť látky, ktoré sú stabilné v alkalickom prostredí, alebo prostredníctvom vhodných spôsobov napríklad povrchovým potiahnutím alebo pasiváciou stabilizované zložky.

Ďalšími možnými zložkami v čistiacich prostriedkoch podľa vynálezu, sú odpeňovacie prostriedky. Tieto sa môžu vyskytovať v koncentráciách medzi 0,1 a 5 % hmotnostnými, výhodne 0,5 a 3 % hmotnostnými, pričom ak zvolený tenzid za daných podmienok priveľmi pení, potláčajú prípadne tvorbu peny peniacich zvyškov jedál v umývačke riadu. Pod odpeňovacími prostriedkami sa rozumejú všetky, v doterajšom stave techniky známe látky s brzdiacim účinkom na tvorbu peny, výhodne však tie na báze silikónu a parafínu, výhodnejšie na báze parafínu, ako sú opísané napríklad v DE 34 00 008, DE 36 33 518, DE 30 00 483, DE 41 17 032, DE 4323410, WO 95/04124 a v ešte nezverejnenej nemeckej prihláške so značkou: 196 20 249. Môžu byť ale použité aj iné odpeňovacie prostriedky.

Ďalšími voliteľnými obsahovými látkami sú napríklad farbivá alebo parfémové látky, ktoré sú stabilné v alkalickom prostredí. Abrázívne pôsobiace látky môžu byť síce principiálne obsiahnuté, výhodne ich však čistiace prostriedky podľa vynálezu neobsahujú.

Hoci môžu byť dodatočne voliteľne použité na menenie pevnosti zahusťovacie prostriedky, ako napríklad napúčania schopné vrstevnaté kremičitany montmorillonitového typu, bentonit, kaolín, mastenec alebo karboxymetylcelulóza, nie sú na dosiahnutie želateľných kontrolovateľných vlastností tuhej látky a konzistencie čistiacich prostriedkov podľa vynálezu potrebné, to znamená od týchto zahusťovacích prostriedkov je možné upustiť.

Tiež použitie vysokotaviteľných parafínov alebo vysokotaviteľných polyetylén-glykolov na spevnenie zmesí, tu nie je na docielenie úspechu podľa vynálezu nutné. Dodatočne ale môžu byť takéto prostriedky obsiahnuté. Tiež použitie masných kyselín s dlhým reťazcom a solí masných kyselín s dlhým reťazcom, tak ako sa používajú v mydlovom priemysle (dĺžky reťazcov medzi C 12 a C 18), nie je na docielenie pevnosti podľa vynálezu potrebné. Spravidla nie sú ale takéto látky úspechu podľa vynálezu prekážkou. Taktiež nie je pre zahusťovanie potrebné vytvorenie tekutých kryštalických štruktúr.

Ďalšie predmety vynálezu vyplývajú zo spevňujúceho účinku zlúčenín vzorca I v kombinácii s tuhým hydroxidom alkalického kovu, výhodne hydroxidom draselným alebo sodným, výhodnejšie hydroxidom sodným v porovnaní s alkalickým lúhom, výhodne lúhom draselným a sodným, výhodnejšie lúhom sodným, s následným spomalením vytvrdnutia prostredníctvom pridania tenzidov a/alebo parafínových olejov.

Týmto sa nárokuje použitie zlúčenín vzorca I ako spevňujúceho prostriedku pre čistiace prostriedky s obsahom vody na strojové umývanie riadu alebo na pranie textílií, ktoré obsahujú hydroxid alkalického kovu, výhodne hydroxid sodný, s nasledujúcim postupným pridaním rôznych zložiek, najmä parafínového oleja a/alebo tenzidov v kombinácii s nasledujúcim pridaním tuhého NaOH.

Vynález ďalej poskytuje spôsob spevnenia vodného 42 až 55 % hmotnostného alkalického lúhu, výhodne lúhu draselného a sodného, výhodnejšie lúhu sodného. Tento spôsob sa vyznačuje tým, že sa k takémuto alkalickému lúhu za miešania pridá zlúčenina vzorca I a získa sa týmto pastovitý prípravok, ku ktorému sa následne pridáva jedna alebo viac zložiek zo skupín parafínových inhibítorov penenia a/alebo aktivačných prísad a/alebo parafínový olej a/alebo tenzidy, skôr ako sa pridá tuhý hydroxid alkalického kovu, výhodne hydroxid

draselný alebo sodný, výhodnejšie hydroxid sodný alebo zmes týchto látok, aby sa dosiahlo spomalené, kontrolované a meniteľné vytvrdnutie čistiaceho materiálu. Vo všeobecnosti sa spôsob uskutočňuje pri 20 °C až 50 °C, výhodne pri 30 až 48 °C, výhodnejšie pri 38 až 42 °C. Pretože pri vyšších teplotách stúpa rozpustnosť NaOH vo vode, môže potom obsah NaOH vo vodnom roztoku predstavovať aj viac ako 55 % hmotnostných. Zodpovedajúco tomu, môže byť obsah NaOH pri nižších teplotách tiež pod 42 % hmotnostnými. Ohraničenie koncentrácií NaOH roztokov na 42 až 55 % hmotnostných, obmedzuje potom v podstate teplotný rozsah na 20 °C až 25 °C.

Výnimočná výhoda prostriedku podľa vynálezu spočíva v tom, že miešateľnosť a s ňou spojené výhody sa vyskytujú už pri izbovej teplote. V niektorých prípadoch, napríklad pri silne zvýšenej viskozite zahusteného alkalického lúhu, výhodne lúhu draselného a sodného, výhodnejšie lúhu sodného, môže byť pred pridaním tuhých obsahových látok výhodné, znížiť viskozitu malým zvýšením teploty. Konzistencia podľa vynálezu môže byť ale skoro vo všetkých prípadoch dosiahnutá pod 42 °C, výhodne medzi 38 °C a 42 °C, takže aj menej teplotne stabilné zložky, ako napríklad bieliaci prostriedok s obsahom chlóru, môžu byť zapracované do čistiacich prostriedkov podľa vynálezu.

Skorému vytvrdnutiu čistiaceho prostriedku v dôsledku pridaní tuhé hydroxidu alkalického kovu sa napomáha najmä tým, že sa predtým pridávajú iné zložky, napríklad inhibítory penenia, aktivačné prísady, parafinové oleje a/alebo tenzidy. V závislosti od želanej dĺžky trvania vytvrdnutia, môžu byť pridané všetky alebo len určité látky týchto skupín. Maximálna dĺžka trvania vytvrdnutia sa dosiahne vtedy, ak sa pridávajú všetky vyššie menované látky v tomto poradí skôr, ako sa na spevnenie primieša tuhý hydroxid alkalického kovu. Vo výhodnej forme uskutočnenia sa po skončení pridaní zlúčeniny vzorca I ešte najmenej 3 minúty, výhodne 10 až 20 minút premiešava, predtým ako sa pridávajú ostatné zložky, po pridaní ktorých sa mieša tiež vždy najmenej 3 minúty, výhodne 8 až 15 minút.

Výroba čistiaceho prostriedku môže prebiehať napríklad v miešaci pri 20 až 50 °C, výhodne pri 30 až 48 °C, výhodnejšie pri 38 až 42 °C. Čistiaci prostriedok má z výrobnotechnického hľadiska spôsobu výroby prostredníctvom postupného pridávania parafinových olejov a/alebo tenzidov tú výhodu, že vytvrdnutie čistiaceho prostriedku môže byť tak dlho predlžované, že nemôže dôjsť k žiadnym pevným

usadeninám vo výrobných zariadeniach. Nakoniec môže byť čistiaci prostriedok pri približne 40 °C naplnený do spotrebiteľských obalov a na dosiahnutie konzistencie podľa vynálezu, môže byť ochladený napríklad v chladiacom tuneli na približne 20 °C. Možné sú aj iné spôsoby plnenia a spätného uvedenia výrobku na izbovú teplotu.

Tuhé čistiace prostriedky je možné použiť aj tým spôsobom, že čistiaci prostriedok kontrolovateľnej pevnosti nachádzajúci sa v jednom obale (obsah napríklad 0,5 až 10 kg), sa postrieka vodou a takto rozpustený čistiaci prostriedok sa použije napríklad tak, že sa nadávať do umývačky riadu. Na tento účel je vhodný napríklad dávkovač distribuovaný firmou Henkel Hygiene GmbH pod názvom Topmater® P40 alebo dávkovač pevných látok V/VT-2000 distribuovaný firmou Henkel-Ecolab. Pastovité čistiace prostriedky môžu byť pomocou vhodných prístrojov vyvíjajúcich silný tlak, dávkované priamo do aplikačného kúpeľa alebo taktiež môžu byť najprv vodou spracované do tekutej formy a v tejto forme dávkované.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

Boli pripravené čistiace prostriedky so zloženiami označenými 1 až 3 uvedenými v tabuľke 1, ktoré sa líšia rozdielmi v poradí pri pridávaní zložiek a v zložení čistiacich prostriedkov. Bol predložený 50%-ný vodný lúh sodný v 2 litrovej kadičke a zohriaty na 38 až 40 °C. Za pomalého vmiešavania metanolu (60 otáčok za minútu) stúpala teplota na približne 46 °C. 15 minút sa premiešalo, potom sa pridal parafinový odpeňovač a opäť sa 10 min. premiešalo. Následne bola teplota redukovaná na 38 až 40 °C a udržiavaná na konštantnej úrovni. Prípadne pridané ďalšie zložky zmesi sa pridávali v poradí znázornenom v tabuľke; po ich pridaní sa zakaždým 10 minút premiešalo. Po pridaní poslednej zložky (nosič chlóru) bol odborníkom stanovený čas vytvrdnutia do takého stupňa tvrdosti zloženia, ktorý pri 38 až 40 °C ešte veľmi ťažko umožňoval alebo už vôbec neumožňoval miešanie. Z

čisto fenomenologického hľadiska mala zmes po tomto čase takú konzistenciu, že nemohla vytiecť výtokovým potrubím, umiestneným na dne výrobného kotla.

Tabuľka 1

Zloženie čistiacich prostriedkov 1 až 3 (% hmotnostné)

zložka	1	2	3
lúh sodný (50% vodný roztok)	75	50	40
metanol	10	6	8
parafrínový odpeňovač	1,5	1,5	1,5
NaOH (tuhý) (mikrogranuly)	-	15	25
parafrínový olej	-	2	3,5
tenzid	3,5	3,5	-
trifosforečnan sodný	10	15	15
nosič chlóru (obalený)	-	7	7
konzistencia	pasta	tuhá	tvrdá
približný max. čas miešania (v minútach)	>600	<60	<10

Príklad 2

Analogickým spôsobom s príkladmi 1 až 3, boli pripravené v tabuľke 2 bližšie opísané čistiace prostriedky označené 4 až 8, pričom bol na vytvorenie alkoholátu použitý etanol. Tu boli ako posledné zložky pridané parafrínový odpeňovač a tuhý NaOH.

Tabuľka 2

Zloženie čistiacich prostriedkov 4 až 8 (% hmotnostné)

zložka	4	5	6	7	8
NaOH 50 %	51,5	39	39	44	47
etanol	7	6	6	6	6
trifosforečnan sodný	30	26	26	26	26
glycerín			1	3	3
sóda	10	6,8	5,8	3,8	
parafínový odpeňovač	1,5	1,2	1,2	1,2	
NaOH mikrogranuly		21	21	16	18
čas miešania v minútach	>180	<5	25	45	>180

Príklad 3

Analogickým spôsobom s príkladmi 1 až 8, boli pripravené v tabuľke 3 bližšie opísané príklady 9 až 13, pričom bol na vytvorenie alkoholátu použitý metanol alebo 1,3-butándiol.

Tabuľka 3

Zloženie čistiacich prostriedkov 9 až 13 (% hmotnostné)

zložka	9	10	11	12	13
NaOH 50 %	85	85	51,5	51,5	76
1,3-butándiol	10	10		12	
metanol			12		18
NaOH mikrogranuly	5				
nitrilotriacetát sodný		5	25	25	
sóda			10	10	
parafínový odpeňovač			1,5	1,5	
tenzid					6
konzistencia	pasta	pasta	pasta	tuhá	pasta

Príklad 4

Analogickým spôsobom s predchádzajúcimi príkladmi, boli pripravené v tabuľke 4 bližšie opísané príklady 14 až 20. Ako posledné zložky boli zapracované nosič chlóru a potom tuhý NaOH.

Tabuľka 4

Zloženie čistiacich prostriedkov 14 až 20 (hmotnostné percentá)

	14	15	16	17	18	19	20
lúh sodný (50%-ný)	50,00	50,00	43,00	50,00	40,00	50,00	44,00
glycerín	3,00	3,00	3,00	4,00	3,00	3,00	3,00
trifosforečnan sodný	14,50	14,50			23,00	14,50	10,00
nitrilotriacetát sodný			30,00				
etyléndiamíntetraacetát sodný				26,00	14,00		
neiónový tenzid Plurafac LF 403 (BASF)			1,50	1,00	3,00		2,50
Na ₂ CO ₃	8,50	8,50	9,50			9,00	2,50
Na ₂ SO ₄				7,00			
NaCl	6,50	3,50					
metakremičitan sodný	0,50	0,50				0,50	
dichlórizokyanurát sodný		3,00				6,00	
NaOH tuhý (mikrogranuly)	17,00	17,00	13,00	12,00	17,00	17,00	38,00

P Á T E N T O V É N Á R O K Y

1. Pastovitý až tuhý, vodu obsahujúci alkalický čistiaci prostriedok, v y z n a -
č u j ú c i s a t ý m, že obsahuje

a) vodný alkalický lúh, výhodne lúh draselný a/alebo sodný, výhodne 42 až 55%-ný,
v množstve 21 až 70 % hmotnostných, výhodne 35 až 55 % hmotnostných,
vzťahnuté na čistiaci prostriedok,

a na vytvorenie zvýšenej viskozity obsahuje

b) alkoholát alebo viac alkoholátov z etanolu, propanolu, izopropanolu, glycerínu a
butylénglykolu, výhodne ako alkoholát draselný alebo sodný, v celkovom množstve
0,5 až 40 % hmotnostných, výhodne 1 až 10 % hmotnostných, výhodnejšie 2 až 8
% hmotnostných, všetky údaje % hmotnostných sú vzťahnuté na celý čistiaci
prostriedok,

a

c) prípadne s alkoholátom z b) korešpondujúce alkoholy a/alebo inhibítory penenia
a/alebo aktivačné prísady a/alebo parafrínový olej a/alebo tenzidy a/alebo hydroxid
alkalického kovu ako tuhú látku a/alebo ďalšie látky bežne obsiahnuté v prácich a
čistiacich prostriedkoch.

2. Prostriedok podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa pri jeho
výrobe pridáva až 35 % hmotnostných, výhodne 2 až 25 % hmotnostných tuhého
hydroxidu alkalického kovu, vzťahnuté na celý prostriedok.

3. Prostriedok podľa nároku 1 alebo 2, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že
obsahuje tenzidy v množstvách až 30 % hmotnostných, výhodne 0,1 až 15 %
hmotnostných, výhodnejšie medzi 1 a 10 % hmotnostnými, najvýhodnejšie medzi 2
a 4 % hmotnostnými, vzťahnuté na celý prostriedok.

4. Prostriedok podľa nároku 1, 2 alebo 3, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že
tenzidy sú vybrané zo skupiny neiónových tenzidov, alkylbenzénsulfonanov, síranov
vyššieho alifatického alkoholu, étersíranov vyššieho alifatického alkoholu a ich
zmesí.

5. Prostriedok podľa jedného z nárokov 1 až 4, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že obsahuje parafrínový olej v množstvách až 10 % hmotnostných, výhodne medzi 0,1 a 0,8 % hmotnostnými, a výhodnejšie medzi 0,5 a 5 % hmotnostnými, vzťahnuté na celý prostriedok.

6. Prostriedok podľa jedného z nárokov 1 až 5, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že obsahuje aktivačnú prísadu v množstve až 60 % hmotnostných, výhodne 15 až 40 % hmotnostnými, vzťahnuté na celý prostriedok.

7. Prostriedok podľa nároku 6, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že aktivačná prísada je vybraná zo skupiny, ktorá zahŕňa trifosforečnan pentasodný, citran trisodný, nitrilotriacetát, etyléndiamíntetraacetát, sodné soli kyseliny polyakrylovej a kopolymérov kyseliny maleínovej a kyseliny makrylovej, sódu, kremičitan alkalického kovu a ich zmesi.

8. Spôsob výroby čistiacich prostriedkov podľa jedného z nárokov 1 až 7, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa za miešania vodného roztoku hydroxidu alkalického kovu pridá alkoholát alebo viac alkoholátov z etanolu, propanolu, izopropanolu, glycerínu a butylénglykolu, výhodne ako alkoholát draselný alebo sodný a/alebo korešpondujúce alkoholy, a potom sa prípadne pridajú inhibítory penenia a/alebo aktivačné prísady, potom tenzidy a/alebo parafrínový olej a nakoniec 0,1 až 35 % hmotnostných, výhodne 2 až 25 % hmotnostných tuhého hydroxidu alkalického kovu, vzťahnuté na celý prostriedok.

9. Spôsob podľa nároku 8, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa po pridání jedného alebo viacerých alkoholátov z etanolu, propanolu, izopropanolu, glycerínu a butylénglykolu, výhodne ako alkoholát draselný alebo sodný, prípadne korešpondujúceho alkoholu, mieša najmenej 3 minúty, výhodne 10 až 20 minút.

10. Spôsob podľa jedného z nárokov 8 alebo 9, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa po každom ďalšom pridání látky mieša najmenej 3 minúty, výhodne 8 až 15 minút.

11. Použitie tuhého prostriedku s obsahom vody podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 7 na čistenie povrchov a riadu.

12. Použitie tuhého prostriedku s obsahom vody podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 7 na pranie bielizne.