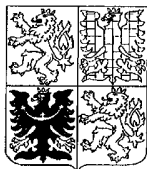


# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLUVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **24.02.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **11.03.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/9704989**

(33) Země priority: **GB**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13.12.2000**  
(Věstník č. 12/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/EP98/01273**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO98/40452**

(21) Číslo dokumentu:

**1999 - 3201**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>:

**C 11 D 1/835**

**C 11 D 3/37**

(71) Přihlašovatel:

UNILEVER N. V., Rotterdam, NL;

(72) Původce:

Das Julie Rosalyn, Bebington, GB;

Rabone Kenneth Leslie, Bebington, GB;

Sharples Martin, Bebington, GB;

(74) Zástupce:

Korejzová Zdenka JUDr., Spálená 29, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Čistící prostředek**

(57) Anotace:

Čistící prostředek na tvrdé povrchy o hodnotě pH 3 až 11, obsahující a) 1 až 30 hmotnostních % neiontové povrchově aktivní látky, b) 0,005 až 5 hmotnostních % vodou rozpustného, aniontového polymeru majícího průměrnou molekulovou hmotnost menší než 1 000 000, přičemž uvedený polymer neobsahuje skupiny kvarterního dusíku a poměr polymeru a neiontové látky je 0,1:1 či menší, a c) 0,005 až 5 hmotnostních % kationtové povrchově aktivní látky. Předpokládá se, že v přítomnosti kationtové povrchově aktivní látky požadované v tomto vynálezu může negativně nabitý polymer (tj. s disociovanými karboxyly) vzájemně reagovat s kationtovou povrchově aktivní látkou a neiontovou povrchově aktivní látkou za vytvoření komplexu tvořeného třemi složkami, který pak nanáší neiontovou povrchově aktivní látku během čištění nečistoty a/nebo povrchu. I když mechanismus není zcela jasný, může to být způsobeno vzájemnou interakcí nabitého polymeru a směsných micel kationtové a neiontové povrchově aktivní látky.

## Čistící prostředek

### Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká kapalných čistících prostředků pro obecné použití na tvrdé povrchy, obsahujících neiontové povrchově aktivní látky a polymerní složky.

### Dosavadní stav techniky

Prostředky pro čištění tvrdých povrchů obecně obsahují jednu či více neiontových povrchově aktivních látek jako čistící agens, působící při odstraňování nečistoty z povrchu. Neiontové povrchově aktivní látky mají daleko lepší detergentní účinek vůči mastnému znečištění než nabitě povrchově aktivní látky a typicky se využívají v čistících prostředcích pro obecné použití na tvrdé povrchy jako jsou kuchyňské pracovní plochy, koupelnová zařízení, podlahy a podobně.

Velké množství neiontových povrchově aktivních látek je již známo a používáno v čistících prostředcích. Tyto povrchově aktivní látky například typicky obsahují alkoxylované alkoholy, popsané jako sloučeniny, vyráběné kondenzací alkylenových oxidových skupin majících hydrofilní povahu, s organickou hydrofobní sloučeninou, která může mít alifatický nebo alkylaromatický charakter. Délka hydrofilního nebo polyoxyalkylenového radikálu, který kondenzuje se kteroukoli konkrétní hydrofobní skupinou, může být snadno přizpůsobena k zisku vodou rozpustné sloučeniny, mající požadovaný stupeň rovnováhy mezi hydrofilními a hydrofobními prvky. Konkrétní příklady zahrnují kondenzační produkt

alifatických alkoholů, majících 8 až 22 uhlíkových atomů v uspořádání rovného nebo větveného řetězce, s ethylenoxidem, jako je kondenzát kokosového oleje a ethylenoxidu, mající 2 až 15 molů ethylenoxidu na 1 mol kokosového alkoholu. K jiným možnostem patří kondenzáty alkylfenolů, jejichž alkylová skupina obsahuje 6 až 12 uhlíkových atomů, s 5 až 25 moly ethylenoxidu na 1 mol alkylfenolu.

Začlenění složek do prostředků na bázi neiontových povrchově aktivních látek se tím úmyslem, že nanesení takových složek na povrchy poskytne ochrannou vrstvu vůči znečištění v jediném kroku postupu čištění, je známé. Zveřejněná patentová přihláška WO 94/26858 autorů zde předkládaného vynálezu ukazuje, jak mohou být použity určité aniontové polymery spolu s neiontovými povrchově aktivními látkami ke zlepšení jak počátečního čištění, tak i k prevenci opakovaného ukládání nečistot na tvrdé povrchy, které byly čištěny prostředky, obsahujícími takové polymery. Předpokládá se, že polymer nejen zlepšuje počáteční detergentnost prostředku, ale je také během čistícího postupu ukládán na povrch, kde zanechává ochranný film, který buď předchází adhezi nečistoty, anebo napomáhá jejímu odstranění. Kromě ukládání aniontových polymerů je známé také ukládání silikonových látek a fluorovaných povrchově aktivních látek k dosažení stejného účinku.

WO 94/26858 ukazuje, jak mohou být čistící prostředky, ukládající ochranný film nebo polymer, připraveny při hodnotách nízkého pH. Jak je uvedeno ve WO 94/26858, přínos takových polymerů byl ztracen, pokud byla zvýšena hodnota pH dřívějších výrobků. Navíc jednou ze známých obtíží kyselých výrobků je jejich schopnost poškozovat některé povrchy,

zejména smalty jako jsou ty, používané na vany. Přednost se dává také tomu, aby čisticí prostředky mohly být formovány při vysokém pH a poskytly tak zvláště dobrou detergentnost vzhledem k mastné nečistotě. Je proto žádoucí zvládnout formování výrobků v celém rozmezí pH od 3 do 11 při udržení výhod uvolňování znečištění a čištění za použití malé námahy, navržených ve shora uvedeném případě.

#### Podstata vynálezu

Autoři nyní stanovili, že přítomnost kationtové povrchově aktivní látky umožňuje zvýšení pH u neiontových a polymer obsahujících výrobků, aniž by byly ztraceny výhody, poskytované přítomností polymeru. I když se předpokládá, že to umožní překonání obtíží spojených s prostředky o nízkých hodnotách pH, začlenění kationtových povrchově aktivních látek má další výhody, jak je uvedeno níže.

Vynález tedy poskytuje čisticí prostředek o pH 3 až 12 pro tvrdé povrchy, obsahující:

- a) 1 až 30 % neiontové povrchově aktivní látky,
- b) 0,005 až 5 % vodou rozpustného, aniontového polymeru majícího průměrnou molekulovou hmotnost menší než 1 000 000, přičemž uvedený polymer neobsahuje skupiny kvarterního dusíku a poměr polymeru a neiontové látky je 0,1:1 či menší, a
- c) 0,005 až 5 % kationtové povrchově aktivní látky.

Další aspekt předkládaného vynálezu se týká způsobu

čištění tvrdých povrchů, který zahrnuje krok působení na povrch čistícím prostředkem o pH 3 až 12, obsahujícím:

- a) 1 až 30 % neiontové povrchově aktivní látky,
- b) 0,005 až 5 % vodou rozpustného, aniontového polymeru majícího průměrnou molekulovou hmotnost menší než 1 000 000, přičemž uvedený polymer neobsahuje skupiny kvarterního dusíku a poměr polymeru a neiontové látky je 0,1:1 či menší, a
- c) 0,005 až 5 % kationtové povrchově aktivní látky.

Aniž by bylo žádoucí omezovat předkládaný vynález odkazem na jakoukoli teorii působení, předpokládá se, že zvýšená detergentnost neiontových povrchově aktivních látek při nízkém (kyselém) pH a v přítomnosti polymeru je způsobena vytvořením komplexu vázaného vodíkovými můstky mezi neiontovou povrchově aktivní látkou a nanabitými, nedisociovanými kyselými karboxylovými skupinami polymeru. S rostoucí hodnotou pH kyselá skupiny polymeru disociují a komplex vázaný vodíkovými můstky není dále vytvářen. Předpokládá se, že v přítomnosti kationtové povrchově aktivní látky požadované v tomto vynálezu může negativně nabitý polymer (tj. s disociovanými karboxyly) navzájem reagovat s kationtovou povrchově aktivní látkou a neiontovou povrchově aktivní látkou za vytvoření komplexu tvořeného třemi složkami, který pak neiontovou povrchově aktivní látku ukládá během čištění nečistoty a/nebo povrchu. I když mechanismus není zcela jasný, může to být způsobeno vzájemnou interakcí nabitého polymeru a směsných micel kationtové a neiontové povrchově aktivní látky.

Předpokládá se, že nanesení (uložení) komplexu na povrch přináší dva výsledky. Nejprve je zvýšena koncentrace povrchově aktivní látky na povrchu, což přináší zlepšené čištění v počátečním cyklu čištění a snížení tak zvané primární práce při čištění. Předpokládá se také, že komplex, nebo alespoň některá jeho část, zůstává na povrchu i po čištění a předchází opětovnému usazení nečistoty na povrch nebo ho snižuje, čímž činí povrch snadněji čistitelným v sekundárním cyklu čištění a v následných cyklech čištění, tj. snižuje "druhotnou" námahu při čištění.

Přítomnost kationtové povrchově aktivní látky v prostředcích podle vynálezu může také poskytnout protimikrobiální účinek během primárního čištění, kde kationtová látka je protimikrobiální. Za použití prostředků podle vynálezu je možné v populacích bakterií dosáhnout snížení v řádu log 5. Autoři překvapivě stanovili, že prostředky podle vynálezu, obsahující protimikrobiální kationtové povrchově aktivní látky, vykazují na jimi ošetřených površích déle trvající hygienické podmínky a protimikrobiální účinek může být uchován dokonce i po spláchnutí povrchů. Předpokládá se, že je to částečně způsobeno zachycením protimikrobiálních složek prostředků na povrchu a částečně působením prostředků v prevenci opětovné adheze mikrobů na povrch.

Třetí aspekt předkládaného vynálezu se potom týká použití vodou rozpustného aniontového polymeru o průměrné molekulové hmotnosti menší než 1 000 000 v čistících prostředcích na povrchy, obsahujících aniontovou povrchově aktivní látku a protimikrobiální kationtovou povrchově aktivní látku, přičemž tento polymer neobsahuje skupiny

kvarterního dusíku, k prodloužení protimikrobiální účinnosti protimikrobiální kationtové povrchově aktivní látky na uvedený povrch.

Jak bude podrobněji vysvětleno dále, prostředky podle vynálezu mohou obsahovat další přínosné složky, které se budou usazovat na povrch během postupu čištění, prováděného takovými prostředky.

Dále jsou podrobněji uvedeny různé upřednostňované a zásadní rysy vynálezu.

### **Polymery**

Vodou rozpustný polymer je podstatnou složkou prostředků podle předkládaného vynálezu.

Jak bylo zmíněno výše, polymery podle vynálezu jsou vodou rozpustné polymery o průměrné molekulové hmotnosti menší než 1 000 000 a neobsahující skupiny kvarterního dusíku. Takovými polymery jsou typicky polymery nesoucí karboxylátové funkční skupiny, i když vyloučeno není ani použití jiných aniontových polymerů. V kontextu předkládaného vynálezu jsou aniontovými polymery ty, které nesou záporný náboj nebo podobné polymery v protonované formě. Použity mohou být i směsi polymerů.

Ve ztělesněních předkládaného vynálezu jsou upřednostňovanými polymery takové, které jsou na trhu snadno dostupné. Jsou to polymery kyseliny akrylové či metakrylové nebo polymery maleinového anhydridu, anebo kopolymery jedné či více z uvedených látek, kombinovaných vzájemně nebo s

jinými monomery.

Zvláště vhodné polymery zahrnují polyakrylovou kyselinu, polymaleinový anhydrid a jejich kopolymery s ethylenem, styrenem a methylvinyletherem.

Nejupřednostňovanějšími polymery jsou kopolymery maleinového anhydridu, zvláště ty, vytvořené se styrenem, kyselinou akrylovou, methylvinyletherem a ethylenem.

Molekulová hmotnost polymerů činí s výhodou alespoň 5 000, lépe alespoň 50 000 a nejlépe přesahuje 100 000. Bylo zjištěno, že polymerem vhodným pro použití v prostředcích podle vynálezu je VERSICOL E-11 (zaps. značka) od firmy Allied Colloids, který je tvořen polyakrylovou kyselinou.

Čistící prostředky na bázi povrchově aktivní látky typicky obsahují alespoň 0,01 hmotnostního % polymeru na výrobek. Kladné působení přítomnosti polymeru, týkající se zlepšení čistících schopností, může být zjištěno i tehdy, pokud jsou přítomny velmi malé hladiny polymeru a povrchově aktivní látky. Tato vlastnost nízkého prahu koncentrace je zvláště výhodná u takových použití vynálezu, kde se očekává značné zředění prostředku, jako u čištění podlah.

Hladina polymeru činí s výhodou 0,05 až 5,0 hmotn. %. Při této hladině se stávají zvláště významnými výhody zabránění opětovnému zašpinění. Ještě lépe je přítomno 0,2 až 2,0 hmotnostního % polymeru. Autoři stanovili, že vyšší hladiny polymeru neposkytují významné výhody při dalším čištění s obvyklými faktory zředění, zatímco cena prostředků roste. Předpokládá se, že vyšší hladiny polymeru zvyšují

22.11.99

viskozitu výrobku a zabraňují navlhání výrobku a pronikání nečistoty. Ovšem u koncentrovaných výrobků, které se před použitím významně ředí, může činit výchozí hladina polymeru až 5,0 hmotn. %.

Jak bylo uvedeno výše, molekulová hmotnost polymeru je s výhodou nižší než 1 000 000 Daltonů. Předpokládá se, že s rostoucí molekulovou hmotností polymeru se snižuje výhodnost čištění.

#### **Povrchově aktivní látky**

Podstatným rysem je, že prostředky podle předkládaného vynálezu obsahují alespoň jednu neiontovou povrchově aktivní látku. Prostředek podle vynálezu obsahuje detergentně aktivní látky, které mohou být zvoleny z komerčně dostupných neiontových detergentně aktivních látek. Vhodné neiontové detergentně aktivní sloučeniny mohou být šířeji popsány jako sloučeniny vyráběné kondenzací alkylenoxidových skupin, které mají hydrofilní charakter, s organickou hydrofobní sloučeninou, která může mít alifatický nebo alkyloaromatický charakter. Zvláštní přednost se dává alkoxylovaným alkanolům.

Délka hydrofilního nebo polyoxyalkylenového radikálu, který kondenzuje s jakoukoli konkrétní hydrofobní skupinou, může být snadno upravena k získání vodou rozpustné sloučeniny, mající požadovaný stupeň rovnováhy mezi hydrofilními a hydrofobními prvky. Obecně budou sloučeniny alkoxylovány alkoholy, majícími alkylové řetězce  $C_8$  až  $C_{22}$  a 1 až 20 molárních ekvivalentů ethylenoxidových a/nebo propylenoxidových zbytků na ně navázaných.

Konkrétní příklady zahrnují kondenzační produkt alifatických alkoholů, majících 8 až 18 uhlíkových atomů v konfiguraci rovného nebo větveného řetězce, s 2 až 15 moly oxidu ethylnatého. Příklady takových látek zahrnují ethylenoxidový kondenzát kokosového oleje, mající 2 až 15 molů ethylenoxidu na 1 mol kokosového alkoholu; kondenzáty alkylfenolů, jejichž alkylová skupina obsahuje 6 až 12 uhlíkových atomů, s 5 až 25 moly oxydu ethylnatého na 1 mol alkylfenolu.

Upřednostňovanými neiontovými povrchově aktivními látkami jsou kondenzační produkty alkoholů o 9 až 15 atomech uhlíku se 3 až 10 moly oxidu ethylnatého. Ve ztělesněních vynálezu autoři zjistili, že vhodné jsou neiontové povrchově aktivní látky s ethoxylovaným alkoholem série DOBANOL (zaps. značka) od firmy Shell. Upřednostňované látky zahrnují DOBANOL 91-5 (zaps. značka) [ $C_9$  až  $C_{11}$  alkyl, 5 EO alkylethoxylát od firmy Shell] a DOBANOL 91-8 (zaps. značka) [ $C_9$  až  $C_{11}$  alkyl, 8 EO alkylethoxylát od firmy Shell].

Použity mohou být také směsi neiontových povrchově aktivních látek. Jak bude podrobněji popsáno níže, tyto směsné systémy mají určité výhody v nepělivosti výrobků.

Alternativní neiontové povrchově aktivní látky, o nichž se uvažuje, zahrnují kondenzáty reakčního produktu ethylendiaminu a oxidu propylnatého s oxidem ethylnatým, které obsahují 40 až 80 % polyoxyethylenových radikálů vzhledem ke hmotnosti a mají molekulovou hmotnost od 5 000 do 11 000; terciární aminoxidy o struktuře  $R_3NO$ , kde jednou skupinou R je alkylová skupina o 8 až 18 uhlíkových atomech a ostatními skupinami R jsou methylové, ethylové nebo

hydroxyethylové skupiny, například dimethyldodecylaminoxid; terciární fosfinové oxidy i struktury  $R_3PO$ , kde jednou skupinou R je alkylová skupina o 10 až 18 uhlíkových atomech a ostatními skupinami R jsou alkylové nebo hydroxyalkylové skupiny o 1 až 3 uhlíkových atomech, např. dimethyldodecylfosfinoxid; dialkylsulfoxidy o struktury  $R_2SO$ , kde jednou skupinou R je alkylová skupina o 10 až 18 uhlíkových atomech a ostatními skupinami R jsou methylové nebo ethylové skupiny, např. methyltetradecylsulfoxid; alkylolamidy mastných kyselin; alkylenoxidové kondenzáty alkylolamidů mastných kyselin a alkylmerkaptanů. Navíc se předpokládá, že jako neiontové povrchově aktivní látky mohou být použity i alkylpolyglykosidové povrchově aktivní látky.

Množství detergentně aktivní neiontové látky, používané v prostředku podle vynálezu, bude obecně od 1 do 30 hmotnostních %, s výhodou pak od 3 do 15 hmotnostních %. Množství převyšující 15 hmotn. % aktivní látky vykazují malé zvýšení čistící schopnosti při použití prostředku, ačkoli taková vysoká množství mohou být použita ve výrobcích, které jsou před použitím určeny ke značnému naředění. Typické prostředky budou obsahovat 5 až 10 hmotnostních % neiontové aktivní látky na výrobek.

Aniontové povrchově aktivní látky mohou být přítomné v poměrně malých množstvích, i když se dává přednost nepřítomnosti aniontové povrchově aktivní látky v prostředku. Jak je podrobněji popsáno dále, malá množství aniontové povrchově aktivní látky mohou být přítomna ve formě mýdel jako část protipěnového systému. Přednost se dává tomu, aby prostředky podle vynálezu obsahovaly méně než 2 hmotn. % a

lépe méně než 1 hmotnostní % aniontové povrchově aktivní látky.

Kationtové povrchově aktivní látky mají typicky obecný vzorec  $R_1R_2R_3R_4N^+X^-$ , kde veškeré radikály jsou uhlovodíky s hydroxydovou substitucí nebo bez ní, přičemž alespoň jeden z radikálů  $R_1$  až  $R_4$  je  $C_6$  až  $C_{22}$  alkyl, alkaryl nebo hydroxyalkyl, alespoň jeden z radikálů  $R_1$  až  $R_4$  je  $C_1$  až  $C_4$  alkyl nebo hydroxyalkyl a  $X$  je jednomocný aniontový ekvivalent.

Kationtovými povrchově aktivními látkami jsou s výhodou kvarterní dusíkové sloučeniny s obecným vzorcem  $R_1R_2R_3R_4N^+X^-$ , kde  $R_1$  a  $R_2$  jsou stejný nebo odlišný  $C_1$  až  $C_4$  alkyl nebo hydroxyalkyl,  $R_3$  je  $C_6$  až  $C_{22}$  alkyl, alkaryl nebo hydroxyalkyl,  $R_4$  je  $C_1$  až  $C_{22}$  alkyl, alkaryl nebo hydroxyalkyl a  $X$  je jednomocný aniontový ekvivalent.

Jednomocný aniontový ekvivalent  $X$  je s výhodou halogen, nejlépe chlorid nebo bromid.

$R_1$  a  $R_2$  jsou s výhodou methyl. Ve ztělesněních podle vynálezu je  $R_3$  s výhodou  $C_8$  až  $C_{18}$  alkyl a lépe  $C_{10}$  až  $C_{16}$  alkyl. Ve ztělesněních podle vynálezu je  $R_4$  s výhodou methyl,  $C_8$  až  $C_{18}$  alkyl nebo benzyl. Používané kationtové povrchově aktivní látky mohou tedy mít tři radikály s "krátkým řetězcem" jako je methyl a jeden v tuku rozpustný radikál s "dlouhým řetězcem", anebo dva "krátké řetězce" a dva v tuku rozpustné "dlouhé řetězce", kde "dlouhé řetězce" mohou být rovným nebo větveným uhlovodíkem nebo mohou obsahovat aromatické kruhy.

Další výhodou začlenění kationtové povrchově aktivní látky v prostředcích podle vynálezu je to, že upřednostňované kationtové povrchově aktivní látky propůjčují prostředku protimikrobiální vlastnosti. Autoři předkládaného vynálezu překvapivě zjistili, že prostředky podle vynálezu, obsahující kationtové povrchově aktivní látky s protimikrobiálním působením, vytvářejí déle trvající hygienické podmínky na površích, ošetřených takovými prostředky.

Zvláště vhodné kationtové povrchově aktivní látky zahrnují bromid cetyltrimethylamonia (CTAB), ztužený di-lojový dimethylamoniumchlorid (dostupný na trhu jako BARDAC 2250), chlorid benzalkonia a jejich směsi.

Zvláště se upřednostňují kationtové povrchově aktivní látky obsahující jeden arylový substituent, neboť se předpokládá, že poskytnou zvláště dobré protimikrobiální účinky.

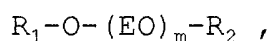
Typická množství kationtové povrchově aktivní látky se budou pohybovat v rozmezí od 0,05 do 3 hmotn. % na výrobek. Upřednostňovaná množství kationtové povrchově aktivní látky budou kolem 1 až 3 hmotn. %.

Celkové množství detergentně aktivní sloučeniny, která má být použita v čistícím prostředku podle vynálezu, bude obecně činit 1,5 až 30 hmotn. %, lépe 2 až 20 hmotn. % a nejlépe 5 až 20 hmotn. %.

#### **Rozpouštědla**

V prostředcích podle vynálezu mohou být přítomna také rozpouštědla.

Přednost se dává tomu, aby prostředky podle vynálezu neobsahovaly více než 2 hmotnostní % rozpouštědel o obecném vzorci:



kde  $R_1$  a  $R_2$  jsou nezávisle  $C_2$  až  $C_6$  alkyl nebo H, ne však oba zároveň vodíkovým atomem, "m" a "n" jsou nezávisle rovné 0 až 5. Předpokládá se, že použití polymerů v prostředcích podle předkládaného vynálezu může vyvážit jinak škodlivé účinky kteréhokoli rozpouštědla, které je přítomné, pokud se výrobek používá na určité plastické hmoty.

Větší přednost se dává tomu, aby byla přítomna nejvýše 2 hmotn. % rozpouštědla, zvoleného ze skupiny, zahrnující mono-n-butylether diethylenglykolu, mono-n-butylether monoethylenglykolu, n-butylether propylenglykolu a jejich směsi. S výhodou není účinně přítomno žádné jiné rozpouštědlo než voda.

#### Vazebná činidla kovového iontu

Prostředky podle vynálezu s výhodou obsahují buď detergentní buildery (snižují hladinu vodných vápenatých iontů v práci tekutině a napomáhají tvorbě alkalického pH), anebo sekvestrační činidla kovových iontů nepůsobící jako builder; společně jsou tyto látky známé jako vazebná činidla kovových iontů.

Vhodná vazebná činidla kovových iontů zahrnují nitrilotriacetáty, polykarboxyláty, citráty, dikarboxylové kyseliny, vodou rozpustné fosfáty a zvláště polyfosfáty,

směsi ortho- a pyrofosfátu, zeolity a směsi uvedených látek. Taková činidla mohou navíc působit jako abrasiva, pokud jsou přítomné v množství převyšujícím jejich rozpustnost ve vodě, jak je zde vysvětleno. Obecně, pokud je vazebným činidlem kovového iontu builder, bude s výhodou tvořit 0,05 až 25 hmotn. % prostředku.

Volitelně mohou být použita také vazebná činidla kovových iontů jako jsou ethylendiamintetraacetáty (např. EDTA), aminopolyfosfonáty (např. ty, které jsou dostupné jako série látek "DEQUEST" /zaps. značka/), fosfáty a široká řada dalších polyfunkčních organických kyselin a solí (včetně látek jako je diacetát methylglycinu, MGDA).

Předpokládá se, že zvláštní, další výhodou začlenění vazebných činidel kovových iontů, přednostně organických acetátů a ještě lépe MGDA či EDTA, je to, že protimikrobní působení kationtových povrchově aktivních látek je zvýšeno zejména vůči Gram-negativním bakteriím, zvláště v podmínkách tvrdé vody.

Upřednostňované množství vazebných činidel kovových iontů činí 0,05 až 5 hmotn. %, lépe 0,1 až 3,0 hmotn. % a nejlépe 1,5 až 3 hmotn. %. V upřednostňovaných prostředcích obsahujících kolem 2 % kationtové povrchově aktivní látky poskytne 1,5 až 3,0 % organického acetátového sekvestračního činidla snížení životnosti bakterií v řádu log 5, a to i vůči rezistentním bakteriálním kmenům jako je *Pseudomonas aeruginosa*.

Upřednostňované prostředky podle vynálezu obsahují 1,5 až 3,0 hm. % MGDA nebo EDTA.

Kromě výhod při čištění autoři stanovili, že prostředek obsahující polymer, alkohol, ethoxylát, kationtovou povrchově aktivní látku a sekvestrační činidlo, má další výhodu v tom, že snižuje adhezi houbových a/nebo bakteriálních spór na povrchy. To je podrobněji popsáno dále ve vztahu k příkladům.

### **Menší složky**

Prostředky podle vynálezu mohou obsahovat další složky, které napomáhají jejich čistící účinnosti a obecné použitelnosti.

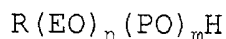
Další volitelnou složkou prostředků podle vynálezu je typicky činidlo regulující tvorbu mydlin, které může být použito u prostředků podle vynálezu, majících sklon k vytváření nadbytku mydlin při použití. Příkladem činidla regulujícího mydliny je mýdlo. Mýdla jsou sole mastných kyselin a zahrnují mýdla alkalických kovů, jako jsou sodné, draselné, amonné a alkanolamonné sole vyšších mastných kyselin, obsahujících asi 8 až asi 24 uhlíkových atomů a s výhodou asi 10 až asi 20 uhlíkových atomů. Zvláště vhodné jsou sodné a draselné a mono-, di- a triethanolaminové sole směsí mastných kyselin, získaných z kokosového oleje a podzemnicového oleje. Pokud je mýdlo použito, může jeho množství tvořit alespoň 0,005 % a lépe 0,5 % až 2 % hmotnosti prostředku.

Dalším příkladem činidel regulujících vznik mydlin jsou organická rozpouštědla, hydrofobní oxidy křemíku, silikonové oleje a uhlovodíky.

Alternativní činidlo regulující vznik mydlin zahrnuje

směsnou EO/PO (ethoxylovanou/propoxylovanou) neiontovou povrchově aktivní látku. Vhodné ethoxylované/propoxylované neiontové detergenty obsahují kondenzační produkt alifatických alkoholů, majících 8 až 22 uhlíkových atomů v konfiguraci rovného nebo větveného řetězce, s ethylenoxidem a propylenoxidem, jako je ethylenoxid/propylenoxidový kondenzát kokosového oleje, mající dohromady 2 až 15 molů ethylenoxidu a propylenoxidu na 1 mol kokosového alkoholu. Přednost se dává tomu, aby se molární poměr ethylenoxidu vůči propylenoxidu pohyboval v rozmezí od 1:5 do 5:1.

Zvláště upřednostňované ethoxylované/propoxylované neiontové látky zahrnují molekuly obecného vzorce:



kde R je akylový zbytek mající průměrnou délku uhlíkového řetězce  $C_8$  až  $C_{14}$ , lépe pak  $C_9$  až  $C_{11}$ , EO je ethylenoxidový zbytek, n je 1 až 10, PO je propylenoxidový zbytek a m je 1 až 5. Zvláště upřednostňovaná látká má složení  $C_9$  až  $C_{11}$ , 5 až 8 EO, 1 až 3 PO a nejlépe  $C_9$  až  $C_{11}$ , 6EO, 2PO.

Množství ethoxylované/propoxylované neiontové detergentně aktivní látky, jež má být použita v prostředku podle vynálezu, se bude obecně pohybovat od 2 do 10 hmotn. % a nejlépe od 3 do 6 hmotn. %.

Upřednostňované poměry ethoxylované povrchově aktivní látky vůči ethoxylované/propoxylované povrchově aktivní látce spadají do rozmezí 4:1 až 2:1 s tím, že z obou povrchově aktivních látek je ta ethoxylovaná přítomna v hmotnostním přebytku.

Prostředky podle vynálezu rovněž obsahují, kromě již zmíněných přísad, jiné volitelné přísady jako jsou regulátory pH, sluneční filtry, barviva, optické zjasňovače, činidla nepomáhající rozpouštění nečistot, enzymy, slučitelná bělicí činidla, činidla kontrolující tvorbu gelu, činidla stabilizující prostředek při zmražení a roztátí, přídatné biocidní látky, konzervační činidla, detergentní hydrotropní látky, parfémy a zneprůhledňující činidla.

Hydrotropní látky jsou vhodnými volitelnými složkami. Předpokládá se, že použití hydrotropních látek umožní zvýšit bod tvorby zákalu v prostředcích bez potřeby přidání aniontových povrchově aktivních látek.

Vhodné hydrotropní látky zahrnují toluensulfonáty alkalického kovu, močovinu, xylen- a kumensulfonáty alkalického kovu, alkoholy a glykoly o krátkém řetězci, s výhodou  $C_2$  až  $C_5$ . Přednost se z těchto hydrotropních látek dává sulfonátům, zvláště pak kumen- a toluensulfonátům.

Typická množství hydrotropní látky se pohybují od 0 do 5 % u sulfonátů. Vyžadovány jsou i odpovídajícím vysoké hladiny močoviny a alkoholů. Hydrotropní látky nejsou obecně nutné u zředěných výrobků.

Vzhledem k tomu, že prostředky podle vynálezu účinně obsahují prostředky pro ukládání komplexu povrchově aktivní látka/polymer na čištěný povrch, předpokládá se, že prostředky podle vynálezu mohou dále obsahovat složky, jejichž usazení na povrch je žádoucí. Tři upřednostňované třídy přídatných složek představují parfemy, protimikrobiální složky nemající charakter kationtové povrchově aktivní látky

a odpuzovače hmyzu a/nebo insekticidy.

Vzhledem k tomu, že prostředky podle vynálezu už obsahují kationtovou povrchově aktivní látku a jsou alkalické, některé protimikrobiální aktivity jsou nacházeny již v prostředcích. Vhodné přídatné protimikrobiální složky nemající charakter kationtové povrchově aktivní látky jsou v oboru známy. Typické příklady této třídy látek zahrnují protimikrobiální parfemové oleje a složky olejů.

Typická množství nekationtových protimikrobiálních činidel se v prostředcích pohybují od 0,01 do 8 %, přičemž množství 0,05 až 4,0 hmotn. % a zvláště kolem 2 hmotn. % se upřednostňují u normálních prostředků a až dvojnásobky či čtyřnásobky takových koncentrací jsou přítomné v tak zvaných koncentrovaných výrobcích. U sprejem nanášených výrobků bude koncentrace protimikrobiálních činidel v rozmezí od 0,05 do 0,5 hmotn. %.

Ke zvláště vhodným odpuzovačům hmyzu (repelentům) patří silice jako jsou ty rodu *Mentha*, zejména *Mentha arvensis*, *Mentha piperita*, *Mentha spicata* a *Mentha cardica*, východoindická lemongrasová silice, citronová silice, citronellová silice, cedrová a borovicová silice; terpenoidy, zvláště limonen, karvon, cineol, linalool, kafrová pryskyřice (gum camphor), citronellal, alfa a beta terpenol, kyselina fencholová, borneol, isoborneol, bornylacetát a isobornylacetát. Nejupřednostňovanějšími odpuzovači hmyzu jsou terpenoidy, zvláště limonen. Z výše uvedených olejů mnohé vykazují protibakteriální účinky, stejně jako to, že jsou odpuzovači hmyzu a/nebo parfemy.

Požadované množství odpuzovače hmyzu se bude lišit podle povahy použité látky. Pro esenciální oleje a terpenoidy budou upřednostňovaná množství činit 0,1 až 5,0 % na výrobek.

Přednost se dává tomu, aby prostředky podle tohoto vynálezu v zásadě neobsahovaly abrazivní částice.

Upřednostňovaná hodnota pH čistých výrobků je 7 až 12 s tím, že se větší přednost dává hodnotě pH v rozmezí 7 až 11 a vzhledem k vyvážení účinnosti čištění a hygienické účinnosti se zvláště upřednostňuje hodnota pH kolem 10 až 11.

Zvláště upřednostňovanými prostředky podle předkládaného vynálezu jsou pohyblivé vodné kapaliny, mající pH mezi 7 a 12 (s výhodou mezi 7 a 11), které obsahují:

- (a) 5 až 20 hmotn. % ethoxylovaného, 2-15 EO,  $C_8-C_{18}$  alkoholu,
- (b) méně než 1 hmotn. % aniontové povrchově aktivní látky,
- (c) 0,2 až 2,0 hmotn. % vodou rozpustného aniontového polymeru, majícího průměrnou molekulovou hmotnost menší než 1 000 000, přičemž uvedený polymer je polymerem alespoň jedné látky ze skupiny, tvořené kyselinou akrylovou, kyselinou methakrylovou a maleinovým anhydridem, s alespoň jednou látkou ze skupiny, tvořené kyselinou akrylovou, kyselinou methakrylovou, maleinovým anhydridem, ethylenem, styrenem a methylvinyletherem, a
- (d) 0,05 až 5,0 hmotn. % (s výhodou 0,05 až 2,0 hmotn. %)

kationtové povrchově aktivní látky, která je kvarterní dusíkovou sloučeninou o obecném vzorci  $R_1R_2R_3R_4N^+X^-$ , kde  $R_1$  a  $R_2$  je stejný nebo odlišný  $C_1$  až  $C_4$  alkyl nebo hydroxyalkyl,  $R_3$  je  $C_6$  až  $C_{22}$  alkyl, alkaryl nebo hydroxyalkyl,  $R_4$  je  $C_1$  až  $C_{22}$  alkyl, alkaryl nebo hydroxyalkyl a  $X$  je jednomocný aniontový ekvivalent, a

- (e) ne více než 2 % rozpouštědla, zvoleného se skupiny zahrnující mono-n-butylether diethylenglykolu, mono-n-butylether ethylenglykolu, n-butylether propylenglykolu a směsi těchto látek.

Ještě upřednostňovanějšími prostředky podle vynálezu jsou prostředky, popisované v předchozím odstavci, avšak obsahující kationtovou povrchově aktivní látku, která má protimikrobiální účinky (jako chlorid benzalkonia) a vazebné činidlo kovového iontu, které je organickým acetátem. Takové prostředky vykazují zlepšenou schopnost primárního i sekundárního čištění při vysokém pH a mají účinné a přetrvávající protimikrobiální účinky vůči širokému spektru mikrobů.

Vyráběny mohou být i prostředky obsahující v zásadě suchý prášek, které vytvářejí prostředky podle vynálezu po přidání vody.

K dalšímu porozumění předkládanému vynálezu bude tento vynález dále popsán pomocí příkladů, na které se však neomezuje.

### Příklady provedení vynálezu

#### **Příklady 1 až 6: primární a sekundární čištění**

Ve všech níže popsaných příkladech čištění bylo stanovené množství nečistoty (na bázi netěkavých látek) nanášeno sprejovým nástřikem na testovaný povrch "DECAMEL" (zaps. značka od firmy Formica) o ploše velikosti "A4". Nečistota obsahovala 1 % tripalmitátu glycerolu, 0,5 % trioleátu glycerolu, 0,5 % kaolinu, 0,2 % tekutého parafínu, 0,1 % kyseliny palmitové a 0,02 % živočišného uhlí v methylovaných alkoholech. Nečistota byla před čištěním ponechána po určený časový úsek stárnout při laboratorní teplotě. Počáteční práce, vyžadovaná k vyčištění povrchu, je níže uváděna jako primární čistící práce.

Pokud byl testován sekundární čistící přínos pro zjištění schopnosti zabránit opětovnému zašpinění, byly desky DECAMEL předem ošetřeny testovaným prostředkem a vydatně opláchnuty před zašpiněním. Práce vynaložená k vyčištění znovu ušpiněných povrchů je známa jako sekundární čistící práce.

U obojího, primárního i sekundárního čištění, byla měřena celková práce, použitá k odstranění nečistoty z testovaného povrchu pomocí celulosové porézní tkaniny za použití vybavení, doplněného prostředky k měření práce pro určení celkové práce, aplikované na povrch. Vzhledem k variabilitě pokusných podmínek by u následně uváděných dat neměly být porovnávány výsledky mezi seriemi pokusů, uváděných v různých tabulkách.

Prostředky obsahovaly neiontovou povrchově aktivní látku a vodu s polymerem a bez něho a s kationtovou povrchově aktivní látkou a bez ní. Použitými neiontovými povrchově aktivními látkami byly DOBANOL 91-5 (zaps. značka) [ $C_9$  až  $C_{11}$  alkyl, 5 EO alkylethoxylát od firmy Shell] a DOBANOL 91-8 (zaps. značka) [ $C_9$  až  $C_{11}$  alkyl, 8 EO alkylethoxylát od firmy Shell]. Polymerem dokreslujícím předkládaný vynález byla polyakrylová kyselina (VERSICOL E11 [zaps. značka] od firmy Allied Colloids), mající průměrnou molekulovou hmotnost 250 000 Daltonů. Použitými kationtovými povrchově aktivními látkami byly bromid  $C_n$ -alkyl-trimethylamonium ( $C_n$ TAB: kde n je 12, 14 a 16) a bromidy dicetyldimethylamonium a tricetylmethylamonium (DTAB a TTAB). Hodnota pH prostředků byla regulována hydroxidem sodným nebo pufracním systémem karbonát/bikarbonát, jak je uvedeno.

Příklady 1a až 1d v Tabulce 1 uvedené níže ukazují primární čistící práci, potřebnou vynaložit při použití prostředků obsahujících uvedené látky, na dříve uvedenou nečistotu, ponechanou stárnout dva dny po nanesení nečistoty ve vrstvě  $0,5 \text{ mg/cm}^2$ .

Tabulka 1

|                     | 1a   | 1b    | 1c   | 1d    |
|---------------------|------|-------|------|-------|
| Dobanol 91-5        | 7 %  | 7 %   | 7 %  | 7 %   |
| cetyl-TAB           | -    | -     | 1 %  | 1 %   |
| Versicol E11        | -    | 0,5 % | -    | 0,5 % |
| karbonát/bikarbonát | pH 9 | pH 9  | pH 9 | pH 9  |
| čistící práce (N/s) | 1036 | 769   | 689  | 412   |

Z Tabulky 1 lze vidět, že primární čistící práce je při alkalickém pH minimalizována v přítomnosti jak kationtové povrchově aktivní látky, tak i polymeru (příklad 1d), zatímco větší práce je vyžadována, pokud jsou nepřítomny jedna nebo obě tyto složky (srovnáno se srovnávacími příklady 1a, 1b a 1c). Předpokládá se, že je to zapříčiněno vytvořením komplexu polymer/povrchově aktivní látka, který zvyšuje koncentraci povrchově aktivní látky na povrchu.

Tabulka 2 níže ukazuje účinek typu kationtové látky na primární čistící práci. Pokusy byly prováděny za použití dříve uváděné nečistoty, ponechané stárnout jeden den po nanesení nečistoty ve vrstvě  $0,25 \text{ mg/cm}^2$ .

Tabulka 2

|                     | 2a   | 2b    | 2c   | 2d    | 2e   | 2f    | 2g   | 2h    |
|---------------------|------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|
| Dobanol 91-8        | 7 %  | 7 %   | 7 %  | 7 %   | 7 %  | 7 %   | 7 %  | 7 %   |
| TTAB                | -    | -     | 1 %  | 1 %   | -    | -     | -    | -     |
| DTAB                | -    | -     | -    | -     | 1 %  | 1 %   | -    | -     |
| CTAB                | -    | -     | -    | -     | -    | -     | 1 %  | 1 %   |
| Versicol E11        | -    | 0,5 % |      | 0,5 % | -    | 0,5 % | -    | 0,5 % |
| hydroxid do         | pH 9 | pH 9  | pH 9 | pH 9  | pH 9 | pH 9  | pH 9 | pH 9  |
| čisticí práce (N/s) | 1754 | 1408  | 1520 | 399   | 1728 | 617   | 1324 | 442   |

Z Tabulky 2 je zřejmé, že při srovnávání s kontrolou (srovnávací příklad 2a) je primární čistící práce ve všech případech výrazně snížena kombinací povrchově aktivní látky, polymeru a kationtové látky (příklady 2d, 2f a 2h) oproti systémům, do nichž byla přidána pouze kationtová látka (2c, 2e a 2g). Přidání samotného polymeru v nepřítomnosti kationtové povrchově aktivní látky (srovnávací příklad 2b) neposkytuje významné snížení primární čistící práce při daném pH. Je zřejmé, že z různých použitých kationtových látek nejnižší čistící práci poskytly materiály TTAB a CTAB.

Níže uvedená Tabulka 3 dále dokresluje účinek pH u prostředků, obsahujících 7% Dobanol 91-5 a 0,5% Versicol E11 v přítomnosti různých hladin CTAB při uváděném pH. Hodnota pH byla regulována hydroxidem a pokusy byly prováděny za použití dříve uváděné nečistoty, ponechané stárnout jeden den po nanesení nečistoty ve vrstvě  $0,25 \text{ mg/cm}^2$ . Výsledky jsou uváděny jako celková primární práce k vyčištění v N/s.

Tabulka 3

|             | 3a   | 3b   | 3c    |
|-------------|------|------|-------|
| pH          | pH 6 | pH 8 | pH 10 |
| 0 % CTAB    | 213  | 262  | -     |
| 0,25 % CTAB | 163  | 195  | 193   |
| 0,5 % CTAB  | 142  | 180  | 175   |
| 1 % CTAB    | 151  | 131  | 190   |

Z Tabulky 3 je zřejmé, že v tomto rozmezí pH primární čistící práce obecně klesá s rostoucím množstvím kationtové povrchově aktivní látky.

Tabulka 4 poskytuje další údaje k účinku pH u prostředků, obsahujících celkově 8 % aktivní látky a 0,5% Versicol E11 v přítomnosti různých množství CTAB (C) a DTAB (D) při udávaném pH. Nekationtovou aktivní látkou je Dobanol 91-5. Hodnota pH byla regulována hydroxidem a pokusy byly prováděny za použití dříve uváděné nečistoty, ponechané stárnout jeden den po nanesení nečistoty ve vrstvě 0,25 mg/cm<sup>2</sup>. Výsledky jsou uváděny jako celkové primární práce k vyčištění v N/s.

Tabulka 4

|                        | 4a   | 4b   | 4c   | 4d   |
|------------------------|------|------|------|------|
| pH                     | pH 4 | pH 7 | pH 4 | pH 7 |
| typ kationt. látky     | C    | C    | D    | D    |
| 0,00% kationtová látka | 162  | 749  | 162  | 749  |
| 0,13% kationtová látka | 171  | 399  | 171  | 308  |
| 0,25% kationtová látka | 188  | 288  | 173  | 227  |
| 0,50% kationtová látka | 190  | 403  | 162  | 269  |

Z Tabulky 4 je zřejmé, že pokud není přítomna kationtová povrchově aktivní látka, prostředky vykazují slabou čistící účinnost při vyšším pH. V oblasti nižšího pH (příklady 4a a 4c) se účinek uvedený ve WO 94/26858 zdá vyvolávat snížení požadavků na primární čistící práci a neprojevuje se zde žádný významný účinek přidání kationtové látky (pokud nějak, působí prostředky trochu hůře), ačkoli jsou stále dosahovány příznivé výsledky čištění.

V oblasti vyššího pH (příklady 4b a 4d) je zřejmé, že přidání kationtové povrchově aktivní látky významně snižuje

čistící práci a umožňuje systémům s neiontovou povrchově aktivní látkou a polymerem dosahovat podobných výsledků jako jsou ty, získané s mnohem kyselějšími výrobky.

Níže uváděná Tabulka 5 ukazuje účinek pozměnění množství neiontové povrchově aktivní látky na požadavek energetické práce primárního čištění a na bod zákalu. Prostředky obsahují 7 % směsi Dobanolu 91-5 a Dobanolu 91-8, 1 % CTAB a 0,5 % Versicolu E11. Tabulka uvádí procentní množství Dobanolu 91-8 v neiontové části směsi povrchově aktivních látek a zbytek směsi tvoří Dobanol 91-5.

Tabulka 5

|    | % Dobanolu 91-8 | práce (N/s) | bod zákalu |
|----|-----------------|-------------|------------|
| 5a | 0               | 331         | 30         |
| 5b | 25              | 401         | 42,5       |
| 5c | 50              | 479         | 53         |
| 5d | 75              | 809         | 64         |
| 5e | 100             | 876         | 75         |

Z Tabulky 5 je zřejmé, že prostředky bohaté na povrchově aktivní látku Dobanol 91-5 (např. 5a) poskytují nejlepší snížení primární čistící práce, zatímco prostředky bohaté Dobanolem 91-8 (např. 5e) rovněž poskytují užitečné snížení primární čistící práce, avšak toto snížení je méně výrazné než u první povrchově aktivní látky. Z Tabulky je jasné vidět, že výběr vhodné kombinace povrchově aktivních látek umožňuje kontrolování bodu zákalu prostředků.

Níže uvedená Tabulka 6 ukazuje účinek na požadavky sekundární čistící práce v následných cyklech čištění u

prostředků podle vynálezu využívajících dvou různých kationtových látek. Materiál "VARI" je Varisoft 442-100P (zaps. značka, od firmy Sherex-Witco), dimethylamonium chlorid dvakrát ztuženého loje.

Tabulka 6

|       | 6a       | 6b               | 6c       | 6d               |
|-------|----------|------------------|----------|------------------|
|       | CTAB     | CTAB             | VARI     | VARI             |
|       | primární | opětné zašpinění | primární | opětné zašpinění |
| pH 6  | 886      | 203              | 846      | 364              |
| pH 8  | 679      | 257              | 745      | 460              |
| pH 10 | 969      | 426              | 958      | 602              |
| pH 12 | 637      | 211              | 501      | 408              |

Z Tabulky 6 je zřejmé, že ve všech případech bylo prokázáno mnohem snazší čištění v sekundárním čistícím cyklu (srovnej 6a s 6b a srovnej 6c s 6d). Předpokládá se, že to ukazuje, že jedna či více ze složek prostředku se ukládá na povrch a zanechává zbytkový film, který buď zpomaluje zachycení nečistoty nebo napomáhá jejímu odstranění, tj. sekundární čistící práce po opětovném zašpinění povrchů je snížena.

Výše uvedené příklady dokreslují, jak prostředky podle předkládaného vynálezu umožňují snížení jak primární, tak i sekundární čistící práce v širokém rozmezí pH.

#### Příklady 7-9: Biocidní účinky

Tabulka 7 uvedená níže ukazuje výsledky testu biocidní

účinnosti za použití následujících bakteriálních kmenů (z Národní sbírky typů kultur nebo Americké sbírky typových kultur). Kultury byly udržovány na perličkách v kryokonzervačním zařízení při  $-80^{\circ}\text{C}$ .

*Staphylococcus aureus* NCTC 10788

*Pseudomonas aeruginosa* ATCC 15442

*Saccharomyces cerevisiae* ATCC 9763

K přípravě očka (inokula) byly perličky vyjmuty ze zásobní ampulky a asepticky převedeny do 100 ml výživného bujonu a poté byly inkubovány při  $37^{\circ}\text{C}$  v protřepávané vodní lázni 24 hodin (bakterie). Po inkubaci byly suspenze kultury asepticky převedeny do dvou centrifugačních kyvet o objemu 50 ml a odstředovány 10 minut při 2180 g (Mistral 1000, MSE) k získání buněk. Supernatanty byly vylity a pelety byly opět suspendovány v peptonovém rozpouštědle (0,1% pepton a 0,85% chlorid sodný, pH 7,0). Suspenze byly uchovávány až do doby, než byly použity, při  $4^{\circ}\text{C}$  a před použitím v testu byly ponechány alespoň 30 minut ve stojánku při laboratorní teplotě.

Použitým testem bylo stanovení v mikrotitrační destičce, které je srovnatelné s "Metodou testu antimikrobiální aktivity desinfekčních látek v hygieně potravin" (*Method for the test for the antimicrobial activity of disinfectants in food hygiene*), obecně známější jako Evropský suspenzní test (EST, European Suspension Test). V některých testech byl obsažen také hovězí sérový albumin v malém množství (0,03 %) nebo ve velkém množství (0,3 %). Zředění prostředků v poměru 1:15 bylo provedeno ve "vodě o standardní tvrdosti" jak je uváděna ve výše zmíněné metodě.

Mikrotitrační destičky (Bibby Sterilin, sterilní 96-jamkové s rovným dnem) byly připraveny přidáním 270  $\mu$ l zhášecího roztoku do řady B každé destičky a 270  $\mu$ l peptonového ředícího roztoku do řad C až G. Zhášecí roztok byl složen z Tween 80 (3,0 %), lecitinu (0,3 %), L-histidinu (0,1 %), thiosiřičitanu sodného (0,5 %) a 0,25 N  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  pufru (1 %) ve sterilní destilované vodě (1l). Sterilní destilovaná voda nebo hovězí albumin, jak bylo určeno (120  $\mu$ l), byly přidány do testovacích jamek řady A. Poté byl do příslušných testovacích jamek přidán prostředek (150  $\mu$ l, zředění 1:15). Prostředky byly na destičce randomizovány (náhodně umístěny). Destičky byly umístěny do nerezové misky "inkubátoru destiček", upevněné do vířivé vodní lázně, udržované při 20°C.

Alikvotní část mikrobiální suspenze (30 ml) pak byla za použití vícekanálové pipety současně přidána do všech jamek řady A mikrotitrační destičky. Testovaná směs byla ponechána při 20°C po kontaktní dobu 5 minut  $\pm$  5 sekund a poté byla alikvotní část (30 ml) přenesena do řady B (zhášení), poskytující zředění 10-1. Po 5  $\pm$  1 minutě byla alikvotní část (30 ml) přenesena do řady C (peptonový ředící roztok). Stejným způsobem byla prováděna další sériová zředění až do řady G (zředění 10-6). Bakterie byly počítány za použití techniky Miles-Misra. Tři alikvotní množství (10  $\mu$ l) z každého zředění byly nakapány na předem osušenou plotnu tryptonového sojového agaru, která byla rozdělena do šesti sektorů. Nakapané skvrny byly ponechány zaschnout a plotny byly inkubovány 24 hodin při 37°C. Plotny byly odečteny zvolením ředícího segmentu s 3 až 50 jednotkami vytvářejícími kolonie (cfu, colony forming units) na skvrnu a spočítán byl průměr ze tří skvrn. Dekadický logaritmus tohoto průměru byl

odečten od dekadického logaritmu počátečního počtu k získání log(snížení).

Všechny prostředky obsahovaly Dobanol 91-8 (8 %) a polymer (polyakrylová kyselina, 0,5 hm. %) a byly upraveny na pH 9. Prostředky byly v testu zředěny v poměru 1:30 v přítomnosti vody o standardní tvrdosti a nečistoty (albumin). Příklady jsou poskytnuty jak pro prostředky s CTAB, tak i s chloridem benzalkonia.

Tabulka 7

| organismus                 | CTAB (%) | BBAC (%) | stř. log (snížení)<br>(2 opakování) |                    |
|----------------------------|----------|----------|-------------------------------------|--------------------|
|                            |          |          | malé<br>zašpinění                   | velké<br>zašpinění |
| Staph. aureus              | 1,0      | -        | 4,5                                 | 4,7                |
|                            | 2,0      | -        | 7,4                                 | 7,6                |
|                            | -        | 1,0      | 7,2                                 | 7,2                |
|                            | -        | 2,0      | 7,2                                 | 7,2                |
| Pseudomonas<br>aeruginosa  | 1,0      | -        | 0,1                                 | 0,03               |
|                            | 2,0      | -        | 0,04                                | 0,01               |
|                            | -        | 1,0      | 2,3                                 | 2,6                |
|                            | -        | 2,0      | 3,5                                 | 3,1                |
| Saccharomyces<br>cerevisae | 1,0      | -        | 4,4                                 | 3,5                |
|                            | 2,0      | -        | 7,0                                 | 2,7                |
|                            | -        | 1,0      | 6,0                                 | 6,0                |
|                            | -        | 2,0      | 6,0                                 | 6,0                |

Z výsledků uvedených v Tabulce 7 je zřejmé, že množství kationtové látky, použitá v prostředcích podle předkládaného

vynálezu, jsou dostačující k poskytnutí biocidního účinku. Rovněž je zřejmé, že chlorid benzalkonia má zlepšené biocidní působení dokonce i vůči běžně rezistentnímu kmeni *Pseudomonas aeruginosa*.

K prokázání účinku sekvestračního činidla při zlepšeném hubení bakterií byly připraveny prostředky obsahující Dobanol 91-8 (7 hm. %) a polymer (polyakrylovou kyselinu VERSICOL E11, 05 hm. %) a jejich pH bylo upraveno na 11. Prostředky byly naředěny v poměru 1:20 v přítomnosti vody o standardní tvrdosti a 0,03% nečistoty (hovězí albumin) na konečnou suspenzi. Příklady jsou uvedeny pro prostředky, obsahující chlorid benzalkonia (BAC) v množství 1,0 i 2,0 hmotn. %. Sekvestrační činidlo, buď EDTA nebo MGDA byl použit tak jak je uvedeno v Tabulce 8. Bakterií použitou v testu byla *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 15442 a stanovení byla prováděna tak, jak bylo popsáno výše. Příklady, poskytující log snížení větší než 5, jsou uváděny tučně.

Tabulka 8

| BAC % | EDTA % | MGDA % | log snížení |
|-------|--------|--------|-------------|
| 1     | 0,5    | 0      | 1,22        |
| 1     | 1      | 0      | 1,1         |
| 1     | 1,5    | 0      | 5,54        |
| 1     | 2      | 0      | 5,66        |
| 1     | 2,5    | 0      | 5,66        |
| 2     | 0,5    | 0      | 1,86        |
| 2     | 1      | 0      | 2,17        |
| 2     | 1,5    | 0      | 5,66        |
| 2     | 2      | 0      | 5,3         |
| 2     | 2,5    | 0      | 5,66        |
| 1     | 0      | 0,5    | 0,89        |
| 1     | 0      | 1      | 1,23        |
| 1     | 0      | 1,5    | 1,44        |
| 1     | 0      | 2      | 4,57        |
| 1     | 0      | 2,5    | 5,42        |
| 2     | 0      | 0,5    | 1,7         |
| 2     | 0      | 1      | 2,95        |
| 2     | 0      | 1,5    | 3,46        |
| 2     | 0      | 2      | 5,48        |
| 2     | 0      | 2,5    | 5,74        |

Výsledky uvedené v Tabulce 8 ukazují, že log 5 snížení životnosti buněk může být dosaženo použitím vhodných množství sekvestračních činidel.

K prokázání výhod déle přetrvávajících hygienických podmínek, ke kterým dochází u prostředků podle předkládaného vynálezu, byly připraveny přípravky obsahující Dobanol 91-8 (7 hm. %) s polymerem (polyakrylovou kyselinu VERSICOL E11,

05 hm. %) a bez něho a jejich pH bylo upraveno na 11. Prostředky byly naředěny v poměru 1:20 v přítomnosti vody o standardní tvrdosti a 0,03% nečistoty (hovězí albumin) na konečnou suspenzi. Příklady jsou poskytnuty pro prostředky, obsahující chlorid benzalkonia (BAC) v množství 1,5 i 2,0 hmotn. %. Sekvestrační činidlo, buď EDTA nebo MGDA, bylo použito tak, jak je uvedeno v Tabulce 9.

Účinnost byla stanovována vůči kmeni *Staphylococcus aureus* NCTC 6538 níže popsanou metodou.

Glazované keramické čtvercové dlaždičky (velikost 2,5 x 2,5 cm) byly nařezány z obyčejných černých glazovaných dlaždic Cristal (zaps. značka) od firmy H and R Johnson s odstraněnými veškerými šikmými okraji. Dlaždičky byly před nanesením testovaného roztoku nebo výrobku důkladně vyčištěny, takže bylo na hydrofilním povrchu získáno rovnoměrné pokrytí. Čištění se provádí v den nanesení výrobku a k omytí dochází ne déle než 24 hodin před mikrobiologickým testem. Dlaždičky byly čištěny za použití vápencového prášku a důkladně byly vyleštěny čistou navlhčenou porézní tkaninou. Dlaždičky byly poté omyty deionizovanou vodou a hydrofobnost celé dlaždičky byla ověřena tím způsobem, že přes ni bylo ponecháno stéci malé množství vody. Voda by měla přes dlaždičku jemně stékat a vytvářet rovnoměrný film po celém povrchu. Pokud jakákoliv oblast zůstala hydrofobní, byl znovu použit mletý vápenec a celý postup čištění byl zopakován. Po vyčištění byly dlaždičky osušeny otřením čistou papírovou tkaninou (Kimsoft /zaps. značka/ kapesníčkem na obličej).

50  $\mu$ l čistícího výrobku (buď prostředku podle vynálezu, kontrolní kapaliny nebo srovnávacího příkladu) bylo naneseno

22.11.99

na čistou dlaždičku a opatrně rozprostřeno na celý povrch dlaždičky za použití zploštělé mikropipetové špičky. Dlaždička byla ponechána oschnout v inkubátoru při 30°C, poté bylo provedeno opláchnutí umístěním každé dlaždičky na 30 sekund do 100 ml sterilní vody o standardní tvrdosti, dlaždička byla vyjmuta a umístěna k oschnutí opět do inkubátoru při 30°C.

Dlaždičky po ošetření výrobky podle vynálezu, srovnávací tekutinou nebo kontrolou pak byly uchovávány v mikrobiologicky bezpečné skřínce k omezení kontaminace.

K prokázání podstatného protibakteriálního účinku byl každý výrobek testován duplicitně za použití 50 µl sterilní destilované vody jako kontrolního přípravku na kontrolní dlaždičky. V čase nula byly dlaždičky ošetřené podle předkládaného vynálezu naočkovány spolu s kontrolní dlaždičkou 20 µl kultury (jak bylo popsáno výše) tak, aby bylo přibližně  $2 \times 10^7$  bakterií na jedné dlaždičce v nečistotě 0,03% hovězího albuminu. Bakterie byly rozprostřeny za použití sterilního nástavce po celém povrchu dlaždičky. Po 30 minutách kontaktu bakterií s dlaždičkou byl mikrobiologický bavlněný tampon navlhčen zhášecím roztokem a dlaždička jím byla důkladně stírána ve dvou směrech na sebe kolmých. Konec tampónu byl odtržen do 10 ml zhášecího roztoku a postup byl opakován se suchým tamponem k odstranění zbylé tekutiny a bakterií. Lahvičky se zhášecím roztokem byly 30 minut ponechány ke znovuoobnovení poškozených buněk (60 minut pro *E. coli*). Po jejich znovuoobnovení byla každá lahvička se zhášecím roztokem 15 minut promíchávána vysokou rychlostí k rovnoměrnému resuspendování buněk ve zhášecím roztoku.

22.11.99

Pro každou testovanou dlaždičku byl na sterilní mikrotitrační destičce naočkován sloupek jamek 270  $\mu$ l peptonové vody, přičemž první jamka byla v každém případě ponechávána prázdná. První jamka byla naplněna 300  $\mu$ l zhášeného vytíracího roztoku. Dalších 500  $\mu$ l zhášeného vytíracího roztoku bylo naneseno přímo na agarovou plotnu a rozprostřeno po ní za pomoci sterilního nástavce. Tato plotna se používá pro spočítání malých množství přežívajících. Sériová desetinásobná naředění roztoků byla připravována přenesením 30  $\mu$ l roztoků z řady 1 do řady 2; promícháním a opakováním postupu až po řadu 6, takže se dosáhne naředění  $10^{-6}$  (mezi přenosy jsou vyměňovány pipetové špičky).

Pro každý vzorek odebraný z dlaždičky byly na agarovou plotnu (plotna s odklopeným víčkem byla před použitím 15 minut sušena agarem dolů v pícce při 60°C a značkovačem byla rozdělena na 6 stejných dílů) nakapány objemy 10  $\mu$ l kapaliny do příslušného jejího dílu, přičemž na jeden díl byly umístěny tři kapky (skvrny). Všechny plotny byly ponechány uschnout agarem nahoru a poté byly v obrácené poloze vloženy na 24 hodin do inkubátoru o teplotě 37°C. Pro jednotlivé plotny byly získány celkové počty a log<sub>10</sub> snížení, vypočtené odečtením log<sub>10</sub> počtů (testu) od log<sub>10</sub> počtů (kontrol).

Výsledky takového testu jsou shrnuty v Tabulce 9: všechny prostředky obsahovaly nečistotu a neiontovou povrchově aktivní látku jak bylo uvedeno výše a ostatní složky čistícího prostředku bez příměsí jsou označeny v tabulce. Jak bylo výše uvedeno, log snížení jsou počítány poměrně vzhledem ke kontrolám, které byly místo "čistícím" prostředkem ošetřeny sterilní vodou.

Tabulka 9

| příklad | BAAC<br>(v %) | polymer<br>(v %) | EDTA<br>(v %) | MGDA<br>(v %) | log<br>snížení,<br>opláchnuto | log<br>snížení,<br>neopláchnuto |
|---------|---------------|------------------|---------------|---------------|-------------------------------|---------------------------------|
| 9a      | 1,5           | 0,5              | -             | 2,5           | <b>1,41</b>                   | 3,49                            |
| 9b      | 1,5           | -                | -             | 2,5           | 1,01                          | 4,02                            |
| 9c      | 1,5           | 0,5              | 1,5           | -             | <b>1,80</b>                   | 3,87                            |
| 9d      | 1,5           | -                | 1,5           | -             | 0,35                          | 4,02                            |
| 9e      | 2,0           | 0,5              | -             | 2,5           | <b>2,18</b>                   | 4,02                            |
| 9f      | 2,0           | -                | -             | 2,5           | 0,38                          | 4,02                            |
| 9g      | 2,0           | 0,5              | 1,5           | -             | <b>2,67</b>                   | 4,02                            |
| 9h      | 2,0           | -                | 1,5           | -             | 0,01                          | 2,48                            |

Z výsledků v Tabulce 9 je zřejmé, že bakterie opětně získané z povrchu, který byl předem ošetřen prostředkem podle vynálezu (9a, 9c, 9f či 9h) vykazovaly významné snížení životnosti mezi 2-4 log pokud nebyl povrch opláchnut. Předpokládá se, že toto snížení životnosti by mohlo být zapříčiněno vystavením povrchů roztoku s obsahem biocidní složky, který byl ponechán uschnout na povrchu.

U dlaždiček, které byly opláchnuty, vykázaly pouze ty, které byly ošetřeny přípravky s obsahem polymeru (9a, 9c, 9e a 9g), podstatně lepší než 1 log snížení (90%) životnosti opětně získaných bakterií. Přípravky používající 2 hmotn. % BBAC, polymer a sekvestrační činidlo (9e a 9g) vykázaly nejlepší výsledky v příkladu s lepším než 99% snížením počtu živých bakterií.

Předpokládá se, že tyto výsledky ukazují, že prostředky podle vynálezu mají ve srovnání s kontrolními přípravky neobsahujícími polymer přetrvávající protimikrobiální působení.

### Příklad 10: Adheze houbových spór

Plastikové Petriho misky (o průměru 9 cm, 2 cm hluboké) byly ošetřeny 20 ml testovaného výrobku v doporučeném naředění (1:20, 30 minut při laboratorní teplotě), poté byl roztok slit a misky byly ponechány vyschnout. Kontrolní plotny nebyly nijak ošetřeny. Před naředěním obsahoval přípravek v tomto pokusu (10a) Dobanol 91-8 (7 hmotn. %) s polymerem (0,5 hmotn. % polyakrylové kyseliny VERSICOL E11), kationtovou povrchově aktivní látku (2 hmotn. % BAAC) a sekvestrační činidlo (2,5 hmotn. % MGDA) a jeho pH bylo upraveno pomocí NaOH na hodnotu 11. Srovnávací příklady rovněž fungovaly vůči komerčně dostupnému desinfekčnímu výrobku Lysoform (zaps. značka).

Na plotny byla nanesena suspence spór houby *Aspergillus niger* (ATCC 6275), připravená ve sterilní destilované vodě (20 ml na plotnu,  $3 \times 10^5$  spór/ml). Plotny byly protřepány v rotační třepačce k rovnoměrnému rozmístění spór (1 minuta, 100 otáček za minutu) a ponechány stát 30 minut při laboratorní teplotě před novým protřepáním za stejných podmínek. Supernatanty byly odstraněny a plotny byly ponechány uschnout. Vzhledem k tomu, že plotny byly ponechány uschnout po předběžném ošetření a před vystavení spórám, nebyly spóry vystaveny poměrně vysokým hladinám prostředků, jimiž se provádělo ošetření ploten. Počáteční přichycení spór na ošetřené a neošetřené plotny tedy může být stanoveno níže uvedenou metodou.

K prokázání účinku opláchnutí byly duplicitní misky, které prošly ošetřením, jaké bylo uvedeno výše (včetně vystavení plísňovým spórám), podrobeny omytí tak, že 10 ml

vody o standardní tvrdosti bylo nalito do každé misky a mícháno 1 minutu při 100 otáčkách za minutu. Supernatant byl odstraněn a plotny vysušeny při laboratorní teplotě.

K prokázání účinku vydrhnutí byly duplicitní misky, naočkované spórami jak bylo uvedeno výše, drhnuty za použití epicyklického zařízení k drhnutí. Drhnutí povrchu bylo prováděno za použití standardních, předem propraných houbovitých tkanin, navlhčených vodou o standardní tvrdosti, stálým tlakem  $80 \text{ g/cm}^2$  (10 cyklů při rychlosti 4). Misky pak byly ponechány uschnout při laboratorní teplotě jak bylo dříve popsáno.

Každá z výše uváděných ploten byla prohlížena pod světelným mikroskopem (při čtyřicetinasobném zvětšení) a průměrný počet přichycených spór byl stanoven z každé z pěti předem určených oblastí pohledu. Plotny z pokusů týkajících se omývání a drhnutí byly znovu odečteny a počet spór byl zaznamenán. Procentní přichycení po každém zpracování (ošetření) bylo počítáno z rovnice:

$$\frac{\text{průměrné spočtené množství spór} \times 100}{\text{průměrné množství spór u neovlivňovaných kontrol}}$$

Výsledky jsou uvedeny níže v Tabulce 10, procentní množství přichycených spór ve srovnání s neovlivňovaným povrchem.

Tabulka 10

|                            | počáteční<br>přichycení | přichycení<br>po omytí | přichycení<br>po drhnutí |
|----------------------------|-------------------------|------------------------|--------------------------|
| 10a                        | 45,05                   | 32,67                  | 5,41                     |
| Lysoform<br>(zaps. značka) | 64,26                   | 53,07                  | 14,74                    |
| kontrola                   | 100,00                  | 77,53                  | 38,83                    |

Jak bylo očekáváno, výsledky ukazují, že u neovlivněných povrchů omytí a vydrhnutí odstraní některé plísňové spóry, ale téměř 40 % spór ponechá na povrchu dokonce i po jeho vydrhnutí. Výsledky ukazují, že spóry jsou méně náchylné k zachycení se na povrchu ošetřeném prostředky podle předkládaného vynálezu a pokud se spóry přichytí, nejsou tak silně vázány na povrch.

Statistické analýzy dat ukázaly významné snížení (95% spolehlivost) procentního množství spór, které se přichytily na povrch v přítomnosti prostředku s obsahem polymeru ve srovnání se srovnávacím výrobkem Lysoform (zaps. značka) a ve srovnání s neovlivňovanými povrchy. Jak bylo zmíněno výše, tento rozdíl byl zřejmý v každé etapě úpravy (ošetření).

Předpokládá se, že tyto výsledky ukazují, že prostředky podle vynálezu přinejmenším částečně zabraňují adhezi spór na povrch a v důsledku toho se předpokládá, že by použití prostředku podle předkládaného vynálezu mohlo snížit na čistém povrchu míru opětného růstu mikroorganismů včetně plísní či bakterií, rozmnožujících se spórami.

Zastupuje:

## P A T E N T O V É   N Á R O K Y

1. Čistící prostředek na tvrdé povrchy o pH 3 až 12, v y z n a č u j í c í   s e   t í m, že obsahuje:

- a) 1 až 30 hmotnostních % neiontové povrchově aktivní látky
- b) 0,005 až 5 hmotnostních % vodou rozpustného, aniontového polymeru majícího průměrnou molekulovou hmotnost větší než 100 000 a menší než 1 000 000, přičemž uvedený polymer neobsahuje skupiny kvarterního dusíku a poměr polymeru a neiontové látky je 0,1:1 či menší, a
- c) 0,005 až 5 hmotnostních % kationtové povrchově aktivní látky.

2. Čistící prostředek podle nároku 1, v y z n a č u j í c í   s e   t í m, že polymer je polymerem akrylové či methakrylové kyseliny nebo maleinového anhydridu, anebo kopolymerem jedné či více z uvedených látek buď společně nebo s jinými monomery.

3. Čistící prostředek podle nároku 2, v y z n a č u j í c í   s e   t í m, že polymer je zvolen ze skupiny, obsahující polyakrylovou kyselinu, polymaleinový anhydrid a kopolymery obou dříve jmenovaných látek s ethylenem, styrenem a methylvinyletherem.

4. Čistící prostředek podle nároku 1, v y z n a č u j í c í   s e   t í m, že kationtovou povrchově aktivní látkou je látka o obecném vzorci  $R_1R_2R_3R_4N^+X^-$ , kde všechny radikály jsou uhlovodíky se substituovanou hydroxyskupinou nebo bez ní,

alespoň jeden z radikálů  $R_1$  až  $R_4$  je  $C_6$  až  $C_{22}$  alkyl, alkaryl nebo hydroxyalkyl, alespoň jeden z radikálů  $R_1$  až  $R_4$  je  $C_1$  až  $C_4$  alkyl nebo hydroxyalkyl a X je jednomocný aniontový ekvivalent.

5. Čistící prostředek podle nároku 4, v y z n a č u j í - c í s e t í m, že  $R_1$  a  $R_2$  jsou stejný nebo odlišný  $C_1$  až  $C_4$  alkyl nebo hydroxyalkyl,  $R_3$  je  $C_6$  až  $C_{22}$  alkyl, alkaryl nebo hydroxyalkyl,  $R_4$  je  $C_1$  až  $C_{22}$  alkyl, alkaryl nebo hydroxyalkyl a X je jednomocný aniontový ekvivalent.

6. Čistící prostředek podle nároku 5, v y z n a č u j í - c í s e t í m, že  $R_1$  a  $R_2$  jsou methyl,  $R_3$  je  $C_8$  až  $C_{18}$  alkyl a  $R_4$  je methyl,  $C_8$  až  $C_{18}$  alkyl nebo benzyl.

7. Čistící prostředek podle nároku 1, v y z n a č u j í - c í s e t í m, že dále obsahuje vazebné činidlo kovového iontu.

8. Čistící prostředek na tvrdé povrchy o pH 7 až 11, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje:

- (a) 5 až 20 hmotn. % ethoxylovaného, 2-15 EO,  $C_8$ - $C_{18}$  alkoholu,
- (b) méně než 1 hmotn. % aniontových povrchově aktivních látek,
- (c) 0,2 až 2,0 hmotn. % vodou rozpustného aniontového polymeru, majícího průměrnou molekulovou hmotnost menší vyšší než 100 000 a menší než 1 000 000,

příčemž uvedený polymer je polymerem alespoň jedné látky ze skupiny tvořené kyselinou akrylovou, kyselinou methakrylovou a maleinovým anhydridem, s alespoň jednou látkou ze skupiny tvořené kyselinou akrylovou, kyselinou methakrylovou, maleinovým anhydridem, ethylenem, styrenem a methylvinyletherem, kdy poměr polymeru a neiontové látky činí 0,1:1 či méně,

- (d) 0,05 až 2,0 hmotn. % kationtové povrchově aktivní látky, která je kvarterní dusíkovou sloučeninou o obecném vzorci  $R_1R_2R_3R_4N^+X^-$ , kde  $R_1$  a  $R_2$  jsou stejný nebo odlišný  $C_1$  až  $C_4$  alkyl nebo hydroxyalkyl,  $R_3$  je  $C_6$  až  $C_{22}$  alkyl, alkaryl nebo hydroxyalkyl,  $R_4$  je  $C_1$  až  $C_{22}$  alkyl, alkaryl nebo hydroxyalkyl a  $X$  je jednomocný aniontový ekvivalent, a
- (e) ne více než 2 % rozpouštědla, zvoleného se skupiny obsahující mono-n-butylether diethylenglykolu, mono-n-butylether ethylenglykolu, n-butylether propylenglykolu a směsi těchto látek.

9. Způsob čištění tvrdých povrchů, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje krok ošetření povrchu čistícím prostředkem podle kteréhokoli z nároků 1 až 8.

10. Použití, v čistícím prostředku obsahujícím 1 až 30 hmotnostních % neiontové povrchově aktivní látky a 0,005 až 5 hmotnostních % protimikrobiální kationtové povrchově aktivní látky, 0,005 až 5 hmotnostních % vodou rozpustného aniontového polymeru o průměrné molekulové hmotnosti vyšší než 100 000 a menší než než 1 000 000, přičemž uvedený polymer neobsahuje kvarterní dusíkové skupiny, k prodloužení

protimikrobiální účinnosti protimikrobiální kationtové  
povrchově aktivní látky na uvedený tvrdý povrch.

Zastupuje: