

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

1937-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **06. 12. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **18.12.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/95870133**

(33) Země priority: **EP**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16. 12. 97**
(Věstník č. 12/97)

(86) PCT číslo: **PCT/US96/19402**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/22679**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 11 D 1/90

C 11 D 1/94

C 11 D 3/44

(71) Přihlašovatel:

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY,
Cincinnati, OH, US;

(72) Původce:

Evers Marc Francois Theophile,
Strombeek-Bever, BE;
Romano Roberta Margherita, Brussels, BE;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jívanská 1,
Praha 4, 14000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Čistící směs a způsob čištění
choulostivých povrchů**

(57) Anotace:

Směsi jsou vhodné zejména na čištění mramoru a lakovaných povrchů, například lakovaných dřevěných podlah. Předmětné směsi obsahují alespoň jeden aniontový surfaktant, jsou bez silných builderů, jsou formulovány v mírně kyselém nebo mírně alkalickém rozsahu pH a obsahují kladné dvojmocné ionty v množstvích, při kterých se nasycuje aniontový surfaktant ve směsi.

CZ 1937-98 A3



PV
17655
1937-98

Čisticí směs a způsob čištění choulostivých povrchů

Oblast techniky

Vynález se týká směsí na čištění tuhých povrchů. Tyto směsi jsou určeny především pro bezpečné čištění mramoru, barvených a lakovaných povrchů, zejména pak lakovaného a barveného dřeva.

Dosavadní stav techniky

V dosavadní stavu techniky je popsáno velké množství čisticích směsí pro tvrdé povrchy. Většina těchto směsí se týká toliko provedení na různé druhy skvrn a za různých podmínek. Většina tuhých povrchů je do jisté míry odolná, takže obvykle se takové povrchy nemohou trvale poškozovat čisticími směsemi.

Avšak mramor a lakované povrchy představují dva typy povrchů, které nutně vyžadují zvláštní pozornosti, když se sestavují (formulují) čisticí směsi pro jejich čištění. Mramor se skládá hlavně z uhličitanu vápenatého a je proto neslučitelný s čisticími směsmi, které by byly kyselé a/nebo které by obsahovaly builder. Kyselostí by se mramor "rozpuštěl", zatímco builder, jehož funkce spočívá zejména ve vázání iontů, jež jsou přítomné ve vodě a v částicích špíny, by vázal také vápník v mramoru. Tím by se povrch mramoru měnil od velmi lesklého na matný, protože vznikající nepravidelnosti povrchu snižují odraz světla (zrcadlení) od povrchu. Vynálezci rovněž zjistili, že čisticí prostředky, formulované při neutrálním pH a obsahující aniontové surfaktanty (povrchově účinné látky), také poškozují mramor, pravděpodobně proto, že aniontové surfaktanty rovněž vážou vápník v mramoru, jak bylo uvedeno. Za těchto okolností se zdá být vhodnou směs s alkalickým složením, neobsahující aniontové surfaktanty.

Formulace alkalické směsi však nevyhovuje čištění lakovaných a barvených povrchů, jako jsou barvené kovové

povrchy nebo lakované a barvené dřevěné povrchy, např. lakované dřevěné podlahy. Pro tento účel používané laky se připravují z polyurethanů nebo polyakrylátu či ze směsí obou. Barva je obvykle z pigmentovaných polyakrylátů, polyvinylacetátů nebo alkylových pryskyřic. Takové povrchy se ve skutečnosti stále poškozují alkalinitou. Alkalinita by rozrušovala lak a lakované povrchy by měly matný vzhled nebo změněnou barvu. Zdálo by se tudíž, že při sestavování čisticí směsi vhodné k čištění jak mramoru tak i lakovaných povrchů vyvstávají potíže s neslučitelnými požadavky co do pH.

Také nepřítomnost aniontového surfaktantu se poněkud neslučuje s celkovou dobrou čisticí účinností, zejména se solubilizací špíny a emulgací tuku.

Úkolem vynálezu je tudíž formulovat kapalnou směs vhodnou, tj. bezpečnou, pro čištění jak mramoru tak i lakovaných povrchů, která obsahuje aniontový surfaktant, aby se dosáhlo dobrého čisticího účinku a čisticí směs působila dobře na odstraňování tuku.

V odpověď na tento požadavek je podle vynálezu formulována kapalná směs, která obsahuje alespoň jeden aniontový surfaktant, který je prostý silných builderů, která je formulována při mírně kyselém až mírně alkalickém pH a obsahuje kladné dvojmocné ionty, aby se ve směsi nasýtil aniontový surfaktant.

Bylo ve skutečnosti zjištěno, že v předmětných směsích nepoškozuje mírně kyselé až mírně alkalické pH ani mramor, ani lak. Také kladné dvojmocné ionty v nasycujícím množství pro aniontový surfaktant zabraňují poškozování mramoru, zatím co ještě umožňují aniontovému surfaktantu uskutečnit jeho čisticí účinek.

Čisticí směsi pro choulostivé povrchy jsou popisovány v EP 511 091, CN 1055198 (název) a CN 1032360 (název).

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je čisticí směs, která obsahuje alespoň jeden aniontový surfaktant neobsahující silné buildery, která

je formulována při mírně kyselém až mírně alkalickém pH a obsahuje kladné dvojmocné ionty v množství, při němž se ve směsi nasycuje aniontový surfaktant.

Předmětem vynálezu je dále způsob čištění mramoru nebo lakovaných povrchů, při němž se k čištění mramoru nebo lakovaných povrchů použije účinné množství uvedené směsi, která se potom odstraní.

Zde popisované směsi jsou kapalně směsi. Jsou typicky vodné a obvykle obsahují 10 až 99 % hmotnostních, vztaženo na celkovou směs, s výhodou 15 až 95 % a nejvýhodněji 30 až 92 % vody.

Aniontový surfaktant. První podstatnou charakteristikou směsi podle tohoto vynálezu je, že obsahují alespoň jeden aniontový surfaktant (povrchově aktivní činidlo) nezbytný pro čištění. Mezi vhodné aniontové surfaktanty používané podle vynálezu patří soli (zahrnující například sodné, draselné, amonné a substituované amoniové soli, jako jsou mono-, di- a triethanolaminové soli) mýdla C₉-20 lineárních alkylbenzensulfonátů, C₈-22 primárních nebo sekundárních alkansulfonátů, C₈-24 olefinsulfonátů, sulfonovaných polykarboxylových kyselin připravovaných sulfonací pyrolyzovaného produktu citrátů alkalických zemin, např. jak je popsáno v britském patentu 1 082 179, C₈-24 alkylpolyglykolethersulfátů (obsahujících do 10 molů ethylenoxidu), alkylglycerolsulfonátů, mastných acylglycerolsulfonátů, mastných oleylglycerolsulfátů, alkylfenoletylenoxidethersulfátů, parafinsulfonátů, alkylfosfátů, isethionátů jako jsou acylisethionáty, N-acyltaurátů, alkylsukcinamátů a sulfosukcinátů, monoesterů sulfosukcinátů (zejména nasycených a nenasycených C₁₂-18 monoesterů) a diesterů sulfosukcinátů (zejména nasycených a nenasycených C₆-12 diesterů), acylsarkosinátů, síranů alkylpolysacharidů jako jsou sírany alkylpolyglukosidu (neiontové nesulfátované sloučeniny, které budou popsány níže) a alkylpolyethoxykarboxylátů jako jsou ty, jež mají obecný vzorec $RO(CH_2CH_2O)_kCH_2COO^-M^+$, kde R je C₈-22 alkyl, k je celé číslo 0 až 10 a M je kation tvořící rozpustnou sůl.

Vhodné jsou také pryskyřičné kyseliny a hydrogenované pryskyřičné kyseliny, jako jsou rosin, hydrogenovaný rosin a pryskyřičné kyseliny a hydrogenované pryskyřičné kyseliny přítomné v lojovém oleji nebo z něho odvozené. Další příklady jsou popsány v "Surface Active Agents and Detergents", sv. I a II, Schwart, Perry a Berch. K dalším vhodným aniontovým surfaktantům používaným podle vynálezu patří alkylestersulfonátové surfaktanty, tj. lineární estery C₈-20 karboxylových kyselin (tj. mastných kyselin), které jsou sulfonované plynným SO₃ podle "The Journal of the American Oil Chemists Society", 52(1975), str.323-329. Vhodné výchozí materiály by měly obsahovat přírodní mastněkyselinové látky, odvozené od lojového nebo palmového oleje apod.

Také vhodné pro použití jako aniontové surfaktanty podle tohoto vynálezu jsou alkylsulfátové surfaktanty, jež jsou vodorozpustnými solemi nebo kyselinami obecného vzorce ROSO₃M kde R je s výhodou C₁₀-24 lineární nebo rozvětvený hydrokarbyl, především alkyl nebo hydroxyalkyl mající C₁₀-20 alkylovou složku, výhodněji C₁₂-18 alkyl nebo hydroxyalkyl a M je H nebo kation, např. alkalického kovu, např. sodík, draslík, lithium, nebo amonium nebo substituované amonium, např. methyl-, dimethyl- a trimethylamoniové kationty a kvarterní amoniové kationty jako jsou tetramethyl-amoniové a dimethyl-piperidiniové kationty a kvarterní amoniové kationty odvozené od alkylaminů, jako jsou ethylamin, diethylamin, triethylamin a jejich směsi a pod.

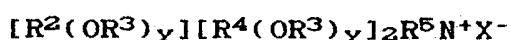
Ještě dalšími vhodnými aniontovými surfaktanty pro použití podle vynálezu jsou alkylalkoxylované sulfátové surfaktanty, kterými jsou ve vodě rozpustné soli nebo kyseliny vzorce RO(A)_mSO₃M, v němž R je nesubstituovaná C₁₀-24 alkylová nebo hydroxyalkylová skupina mající C₁₀-24 alkylovou složku, s výhodou C₁₂-20 alkyl nebo hydroxyalkyl, výhodněji C₁₂-18 alkyl nebo hydroxyalkyl, A je ethoxy- nebo propoxyjednotka, m je větší než nula, typicky asi 0,5 až 6, výhodněji asi 0,5 až 3, a M je H nebo kation, kterým může být například kovový kation, např. sodík, draslík, lithium, vápník, hořčík, atd., nebo amoniový či substituovaný amoniový kation. V úvahu zde

přicházejí alkylethoxylované sulfáty jakož i alkylpropoxylované sulfáty. Specifické příklady substituovaných amoniových kationtů zahrnují methyl-, dimethyl-, trimethylamoniové kationty a kvarterní amoniové kationty, jako jsou tetramethyl-amoniové a dimethyl-piperidiniové kationty a takové, jež jsou odvozené od alkylaminů, jako jsou ethylamin, diethylamin, triethylamin a jejich směsi a pod. Několik takových surfaktantů je také povšechně popsáno v U.S. patentu 3 929 678, vydaném 30.XII.1975, Laughlin et al., sloupec 23, řádek 58 až sloupec 29, řádek 23, jenž je zde zahrnut jako odkaz.

Směsi podle tohoto vynálezu obsahují 0,1 až 30 % hmotnostních, vztaženo na celkovou směs, uvedeného aniontového surfaktantu nebo jejich směsí, s výhodou 0,5 až 15 % hmotnostních, nejvýhodněji 0,5 až 5 % hmotnostních.

Popřípadný ko-surfaktant. Směsi podle vynálezu mohou obsahovat navíc neiontové surfaktanty. Mezi takové vhodné ko-surfaktanty patří neiontové, kationtové a amfoterní surfaktanty.

Kationtovými deterzivními surfaktanty vhodnými pro směsi podle tohoto vynálezu jsou takové, jež mají dlouhořetězcovou hydrokarbylovou skupinu. Jako příklady takových kationtových surfaktantů lze uvést amoniové surfaktanty, jako jsou alkyldimethylamoniumhalogenidy, a surfaktanty obecného vzorce



kde R^2 je alkylová nebo alkylbenzylová skupina mající asi 8 až 18 atomů uhlíku v alkylovém řetězci, každé R^3 je vybráno ze skupiny zahrnující $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH(CH_3)-$, $-CH_2CH(CH_2OH)-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, a jejich směsi, každé R^4 je vybráno ze skupiny zahrnující C_{1-4} alkyl, C_{1-4} hydroxyalkyl, benzylové kruhové struktury tvořené spojením dvou skupin R^4 , $-CH_2CHOH-CHOHCOR^6CHOHCH_2OH$, kde R^6 je kterákoliv hexoza nebo hexozový polymer, mající molekulární hmotnost menší než asi 1000, nebo vodík, když y není 0; R^5 je stejné jako R^4 nebo je to alkylový řetězec, v němž celkový počet atomů uhlíku v R^2 plus R^5 není větší než 18; každé y je 0 až asi 10 a součet hodnot y je 0 až asi 15; a X je kompatibilní anion.

Jiné zde použitelné kationtové surfaktanty jsou popsány také v US patentu 4 228 044, Cambre, vyšlém 14.X.1980, který je zde zahrnut jako odkaz.

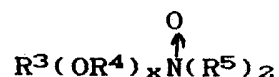
Amfolytické surfaktanty jsou rovněž vhodné pro použití ve směsích podle tohoto vynálezu. Tyto surfaktanty lze zeširoka popsát jako alifatické deriváty sekundárních nebo terciárních aminů, nebo alifatické deriváty heterocyklických sekundárních nebo terciárních aminů, v nichž alifatickým radikálem může být přímý nebo rozvětvený řetězec. Jeden z alifatických substituentů obsahuje alespoň asi 8 uhlíkových atomů, typicky asi 8 až 18, a alespoň jeden obsahuje aniontovou vodorozpustnou skupinu, např. karboxyl, sulfonát nebo síran. Viz US patent 3 929 678, Laughlin et al., vyšlý 30.XII.1975, sloupec 19, řádky 18-35 (zde uváděn jako odkaz) jako příklady amfolytických surfaktantů.

Obojetné surfaktanty jsou rovněž vhodné pro použití podle tohoto vynálezu. Tyto surfaktanty lze obecně popsát jako deriváty sekundárních a terciárních aminů, deriváty heterocyklických sekundárních a terciárních aminů, nebo deriváty kvarterních amoniových, kvarterních fosfoniových nebo terciárních sulfoniových sloučenin. Viz US patent 3 929 678, sloupec 19, řádka 38 až sloupec 22, řádek 48, jakožto příklady obojetných surfaktantů.

Semipolární neiontové surfaktanty tvoří zvláštní kategorii neiontových surfaktantů, která zahrnuje vodorozpustné aminoxidy obsahující jeden alkylový zbytek s asi 10 až 18 atomy uhlíku a 2 zbytky vybrané ze skupiny zahrnující alkylové skupiny a hydroxyalkylové skupiny obsahující asi 1 až 3 uhlíkové atomy; vodorozpustné fosfinoxidy obsahující jeden alkylový zbytek s asi 10 až 18 atomy uhlíku a 2 zbytky vybrané ze skupiny zahrnující alkylové skupiny a hydroxyalkylové skupiny obsahující asi 1 až 3 uhlíkové atomy; a vodorozpustné sulfoxidy obsahující jeden alkylový zbytek s asi 10 až 18 atomy uhlíku a jeden zbytek vybraný ze skupiny zahrnující alkylové a hydroxyalkylové zbytky s asi 1 až 3 atomy uhlíku.

Mezi semi-polární neiontové detergentní surfaktanty patří

aminoxidové surfaktanty vzorce



v němž R^3 je alkylová, hydroxyalkylová nebo alkylfenylová skupina, nebo jejich směsi, obsahující asi 8 až 22 atomů uhlíku, R^4 je alkýlenová nebo hydroxyalkýlenová skupina obsahující asi 2 až 3 atomy uhlíku, nebo jejich směsi, x je 0 až asi 3 a R^5 je alkylová nebo hydroxyalkylová skupina obsahující asi 1 až 3 atomy nebo polyethylenoxidová skupina obsahující asi 1 až 3 ethyleoxidové skupiny. Skupiny R^5 mohou být navzájem spojeny, např. atomem kyslíku nebo dusíku, a tvoří pak kruhovou strukturu.

Tyto aminoxidové surfaktanty zahrnují zejména C_{10-18} alkyl-dimethylaminoxidy a C_8-12 alkoxyethyl-dihydroxyethylamin-oxidy.

Výhodnými ko-surfaktanty pro použití podle tohoto vynálezu jsou neiontové surfaktanty. Mezi vhodné neiontové surfaktanty zde patří polyethylenové, polypropylenové a polybutylenové oxidové kondenzáty alkylfenolů, přičemž přednost se dává polyethylenoxidovým kondenzátům. Tyto sloučeniny zahrnují kondenzační produkty alkylfenolů majících alkylovou skupinu s asi 6 až 14 atomy uhlíku, s výhodou asi 8 až 14 atomů uhlíku, buď v přímé řetězcové nebo rozvětvené řetězcové konfiguraci s alkýlenoxidem. Ve výhodném provedení je ethylenoxid přítomný v množství rovnajícím se asi 5 až 25 mol výhodněji asi 3 až 15 molu, ethylenoxidu na jeden mol alkylfenolu. Komerčně dosažitelnými neiontovými surfaktanty tohoto typu jsou IgepalTM CO-630, prodáváný firmou GAF Corporation, a TritonTMX-45, X-114, X-100 a X-102 od fy Rohm & Haas Company. Tyto surfaktanty jsou obvykle označovány jako alkylfenolalkoxyláty (např. alkylfenolethoxyláty).

Kondenzační produkty primárních nebo sekundárních alifatických alkoholů s asi 1 až 25 moly ethylenoxidu jsou rovněž vhodné zde pro použití. Alkylový řetězec alifatického alkoholu může být buď přímý nebo rozvětvený, primární nebo sekundární, a obsahuje obvykle asi 8 až 22 atomů uhlíku. Výhodné jsou kondenzační produkty alkoholů majících alkylovou

skupinu s asi 8 až 20 atomy uhlíku, výhodněji s asi 10 až 18 atomy uhlíku, s asi 2 až 10 moly ethylenoxidu na mol alkoholu. Příklady komerčně získatelných neiontových surfaktantů tohoto typu jsou Tergitol™ 15-S-9 (kondenzační produkt C₁₁₋₁₅ lineárního alkoholu s 9 moly ethylenoxidu), Tergitol™ 24-L-6NMW (kondenzační produkt C₁₂₋₁₄ primárního alkoholu se 6 moly ethylenoxidu s úzkou distribucí molekulové hmotnosti), oba prodávané firmou Union Carbide Corporation; Neodol™ 45-9 (kondenzační produkt C₁₄₋₁₅ lineárního alkoholu s 9 moly ethylenoxidu), Neodol™ 23-6.5 (kondenzační produkt C₁₂₋₁₃ lineárního alkoholu se 6,5 moly ethylenoxidu), Neodol™ 45-7 (kondenzační produkt C₁₄₋₁₅ lineárního alkoholu se 7 moly ethylenoxidu), Neodol™ 45-4 (kondenzační produkt C₁₄₋₁₅ lineárního alkoholu se 4 moly ethylenoxidu), prodáváných firmou Shell Chemical Company, a Kryo™EOB.

Jako dodatečný neiontový surfaktant jsou užitečné alkylpolysacharidy popisované v US patentu 4 565 647, Llenado, vyšlém 21.I.1986, které mají hydrofobní skupinu obsahující asi 6 až 30 atomů uhlíku, s výhodou asi 10 až 16 atomů uhlíku, a polysacharid, např. polyglykosid, hydrofobní skupinu obsahující asi 1,3 až 10, s výhodou asi 1,3 až asi 3, nejvýhodněji pak asi 1,3 až 2,7 sacharidových jednotek. Lze používat jakékoliv redukční sacharidy obsahující 5 nebo 6 atomů uhlíku, např. glukozu, galaktozu, a galaktosylové zbytky mohou být substituovány glukosylovými zbytky. Popřípadě hydrofobní skupina je napojena v polohách 2-, 3-, 4-, atd. skýtajíc takto glukozu nebo galaktozu jako protějšek ke glukosidu nebo galaktosidu. Intersacharidové vazby mohou být např. mezi jednou polohou dodatečných sacharidových jednotek a polohami 2-, 3-, 4-, a/nebo 6 předchozích sacharidových jednotek.

Popřípadě a méně žádoucí může zde být polyalkylenoxidový řetězec spojující hydrofobní zbytek a polysacharidový zbytek. Výhodným alkylenoxidem je ethylenoxid. K typickým hydrofobním skupinám patří alkylové skupiny, buď nasycené či nenasyčené, rozvětvené nebo nerozvětvené a obsahující asi 8 až 18, s výhodou asi 10 až 16, uhlíkových atomů. Alkylová skupina

může s výhodou obsahovat až 3 hydroxyskupiny a/nebo polyalkylenoxidový řetězec může obsahovat až 10, s výhodou méně než 5, alkylenoxidových zbytků. Vhodnými alkylpolysacharidy jsou oktyl, nonyldecyl, undecyldodecyl, tridecyl, tetradecyl, pentadecyl, hexadecyl, heptadecyl a oktadecyl, di-, tri-, tetra-, penta- a hexaglukosidy, galaktosidy, laktosidy, glukozy, fruktosidy, fruktozy a/nebo galaktozy. Vhodné směsi obsahují kokosový alkyl, di-, tri-, tetra- a pentaglukosidy a lojový alkyl, tetra-, penta- a hexaglukosidy.

Výhodné alkylpolyglukosidy mají obecný vzorec



v němž R^2 je vybráno ze skupiny zahrnující alkyl, alkylfenyl, hydroxyalkyl, hydroxyalkylfenyl a jejich směsi, v nichž alkylové skupiny obsahují asi 10 až 18, s výhodou asi 12 až 14, uhlíkových atomů, n je 2 nebo 3, s výhodou 2, t je 0 až asi 10, s výhodou 0, a x je asi 1,3 až 10, s výhodou asi 1,3 až 3, nejvýhodněji pak asi 1,3 až 2,7. Glykosyl je výhodně odvozen od glukozy. Při přípravě těchto sloučenin se nejprve vytvoří alkohol nebo alkylpolyethoxyalkohol, který se pak nechá reagovat s glukozou nebo zdrojem glukozy. Vzniká glukosid (napojení v poloze 1). Další glykosylové jednotky mohou potom být napojeny mezi jejich polohu 1 a předchozí glykosylové jednotky v poloze 2, 3, 4 a/nebo 6, s výhodou převážně v poloze 2.

Pro použití podle tohoto vynálezu se hodí také kondenzační produkty ethylenoxidu s hydrofobní bází, tvořené kondenzací propylenoxidu s propylenglykolem, ačkoliv nejsou zvláště výhodné. Hydrofobní části těchto sloučenin budou mít s výhodou molekulovou hmotnost asi 1500 až 1800 a budou ve vodě nerozpustné. Adicí polyoxyethylenových zbytků k těmto hydrofobním částem se dosahuje zvětšení rozpustnosti ve vodě molekuly jako celku a kapalná povaha produktu se zachovává až do doby, kdy obsah polyoxyethylenu je asi 50 % celkové hmotnosti kondenzačního produktu, což odpovídá kondenzaci s až asi 40 moly ethylenoxidu. Jako příklady sloučenin tohoto typu lze uvést některé komerčně dosažitelné surfaktanty

PluronicTM, prodávané BASF.

Pro použití podle vynálezu se jako neiontové surfaktanty hodí také kondenzační produkty ethylenoxidu s produktem získávaným reakcí propylenoxidu a ethylendiaminu, ačkoliv také nejsou zvláště výhodné. Hydrofobní zbytek těchto produktů se skládá z reakčního produktu ethylendiaminu a nadbytku propylenoxidu a má obvykle molekulovou hmotnost asi 2 500 až 3 000. Tento hydrofobní zbytek kondenzuje se s ethylenoxidem až do rozsahu, kdy kondenzační produkt obsahuje asi 40 až 80 % hmotnostních polyoxyethylenu a má molekulovou hmotnost asi 5 000 až 11 000. Příklady tohoto typu neiontového surfaktantu jsou některé komerčně získatelné sloučeniny TetronicTM, prodávané BASF.

Mezi jiné neiontové surfaktanty pro použití podle vynálezu patří polyhydroxyamidy mastných kyselin strukturního vzorce I



v němž R^1 je H, C_{1-4} hydrokarbyl, 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl nebo jejich směsi, s výhodou C_{1-4} alkyl, výhodněji C_1 nebo C_2 alkyl, nejvýhodněji C_1 alkyl (tj. methyl), a R^2 je C_5-31 hydrokarbyl, s výhodou přímořetězcový C_7-19 alkyl nebo alkenyl, výhodněji přímořetězcový C_9-17 alkyl nebo alkenyl, nejvýhodněji přímořetězcový C_{11-17} alkyl nebo alkenyl, nebo jejich směsi, a Z je polyhydroxykarbyl mající lineární hydrokarbylový řetězec s alespoň 3 hydroxyly přímo spojenými s řetězcem, nebo jeho alkoxylovaný derivát (s výhodou ethoxylovaný nebo propoxylovaný). Z se s výhodou odvozuje z redukčního cukru v redukční aminační reakci. Výhodnějším Z je glycetyl. Vhodnými redukčními cukry jsou glukóza, fruktoza, maltoza, laktoza, galaktoza, mannoza a xyloza. Jako suroviny se mohou používat vysoce dextrosový obilný sirup a také jednotlivé shora uvedené cukry.

Tyto obilné (kukuřičné) sirupy mohou poskytovat směs cukerných složek pro Z. Je třeba uvést, že se zde nemíní, že by ostatní vhodné suroviny byly vyloučeny. Z se s výhodou volí ze skupiny zahrnující $-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_n-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-(\text{CHOH})_{n-1}-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_2(\text{CHOR}')(\text{CHOH})-\text{CH}_2\text{OH}$,

kde n je celé číslo 3 až 5 a R' je H nebo cyklický či aromatický monosacharid a jeho alkoxylované deriváty. Nejvýhodnější jsou glycityly, v nichž n je 4, zejména $-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$.

V obecném vzorci I může být R^1 například N-methyl, N-ethyl, N-propyl, N-isopropyl, N-butyl, N-2-hydroxyethyl nebo N-2-hydroxypropyl.

$R^2-\text{CO}-\text{N}<$ může být například kokamid, stearamid, oleamid, lauramid, myristamid, kaprinamid, palmitamid, talovamid, atd.

Z může být 1-deoxyglucityl, 2-deoxyfrukticyl, 1-deoxymaltityl, 1-deoxylaktityl, 1-deoxygalaktityl, 1-deoxymannityl, 1-deoxymaltotriotityl, atd.

Výhodné zde pro použití jako neiontové surfaktanty jsou polyethylenoxidové kondenzáty alkylfenolů, kondenzační produkty primárních nebo sekundárních alifatických alkoholů s asi 1 až 25 moly ethylenoxidu, alkylpolysacharidy, a jejich směsi. Nejvýhodnější jsou C_8 -14 alkylfenoletoxyláty mající 3 až 15 ethoxyskupin a C_8 -18 alkoholetoxyláty (s výhodou průměrně C_{10}) mající 2 až 10 ethoxyskupin, a jejich směsi. Výhodným ko-surfaktantem pro použití podle vynálezu jsou neiontové surfaktanty vzhledem k jejich čisticímu účinku na špínu.

Směsi podle vynálezu mohou obsahovat 0,2 až 90 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost celkové směsi, uvedených ko-surfaktantů nebo jejich směsí, s výhodou 1 až 50 %, výhodněji 2 až 20 %.

Kladné divalentní ionty. Jako druhou podstatnou složku obsahují předmětné směsi kladné divalentní ionty v množstvích při nichž se saturuje aniontový surfaktant přítomný ve směsi. Slovem "saturuje" se zde míní, že je zapotřebí dostatečného množství kladných divalentních iontů, aby se vázal v podstatě veškerý aniontový surfaktant (tj. záporné náboje aniontového surfaktantu), přítomný ve směsi, tj. aby se vázalo alespoň 75 % hmotnostních aniontového surfaktantu, s výhodou alespoň 80 %, nejvýhodněji pak alespoň 90 % nebo veškerý aniontový surfaktant. Různé druhy aniontových surfaktantů mají různý počet aniontů na mol surfaktantu. Pro 100%ní nasycení, je-li

X počet záporných nábojů na mol aniontových surfaktantů přítomných ve směsi, budou tudíž směsi podle vynálezu obsahovat kladné dvojmocné ionty v molárním poměru kladných dvojmocných iontů ku aniontovému surfaktantu alespoň X:2. Pro účely tohoto vynálezu a potřebné zde množství kladných dvojmocných iontů není kritická forma (protonované či nikoliv), v níž anionty aniontového surfaktantu jsou přítomné.

Vhodnými zde pro použití jsou kladné dvojmocné ionty Mg^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} a Ni^{2+} . Nejvhodnější jsou Mg^{2+} a Ca^{2+} a jejich směsi. Ionty se mohou uvádět do směsí v jakékoliv formě. Pokud se jedná o Mg, ukázal se být komerčně atraktivní $MgCl_2$. Avšak $MgSO_4$ a $MgNO_3$ jsou rovněž vhodnými zdroji Mg iontů pro zde uváděné směsi. Aniž by se přihlíželo k teorii, lze předpokládat, že zde uváděné ionty chrání poněkud builder od vázání s vápníkem v mramoru, aniž by bránily jeho čistící účinnosti. Při jiném provedení mohou se soli aniontových surfaktantů a dvojmocných kladných iontů předem připravit, než se přidají do směsi.

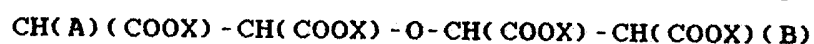
Hodnota pH. Třetí podstatnou vlastností je, že se zde uváděné směsi sestavují při mírně kyselém až mírně alkalickém pH. Podle toho mají předmětné směsi s výhodou pH mezi 6 a 9, výhodněji mezi 6,5 a 8 a nejvýhodněji mezi 6,5 a 7,5. Při nižším pH by směs poškozovala mramor, zatímco při vyšším pH by poškozovala lak. Je zajímavé, že i při neutrálním pH, při němž zde uváděné směsi mohou být formulovány, bylo by možné pozorovat poškozování mramoru, nejsou-li přítomné nasycující ionty. Hodnotu pH směsí podle tohoto vynálezu lze upravovat jakýmkoliv způsobem, odborníkovi dobře známým, jako přidáním NaOH, KOH, MEA, TEA, MDEA, K_2CO_3 , Na_2CO_3 a podobně, nebo přidáním kyseliny sírové, kyseliny dusičné, kyseliny chlorovodíkové, kyseliny octové apod.

Volné silné buildery. Je podstatné, aby zde popisované směsi byly prosté silných builderů. Silnými buildery se zde míní polykarboxyláty a polyfosfáty, jak se popisují dále:

Silnými polykarboxylátovými buildery, jež jsou zde vyloučené, jsou organické polykarboxyláty, u nichž nejvyšší

hodnota $\text{Log}K_a$, měřena při 25 °C/0,1M iontové pevnosti, je mezi 3 a 8, přičemž součet $\text{Log}K_{Ca} + \text{Log}K_{Mg}$, měřena při 25 °C/0,1M iontové pevnosti, je vyšší než 4 a přičemž $\text{Log}K_{Ca} = \text{Log}K_{Mg} \pm 2$ jednotky, měřeno při 25 °C/0,1M iontové pevnosti.

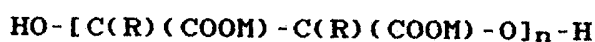
Takové polykarboxyláty zahrnují citrát a komplexy vzorce



v němž A je H nebo OH, B je H nebo $-\text{O}-\text{CH(COOX)}-\text{CH}_2-(\text{COOX})$ a X je H nebo solitvorný kation. Například, jsou-li ve shora uvedeném obecném vzorci A a B oba H, pak je sloučeninou oxydisukcinová kyselina a její vodorozpustné soli. Má-li A význam OH a B je H, pak se jedná o tartrátmonosukcinovou kyselinu (TMS) a její ve vodě rozpustné soli. Když A je H a B je $-\text{O}-\text{CH(COOX)}-\text{CH}_2-(\text{COOX})$, sloučeninou je tartrátdisukcinová kyselina (TDS) a její soli rozpustné ve vodě. Směsi těchto builderů jsou zvláště výhodné pro použití podle vynálezu. Podrobnější srovnání builderů TMS s TDS je uvedeno v US patentu 4 663 071, Bush et al., vyhlášen 5.V.1987.

Ještě jiné etherpolykarboxyláty, zde vyloučené, obsahují kopolymery maleinanhydridu s ethylenem nebo vinylmethyletherem, 1,3,5-trihydroxybenzen-2,4,6-trisulfonovou kyselinou a karboxymethyloxysukcinovou kyselinou.

Jinými polykarboxylátovými buildery, jež jsou zde vyloučeny, jsou etherhydroxypolykarboxyláty obecného vzorce



v němž M je vodík nebo kation, u něhož je výsledná sůl rozpustná ve vodě, s výhodou alkalický kov nebo amoniový či substituovaný amoniový kation, n je asi 2 až 15 (s výhodou je n asi 2 až 10, výhodněji je n v průměru asi 2 až 4) a všechna R jsou stejná nebo rozdílná a vybraná ze skupiny vodík, C_1 -4 alkyl nebo substituovaný C_1 -4 alkyl.

Vyloučenými etherpolykarboxyláty jsou také cyklické sloučeniny, zejména alicyklické sloučeniny, jak jsou popisovány v US patentech 3 923 679, 3 835 163, 4 158 635, 4 120 874 a 4 102 903, jež jsou všechny zde zahrnuty jako odkazy. Zejména se zde uvádějí dipikolinová kyselina a cheladonová kyselina.

Mezi zde vyloučené polykarboxyláty patří také melitová kyselina, sukcinová kyselina, polymaleinová kyselina, benzen-1,3,5-trikarboxylová kyselina, benzenpentakarboxylová kyselina a karboxymethyloxysukcinová kyselina a jejich rozpustné soli.

Dalšími vyloučenými karboxylátovými buildery jsou zde karboxylované karboxyhydráty popisované v US patentu 3 723 322, Diehl, vyšlém 28.III.1973, zahrnutého zde jako odkaz.

Jinými zde vyloučenými karboxyláty jsou soli alkalických kovů a amonné a substituované amoniové soli polyoctových kyselin. Příklady polyoctových kyselinových solí builderů jsou sodné, draselné, lithné, amoniové a substituované amoniové soli ethylendiaminu, tetraoctové kyseliny a nitriltriocetové kyseliny.

Jinými zde nepřipadajícími v úvahu polykarboxyláty jsou takové polykarboxyláty, jež jsou také známe jako alkyiminooctové buildery, jako je methyliminodioctová kyselina, alanindioctová kyselina, methylglycindioctová kyselina, hydroxypropyleniminodioctová kyselina a jiné alkyiminokyselinooctové buildery.

Rovněž vyloučeny ze směsí podle tohoto vynálezu jsou 3,3-dikarboxy-4-oxa-1,6-hexandiony a odvozené sloučeniny popisované v U.S. patentu 4 566 984, Bush, vyšlém 28.I.1986, který je zde zahrnutý jako odkaz. Sukcinokyselinové buildery zahrnují C₅-20 alkylsukcinové kyseliny a jejich soli, zejména dodecenylysukcinovou kyselinu. Zde v úvahu nepřicházející alkylsukcinové kyseliny mají typicky obecný vzorec $R-CH(COOH)CH_2(COOH)$, tj. jedná se o deriváty sukcinové kyseliny, v nichž R je uhlovodík, např. C₁₀-20 alkyl nebo alkenyl, nebo v nichž R může být substitován hydroxylem, sulfoskupinou, sulfoxyskupinou nebo sulfonovými substituenty, jak je obojí popsáno ve shora uvedených patentech.

Specifickými příklady zde vyloučených sukcinátových builderů jsou laurylsukcinát, myristylsukcinát, palmitylsukcinát, 2-dodecenylysukcinát, 2-pentadecenylysukcinát apod.

Jinými příklady vyloučených builderů jsou sodný a draselný

karboxymethyloxymalonát, karboxymethyloxysukcinát, cis-cyklohexanhexakarboxylát, cis-cyklopentantetrakarboxylát, ve vodě rozpustné polykarboxyláty a kopolymery maleinanhydridu s vinylmethyletherem nebo ethylenem.

Dalšími vyloučenými polykarboxyláty jsou polyacetalové karboxyláty popisované v U.S. patentu 4 144 226, Crutchfield et al., vydaném 13.III. 1979, zahrnutém zde jako odkaz.

Vyloučené polykarboxylátové buildery jsou také popisovány v U.S. patentu 3 308 067, Diehl, vydaném 7.III.1967, zahrnutém zde jako odkaz. Takovými materiály jsou ve vodě rozpustné soli homo- a kopolymerů alifatických karboxylových kyselin, jako je maleinová kyselina, itakonová kyselina, mesakonová kyselina, fumarová kyselina, akonitová kyselina, citrakonová kyselina a methylenmalonová kyselina.

Zde vyloučenými polyfosfonáty jsou alkalickokovové, amoniové a alkanolamoniové soli polyfosfátů (např. tripolyfosfáty, pyrofosfáty a sklovité polymerní meta-fosfáty) a fosfonátů.

Předmětné směsi mohou dále obsahovat několik dobře známých popřípadných složek, počítaje v to parfémy a barviva. Avšak směsi podle vynálezu neobsahují buildery a mají být v podstatě bez rozpouštědel, která by jinak poškozovala laky. Zvláště výhodné směsi podle tohoto vynálezu obsahují účinné množství uhličitany vzorce XHCO_3 , v němž X je alkalický kov, zejména K^+ či Na^+ , nebo NH_4^+ . Ve skutečnosti bylo, nepřihlížeje k právě popsanému účinku úpravy pH, původci tohoto vynálezu zjištěno, že se přítomností takovýchto sloučenin dále zlepšuje bezpečnost směsí podle vynálezu při použití na choulostivé povrchy. Bez vázání se na teorii, lze se domnívat, že sloučeniny reagují s vápníkem na povrchu mramoru za tvorby nerozpustné uhličitánové soli na vnitřním povrchu mramor/roztok, čímž se vytváří ochranná vrstva. Použitím těchto sloučenin navíc ke shora popsané saturační technologii se získá synergický účinek pro bezpečnost choulostivých povrchů. Množství těchto sloučenin, potřebných ve zde popisovaných směsích, lze stanovit zkouškou a chybou. Jeví se však, že leží v rozsahu 0,05 až 0,4 %

hmotnostního celkové směsi, s výhodou 0,05 až 0,1 %. Je zde třeba opatrnosti, jelikož bylo zjištěno, že příliš velká množství XHCO_3 mohou působit škodlivě na bezpečnost lakovaného dřeva.

Tento vynález dále zahrnuje způsob čištění mramoru nebo lakovaných povrchů. Při tomto způsobu se na uvedený mramorový nebo lakovaný povrch aplikuje účinné množství shora zde popsané směsi a uvedená směs se popřípadě odstraní.

Podle povrchu, který se má čistit, se mohou předmětné směsi používat neředěné, tj. koncentrované, nebo zředěné. Při použití na velké povrchy, jako jsou podlahy, se předmětné směsi používají ve zředěné formě, tj. ve zředěních asi 0,5 až 1,5 % objemových, podle toho, jak je výrobek koncentrovaný. Při těchto zředěných podmínkách se směsi podle vynálezu používají na uvedený povrch a nechají se uschnout, tj. není zapotřebí žádného oplachování. Aby se odstranily silné vrstvy na těchto površích, může se výrobek aplikovat také čistý, neředěný, čímž se povlak špíny snadněji odstraní. Při použití na menší povrchy, např. stěny koupelen, které mohou být z mramoru, dává se přednost použití neředěné směsi. Při neředěném použití je výhodné směs odstraňovat, tj. opláchnout po použití k čištění.

Vynález je dále podrobněji objasňován na podkladě následujících příkladů jeho konkrétních provedení.

Příklady provedení vynálezu

Následující směsi byly připraveny smícháním uváděných složek v udávaných poměrech. Směsi byly použity neředěné k čištění mramoru a zředěné k čištění lakovaných dřevěných podlah. Byla zjištěna výborná čistící a povrchově bezpečná účinnost.

17
28.08.98

Složky

S m ě s i , % h m o t n .

Příklad č.	1	2	3	4	5	6
NaPS	1,0	3,0	-	-	4,0	3,0
NaLAS	-	-	2,0	-	-	-
NaAE ₂ S	-	-	-	2,0	-	-
R-AE _x	6,0	4,0	5,0	6,0	4,0	4,0
Mg	0,08	0,20	0,13	0,12	-	-
NaHCO ₃	-	0,10	0,11	0,10	-	-
Na ₂ HPO ₄	-	-	-	-	0,2	-
Na ₂ H ₃ P ₃ O ₁₀	-	-	-	-	-	0,15
pH	7,1	7,5	7	7,3	7,4	7,5
voda a minority	- - - - -	- - - - -	- - - - -	do 100 %	- - - - -	- - - - -

18.03.98

PV
1937-98

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Kapalná čisticí směs, *vyznačující se tím*, že obsahuje alespoň jeden aniontový surfaktant, který neobsahuje žádné silné buildery, je formulována při mírně kyselém až mírně alkalickém pH a obsahuje kladné dvojmocné ionty v množstvích nasycujících aniontový surfaktant přítomný ve směsi.

2. Směs podle nároku 1, *vyznačující se tím*, že je formulována v rozsahu pH 6 až 9, výhodně 6,5 až 8, nejvýhodněji pak 6,5 až 7,5.

3. Směs podle nároku 1 nebo 2, *vyznačující se tím*, že obsahuje 0,1 až 30 % hmotnostních celkové směsi, s výhodou 0,1 až 20 %, nejvýhodněji 0,1 až 10 %, uvedeného aniontového surfaktantu.

4. Směs podle některého z předchozích nároků, *vyznačující se tím*, že obsahuje dále neiontový ko-surfaktant.

5. Směs podle některého z předchozích nároků, *vyznačující se tím*, že jako kladné dvojmocné ionty obsahuje nejvýhodněji Mg^{2+} nebo Ca^{2+} či jejich směsi.

6. Směs podle některého z předchozích nároků, *vyznačující se tím*, že dále obsahuje účinné množství uhličitanu vzorce $XHCO_3$, v němž X je alkalický kov nebo amoniový ion.

7. Způsob čištění mramoru nebo lakovaných povrchů, *vyznačující se tím*, že se na uvedený mramorový nebo lakovaný povrch nanese účinné množství směsi podle některého z předchozích nároků a uvedená směs se popřípadě odstraní.

~~Zastupuje:~~