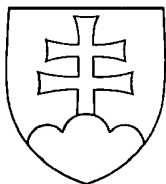


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

- (22) Dátum podania: 28.11.95
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 9424895.2, 9504827.8
(32) Dátum priority: 09.12.94, 10.03.95
(33) Krajina priority: GB, GB
(40) Dátum zverejnenia: 08.10.97
(86) Číslo PCT: PCT/EP95/04724, 28.11.95

(21) Číslo dokumentu:

711-97

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁶ :

C 11D 1/83,
C 11D 3/48,
C 11D3/20

(71) Prihlasovateľ: UNILEVER NV, AL Rotterdam, NL;

(72) Pôvodca vynálezu: Allan Alexander, Bebington, Wirral, Merseyside, GB;
Rabone Kenneth Leslie, Bebington, Wirral, Merseyside, GB;
Sharples Martin, Wirral, Merseyside, GB;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Kompozícia na čistenie tvrdých povrchov a spôsob dezinfekcie neživých povrchov**

(57) Anotácia:

Kompozícia s pH 2 až 7 obsahuje vzhľadom na výrobok 1 až 30 % hmotn. etoxylovaného neiónového tenzidu, menej ako 50 % hmotn. aniónového tenzidu vzhľadom na celkový obsah tenzidov, 0,005 až 5 % hmotn., vzhľadom na výrobok, vo vode rozpustného aniónového polyméru, ktorý má priemernú molekulovú hmotnosť menej ako 1 000 000, v ktorej pomer polymér : neiónový tenzid je 0,1 : 1 alebo nižší; 0,1 až 15 % hmotn., vzhľadom na výrobok, protimikrobiálneho činidla vybraného zo skupiny pozostávajúcej z derivátov kyseliny benzoovej, dikarboxylových kyselín, C₁- až C₆-alkanolov a ich zmesi. Vynález sa tiež vzťahuje na spôsob dezinfekcie neživých povrchov, ktorý zahŕňa ošetrovania povrchu uvedenou kompozíciou.

Kompozícia na čistenie tvrdých povrchov a spôsob dezinfekcie neživých povrchov

Oblasť vynálezu

Vynález sa týka protimikrobiálnej čistiacej kompozície a spôsobu ošetrovania povrchu uvedenou kompozíciou.

Doterajší stav techniky

Kompozície na čistenie tvrdých povrchov vo všeobecnosti obsahujú jeden alebo viac tenzidov a voliteľne jedno alebo viac hygienických činidiel.

V kompozíciách čistiacich prostriedkov sa spravidla používajú tenzidy, ktoré sú vybrané z aniónových, neiónových, amfotérnych a kationových tenzidov. Neiónové tenzidy sa používajú najviac pre ich účinnosť na mastné nečistoty a pre ľahkosť, s ktorou sa dá ovládať ich penenie. Uvádza sa, že zo spomenutých tenzidov majú neiónové tenzidy veľmi malú biocídnu účinnosť, zatiaľčo niektoré aniónové, kationové a amfotérne tenzidy v určitých podmienkach, napríklad pri určitom pH a koncentrácii vykazujú biocídnu účinnosť. Biocídna účinnosť tenzidov je však nízka s niekoľkými výnimkami a je preto vhodné do kompozícií pridávať osobitné hygienické činidlo.

Typické hygienické činidlá zahŕňajú silné kyseliny, alkálie, fenolové látky a oxidanty ako sú peroxykyseliny a halogenany. Z posledne uvedených je typickým príkladom chlórnan. Sú to všeobecne vysokoreaktívne látky, ktoré svoju reaktivitu prejavujú jednou alebo viacerými z vlastností: krátka skladovateľnosť, toxickosť, korózne a dráždivé vlastnosti. Vo všeobecnosti sa vyžaduje, aby v kompozíciách uvedené reaktívne látky mali pomerne vysoké koncentrácie. Ďalšie, menej chemicky reaktívne hygienické prostriedky, ako je 2,4,4 -trichlór-2 -hydroxydifenyléter (dostupný na trhu ako IRGASAN (R, TM)), sú účinné pri pomerne nízkych koncentrá-

ciách, ale sú oveľa drahšie ako jednoduchšie látky a z hľadiska spektra účinnosti môžu byť špecifické. Veľa organických kyselín, vrátane kyseliny benzoovej, salicylovej a sorbovej je známych ako konzervačné látky v kozmetike a v niektorých potravinárskych výrobkoch, ale tieto konzervačné látky, ak sa použijú v rovnakom množstve, bežne vykazujú nižšiu biocídnu účinnosť, ako hore uvedené chemicky reaktívne hygienické činidlá.

Podobné kompozície sú známe aj mimo oblastí čistenia tvrdých povrchov. Napríklad EP 0 331 489 (Parke Davis PTY.) zverejňuje formuláciu na ošetrovanie akné, ktorá obsahuje tenzid a biocid. Uvedený príklad ilustruje vynález odkazom na kombinácie špecifických tenzidov so špecifickými biocídnymi látkami. DE 3 518 929 (Hans-Joachim Gobel) zverejňuje formuláciu na ošetrovanie pokožky proti lupinám, ktorá obsahuje na trhu dostupnú kompozíciu na umývanie vlasov, ale neuvádza sa jej zloženie, a kyselinu salicylovú. RO 64 162 (Miraj, 1974) opisuje vodu proti lupinám, ktorá obsahuje 10 až 30%-ný etanol, vodu, 0,5 až 3 % (hmotnostne) kyseliny salicylovej, 0,5 až 3 % (hmotnostné) alkylbetainamidu mastnej kyseliny a 0,1 až 1 % (hmotnostné) monoetanolamidu undecylénovej kyseliny. Usudzuje sa, že kyselina salicylová je v týchto formuláciách prítomná ako keratolytické činidlo: spôsobuje uvoľnenie mrtvého tkaniva pokožky.

V oblasti čistenia tvrdých povrchov je často nevyhnutné dezinfikovať povrch. Ako "dezinfektant" - dezinfekčná látka - sa môže považovať hygienické činidlo, ktoré vykazuje 100 000 násobné alebo lepšie zníženie počtu živých mikroorganizmov v určitej kultúre, ak sa použije v množstvách na úrovni približne 0,5 % (hmotnostného). To je všeobecne známe ako "log 5 kill" (pozn. prekl.: v slovenčine možno navrhnúť výraz "E5-účinnok"). Z hore uvedených organických kyselín sa kyselina salicylová považuje ako najúčinnnejšie činidlo proti bežným baktériám. Jej účinnosť ako dezinfektanta sa pri prakticky použiteľných koncentráciách však výrazne znižuje pod vyžadovanú úroveň.

Zistilo sa, že niektoré tenzidy zosilňujú účinky niek-

torých hygienických činidiel. DE 3 619 375 (Henkel) opisuje synergiu alkylpolyglykozidových (APG) tenzidov s alkoholmi a organickými kyselinami pri použití ako hygienické prostriedky. Uvedené príklady opisujú kompozície, ktoré obsahujú APG a organické kyseliny, vrátane kyseliny salicylovej. Uvedené kompozície sú používané pri silne kyslom pH, všeobecne pri pH nižšom ako 3.

Ďalej je známe, že popri tenzidoch a hygienických čidlách sa do kompozícií prostriedkov na čistenie tvrdých povrchov zahrnujú aj polyméry.

Americký patent 3 679 592 (1972) opisuje zásadité, čistiacie a pred zašpinením ochraňujúce kompozície, ktoré obsahujú tenzid a 1 až 10 % (hmotnostne), osobitne 4 % filmotvornej zložky. GB 1 528 592 (1978) zverejňuje zásaditú kompozíciu na čistenie dlážky. US 4 252 665 (1979) zverejňuje zásaditú kompozíciu na čistenie tvrdých povrchov, ktorá má pH 9 až 12, ktorá v kombinácii s aniónovým tenzidom obsahuje "čistiacu schopnosť posilujúci" akrylový polymér, ktorý má relatívnu molekulovú hmotnosť podstatne vyššiu ako 100 000.

US 07/297 807, ako sa zverejňuje v EP 0 467 472 A2 (Colgate Palmolive) predvädza, že zabudovaním 2,3 % 15 až 20%-ného vodného roztoku kationového polyméru poly[beta(metyldietylamónium)etylmetakrylátu] do zmiešaného neiónového tenzidového systému na čistenie tvrdých povrchov má za následok výrazné zlepšenie snadnosti následného znovučistenia pred tým zašpinených a čistených keramických obkladačiek. Tieto kationové polyméry sú oveľa drahšie ako bežné akrylové a metakrylové polyméry a vznikli niektoré pochybnosti o enviromentálnej prípustnosti kationových druhov, obsahujúcich kvartérny dusík.

US 4 678 596 sa týka formulácií plákacích prostriedkov na HDW a MDW s hodnotami pH 7,5 až 10, ktoré obsahujú 5 až 60 % neiónových tenzidov (ako príklad možno uviesť 15 %), prednostne 2 % (hmotnostne) aniónovej poly(met)akrylovej kyseliny s molekulovou hmotnosťou 1 000 až 50 000. Hodnota pH je omedzená stabilitou kompozície (ktorá je nestabilná pri pH 7,0: pozri tabuľku 4 citovaného zdroja).

US 4 657 690 sa týka penovej kompozície na umývanie vlasov a pokožky (rozsah pH 4,5 až 7,7), ktorá obsahuje neiónový tenzid (približne 5 %) a poly(met)akrylovú kyselinu (aniónový polymér). Hmotnostný pomer aniónového polyméru k neiónovému tenzidu je väčší ako 0,1:1, napríklad 0,5 až 5 % polyméru a 0,5 až 7 % neiónového tenzidu s najnižším pomerom 0,2:1.

EP 0 379 256 (Colgate 1989) sa týka stálej kyslej tekutej dezinfekčnej kompozície, ktorá zmiešaná obsahuje neiónové tenzidy, organické kyseliny a v kyslom prostredí stále dezinfekčné činidlo, ktorého príklad môže byť použitie látky, založenej na kvartérnom dusíku. V špecifikácii sa uvádza, že polymér môže byť prítomný ako činidlo, ktoré uvoľňuje nečistoty.

Podstata vynálezu

Zistilo sa, že medzi alkoxylovaným alkoholovým tenzidom a niektorými organickými kyselinami a alkoholmi vzniká výrazné synergické pôsobenie. Usudzuje sa, že alkoxylované alkoholové tenzidy sú pri prijateľných hodnotách pH formulácií iba veľmi slabo biocídne. V prítomnosti polymérov sa vytvorí a prejaví synergia a získa sa tak výrobok, ktorý je nielen účinný ako čistiaci prostriedok ale aj ako účinný biocid. Je zrejmé, že obidva účinky, čistiaci aj biocídny, ktoré sa vyžadujú v kompozíciách na čistenie tvrdých povrchov na hygienické účely, je tiež dôležité, že spolu zabezpečujú vysoký stupeň likvidácie baktérií aj odstránenia nečistôt a tak spomaľujú reinfekciu a nový rast populácií baktérií.

Podľa uvedeného sa prvý cieľ tohto vynálezu týka dezinfekčnej kompozície, ktorá má hodnoty pH 2 až 7 a ktorá obsahuje:

a) 1 až 30 % (hmotnostných), vzhľadom na výrobok alkoxylovaného neiónového tenzidu,

b) menej ako 50 % (hmotnostných) z celkového obsahu tenzidov aniónového tenzidu a

c) 0,005 až 5 % (hmotnostných), vzhľadom na výrobok, vo

vode rozpustného aniónového polyméru s priemernou molekulovou hmotnosťou nižšou ako 1 000 000, pričom hmotnostný pomer polyméru k etoxylovanému neiónovému tenzidu je 0,1:1 alebo menší, a vyznačujúca sa tým, že ďalej obsahuje:

d) 0,01 až 15 % (hmotnostných) vzhľadom na výrobok, protimikrobiálneho činidla, vybraného zo skupiny pozostávajúcej z derivátov kyseliny benzoovej, dikarboxylových kyselín, C₁- až C₆- alkanolov a ich zmesí.

Druhý cieľ tohto vynálezu sa vzťahuje na spôsob dezinfekcie neživých povrchov, ktorý zahŕňa stupeň ošetrovania povrchu kompozíciou, ktorá má pH 2 až 7 a má zloženie:

a) 1 až 30 % (hmotnostných) vzhľadom na výrobok alkoxylovaného neiónového tenzidu,

b) menej ako 50 % (hmotnostných) z celkového obsahu tenzidov, aniónového tenzidu a

c) 0,005 až 5 % (hmotnostných), vzhľadom na výrobok, vo vode rozpustného aniónového polyméru s priemernou molekulovou hmotnosťou nižšou ako 1 000 000, pričom hmotnostný pomer polyméru k etoxylovanému neiónovému tenzidu je 0,1:1 alebo menší, a

d) 0,01 až 15 % (hmotnostných), vzhľadom na výrobok, protimikrobiálneho činidla, vybraného zo skupiny pozostávajúcej z derivátov kyseliny benzoovej, dikarboxylových kyselín, C₁- až C₆- alkanolov a ich zmesí.

V ďalšom bude podrobnejšie vysvetlené, že výhodou tohto vynálezu je, že neiónovým tenzidom bohatá/aniónovým tenzidom chudobná tenzidová sústava je schopná interakcie s polymérom, čím sa zlepši čistiaci účinok a interakciou s protimikrobiálnym činidlom sa získa synergická protimikrobiálna sústava. Tak sa dosiahnu dôležité znaky - účinná mikrobiálna lživácia a zlepšená schopnosť odstraňovať nečistoty - pomerne jednoduchou a preto nákladovo výhodnou formuláciou.

Podrobný opis vynálezu

Pre lepšiu zrozumiteľnosť vynálezu sa v ďalšom vynález opisuje s odkazmi na výhodné a materiály.

Neiónové tenzidy

V kompozíciách podľa tohto vynálezu sú prítomné neiónové, alkoxylované tenzidy. Usudzuje sa, že tieto tenzidy vstupujú do synergetickej interakcie s polymérom, čím sa zlepšuje čistiaca schopnosť a napomáha sa odstraňovaniu následne zachytených nečistôt, a ďalej s protimikrobiálnym činidlom, čím sa zlepšuje kvalita kompozície z hľadiska dezinfekčného účinku.

Vhodné neiónové povrchovo aktívne zlúčeniny sa môžu zo širšieho hľadiska opísať ako zlúčeniny, vyrábané kondenzáciou alkylénoxidovej skupiny, ktorá je v podstate hydrofilná, s organickou hydrofóbnou látkou, ktorá v podstate môže byť alifatická alebo alkylaromatická. Dĺžka hydrofilného alebo polyoxoalkylénového radikálu, ktorý je kondenzovaný s ktoroukoľvek osobitnou hydrofóbnou skupinou, sa môže ľahko nastavovať tak, aby sa získala vo vode rozpustná zlúčenina, ktorá má vyžadovaný stupeň vyváženosti medzi hydrofilnými a hydrofóbnymi časťami.

Osobitné príklady zahŕňajú kondenzačný produkt alifatických alkoholov, ktoré majú od 8 do 22 uhlíkových atómov buď v nerozvetvenej alebo rozvetvenej zostave reťazcov, s etylénoxidom. Príkladom môže byť kondenzát kokosového oleja s etylénoxidom, ktorý má 3 až 10 molov etylénoxidu na jeden mol kokosových masných alkoholov, ďalej kondenzáty alkylfenolov, ktorých alkylová skupina obsahuje od 6 do 12 uhlíkových atómov s 3 až 10 molmi etylénoxidu na jeden mol alkylfenolu.

Výhodné neiónové tenzidy typu alkoxylovaných alkoholov sú etoxylované alkoholy, ktoré majú dĺžku reťazca C_9 až C_{11} a EO hodnotu najmenej 3, ale menšiu ako 10. Zvlášť výhodné neiónové tenzidy zahŕňajú kondenzačné produkty C_{10} alkoholov s 3 až 8 molmi etylénoxidu. Výhodné etyloxylované alkoholy majú počítanú HLB 10 až 16. Zistilo sa, že v kompozíciách podľa tohto vynálezu môže byť ako vhodný neiónový tenzid "IMBENTIN 91-35 OFA" (TM, od Kolb AG), čo je C_{9-11} alkohol s piatimi molmi etylénoxidu.

Množstvo neiónovej povrchovo aktívnej látky v kompozícii podľa tohto vynálezu bude všeobecne od 0,1 po 30 % (hmotnostných), výhodne od 1 do 20 % (hmotnostných) a najvýhodnejšie od 3 do 10 % (hmotnostných) u nekonzentrovaných výrobkov. Koncentráty výrobkov budú obsahovať 10 až 20 % (hmotnostných) neiónových tenzidov, zatiaľ čo výrobky vhodné na rozstrekovanie (spreje) budú obsahovať 0,1 až 5 % (hmotnostných) neiónového tenzidu.

Protimikrobiálne zložky kompozície

Ako už bolo hore uvedené, v kompozíciách podľa tohto vynálezu sú použité ako protimikrobiálne činidlá deriváty kyseliny benzoovej, dikarboxylové kyseliny, C₁- až C₆- alkoholy a ich zmesi.

Typická úroveň obsahov protimikrobiálnych činidiel vo formuláciách je v rozsahu od 0,01 po 8 %, výhodná úroveň obsahov je 0,05 až 4 % (hmotnostné), zvlášť výhodná okolo 2 % u bežných kompozícií a až do dvojnásobku až štvornásobku uvedených koncentrácií v tzv. koncentrátoch (v "konzentrovaných výrobkoch"). Hoci obidva druhy, koncentrované aj normálne sa môžu použiť v takom stave v akom sa dodávajú, zvyčajne sa koncentráty pred použitím riedia. U rozstrekovacích (sprejovateľných) výrobkov, ktoré už sú pred použitím riedené, bude koncentrácia protimikrobiálneho činidla v rozmedzí 0,05 až 0,5 % (hmotnostného).

Vo všeobecnosti je pri akejkoľvek koncentrácii výrobku pomer množstiev neiónového tenzidu k protimikrobiálnemu činidlu výhodne v rozmedzí 50:1 až >1:1, výhodnejšie 30:1 až >1:1, to znamená, že je prítomný nadbytok neiónového tenzidu v porovnaní s protimikrobiálnym činidlom.

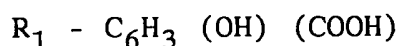
Medzi derivátmi kyseliny benzoovej je ako protimikrobiálne činidlo výhodná kyselina salicylová, ktorá dáva lepšie výsledky z hľadiska hygieny ako kyselina benzoová a vykazuje veľmi významne lepšie vlastnosti v porovnaní s kyselinou sorbovou.

Voliteľné deriváty kyseliny benzoovej sú polyhydroxy-

karboxylové kyseliny, v ktorých sú prítomné najmenej dve hydroxylové skupiny a najmenej jedna z hydroxylových skupín je v polohe orto ku karboxylovej skupine kyseliny. Ostávajúca hydroxylová skupina alebo skupiny môžu byť v orto-, para- alebo meta-polohách. Polyhydroxykarboxylové kyseliny vykazujú rovnakú synergiu ako monohydroxylové deriváty (salicylová kyselina), ale považujú sa za menej dráždivé.

Zistili sme, že v prítomnosti neiónového tenzidu vykazujú v polohách 3 až 6 metylované deriváty kyseliny salicylovej zvýšený protimikrobiálny účinok v porovnaní s účinkom kyseliny salicylovej. To platí najmä pre grampozitívne baktérie a kvasinky.

Výhodné alkylsubstituované orto-hydroxyaromatické karboxylové kyseliny majú všeobecný vzorec:



v ktorom R_1 je C_1 až C_{12} alkylová skupina a hydroxylová skupina je na benzénovom kruhovom jadre v polohe orto ku karboxylovej skupine.

Výhodné alkylsubstituované orto-hydroxyaromatické karboxylové kyseliny sú substituované v polohe 3, 4 alebo 5, vzhľadom na karboxylovú skupinu. Výhodné dĺžky reťazca alkylovej skupiny sú C_1 až C_6 a zvlášť výhodné sú metylsubstituované uvedené kyseliny. Najvýhodnejšie kyseliny sú 2-hydroxy-5-metyl-benzoová kyselina, 2-hydroxy-4-metylbenzoová kyselina a 2-hydroxy-3-metylbenzoová kyselina.

Z dikarboxylových kyselín je výhodná kyselina jantárová.

Medzi alkanolmi sú výhodné C_2 až C_5 alkoholy. Tieto zahŕňajú etanol a izopropanol. Zistilo sa, že izopropanol je zvlášť účinný a je medzi alkanolmi zvlášť výhodný.

Polyméry

V súvislostiach tohto vynálezu sú aniónové polyméry také polyméry, ktoré sú nositeľmi záporného náboja alebo ob-

dobné polyméry v protónovanej forme. Môžu sa použiť aj zmesi polymérov. Treba poznamenať, že výhodný vplyv aniónových polymérov sa významne znižuje za prítomnosti aniónových tenzidov. Z tohto dôvodu a z dôvodov ďalej uvedených treba v kompozíciách minimalizovať úroveň obsahov aniónových tenzidov.

Výhodné polyméry v uskutočneniach podľa tohto vynálezu sú polyméry akrylovej alebo metakrylovej kyseliny alebo anhydrid kyseliny maleínovej, alebo kopolyméry jednej alebo viacerých uvedených látok, buď samotné, alebo s ďalšími monomérmi. Výhodné polyméry zahŕňajú polyakrylovú kyselinu, polymaleínový anhydrid a kopolyméry horeuvedených látok s etylénom, styrénom a/alebo metylvinyléterom.

Najvýhodnejšie polyméry sú kopolyméry anhydridu kyseliny maleínovej, výhodne kopolyméry vytvorené so styrénom, kyselinou akrylovou, metylvinyléterom a/alebo etylénom. Molekulová hmotnosť polyméru je výhodne najmenej 5 000, výhodnejšie najmenej 50 000 a najvýhodnejšie viac ako 100 000. Ako sa zvyšuje molekulová hmotnosť, zvyšovanie čistiaceho účinku polymérom sa znižuje. Zistilo sa, že vhodným polymérom môže byť "VERSICOL E11" (RTM) od Allied Colloids.

Kompozícia typicky obsahuje najmenej 0,01 % polyméru vzhľadom na výrobok. Výhodne je úroveň obsahu polyméru 0,05 až 5,0 % (hmotnostného), pri ktorej sa osobitne zvyrazňuje vplyv na zvyšovanie čistiaceho účinku potlačením znovuzašpienia. Výhodnejšie je v kompozícii polymér prítomný od 0,1 až do 3,0 % (hmotnostných). Zistili sme, že pri bežných riezeniach výrobkov ďalej zvýšené úrovne obsahov polyméru neposkytujú ďalšie výrazné zlepšenie. U veľmi koncentrovaných výrobkov, ktoré sa pred použitím riedia, môžu však byť počiatočné obsahy polyméru až päťpercentné.

Prísady a voliteľné zložky kompozícií

Kompozícia podľa tohto vynálezu môže obsahovať ďalšie prísady, nie nevyhnutné zložky, ktoré prispievajú k čistiacim vlastnostiam a zachovávajú fyzikálnu a chemickú stálosť výrobku.

Kompozícia môže napríklad obsahovať pomocné látky k tenzidom. Ak sa pomocná látka použije, tak potom výhodne tvorí 0,1 až 25 % (hmotnostných) kompozície.

Kompozícia môže voliteľne obsahovať jeden alebo viac amfotérnych tenzidov, výhodne betaínov, alebo ďalšie tenzidy, ako sú aminosydy a alkylaminoglycináty. Z hľadiska ceny, nízkej toxickosti (osobitne v porovnaní s aminosydmi) a širokej dostupnosti sú výhodné betaíny. Čo sa týka protibakteriálneho účinku usudzuje sa, že amfotérne tenzidy vykazujú miernu synergiu s niektorými organickými kyselinami.

V kompozíciách podľa tohto vynálezu sú ako betaíny typické amidoalkylbetaíny, najmä amidopropylbetaín, výhodne taký, ktorý má alifatický alkylový radikál s 8 až 18 atómami uhlíka a výhodne má nerozvetvený reťazec. Tieto betaíny sú výhodné preto, lebo sa usudzuje, že majú pomerne nízku úroveň nitrosamínových prekursorov, hoci do kompozícií možno použiť tiež ďalšie betaíny, ako je alkylbetaín.

Typické úrovne obsahov amfotérnych tenzidov sú v rozmedzí od 0,01 do 8 %, výhodné sú úrovne 1 až 5 % (hmotnostných) a najmä okolo 2 % u normálnych kompozícií a až do štvornásobku uvedených koncentrácií v takzvaných koncentrátoch. Obdobne, ako neiónové tenzidy, v kompozíciách na rozstrekovanie (spreje) sa použijú nižšie úrovne obsahov 0,05 až 1 % a v koncentrátoch vyššie úrovne, typicky okolo 4 % (hmotnostných). Pomer betaínu k aromatickej karboxylovej kyseline vo všeobecnosti bude v rozmedzí 1:3 až 3:1, pričom je výhodná približne rovnaká úroveň obsahov (podľa hmotnosti).

Voliteľne sa môžu použiť sekvestranty kovových iónov, vrátane etyléndiamíntetraoctanov, aminopolyfosfonátov (napríklad zo skupiny DEQUEST^R) a fosforečnanov a veľmi rôznorodé ďalšie polyfunkčné organické kyseliny a soli. Usudzuje sa, že prítomnosťou sekvestračných prostriedkov kovových iónov sa zlepšia hygienické vlastnosti kompozícií.

Na uvedený účel sú zvlášť výhodné citrany, ktoré súčasne plnia úlohu tlmiča, ktorý pri riedení prípravkov udržiava pH kompozície v rozsahu hodnôt 3 až 5. Typická úroveň obsa-

hov citranov je 0,5 až 5 %, vyššia úroveň koncentrácií 5 až 10 % sa použije v koncentrátoch a nižšia úroveň obsahov 0,1 až 1 % sa využije v sprejovateľných výrobkoch. Na udržiavanie pH kompozície v rozsahu uvedených hodnôt sa môže kyselina citrónová nahradiť ďalšími vhodnými tlmivými činidlami. Kyselina citrónová je výhodná tiež z dôvodov ochrany životného prostredia, nezanecháva zvyšky a považuje sa za najvhodnejšiu kyselinu z hľadiska pomeru ceny/hmotnosti.

Hydrotrópne prostriedky sú užitočné voliteľné zložky kompozícií. Použitie hydrotrópnych prostriedkov má umožniť zvýšiť teplotu zákalu kompozícií bez toho, aby sa vyžadovalo pridanie aniónových tensidov. Prítomnosť aniónových tensidov spolu s betaínom sa považuje za nevhodnú a pre kompozíciu škodlivú kombináciu, nakoľko tieto tensidy sa vzájomne ovplyvňujú s amfotérnymi látkami za vzniku komplexu, ktorý inhibuje synergickú hygienickú účinnosť amfotérnych látok s organickými kyselinami. Formulácie podľa tohto vynálezu sú výhodne bez aniónových tensidov ak kompozícia obsahuje betaín, alebo obsahujú nízku úroveň obsahov aniónových tensidov, to znamená menej ako 50 % z celkového obsahu prítomných tensidov spolu, a prednostne menej ako 50 % z úrovne obsahu betaínu vo výrobku. Aniónové tensidy sú kompatibilné v kompozíciách podľa tohto vynálezu, založených na samotnom alkoholovom etoxyláte, ak úroveň obsahov je nižšia ako 50 % (hmotnostných) z celkového množstva prítomných tensidov, ale ich obsah treba minimalizovať z hľadiska ich interakcií s polymérmi. Úroveň obsahov aniónových tensidov je výhodne nižšia ako 30 % celkového obsahu tensidov v kompozícii a výhodnejšie menej ako 10 % z obsahu tensidov. Možno pripraviť kompozície, ktoré obsahujú málo alebo vôbec neobsahujú aniónový tensid.

Vhodné hydrotrópne prostriedky zahŕňajú soli alkalických kovov s kyselinou toluénsulfónovou, močovinu, soli alkalických kovov s kyselinou xylén- a kuménsulfónovou, polyglykoly, >20 EO etoxylované alkoholy s krátkym reťazcom, prednostne C₂ až C₅ alkoholy a glykoly. Z týchto hydrotrópnych prostriedkov sú výhodné sulfonáty, najmä kumén-, xylén-

a toluénsulfonáty.

Typické úrovne obsahov hydrotrópnych prostriedkov sú v rozmedzí 0 až 5 % sulfonátov. U močoviny a alkoholov sa vyžadujú príslušne vyššie koncentrácie. Hydrotrópne prostriedky sa nie vždy vyžadujú v zriedených, sprejovateľných výrobkoch, ale môžu sa vyžadovať, ak sa použijú nízko etoxylované alebo dlhšie alkyletoxyláty, alebo ak treba výrazne zvýšiť teplotu zákalu. Do výrobku, obsahujúceho 5 % (hmotnostných) C₉ až C₁₁ 8EO etoxylovaný alkohol, 2 % salicylanu, 3,5 % citranu a 0,3 % (hmotnostného) parfumu sa vyžaduje 3,4, 2,1 a 1,1 % (hmotnostného) toluénsulfonátu sodného, xy-lénsulfonátu sodného alebo kuménsulfonátu sodného, aby sa dosiahlo zvýšenie teploty zákalu na 50 a viac °C. Kuménsulfonát je najvýhodnejší hydrotrópný prostriedok.

Kompozície podľa tohto vynálezu môžu okrem prídavkov už uvedených prísad obsahovať tiež rôzne voliteľné prísady ako sú rozpúšťadlá, farbivá, optické zjasňovače, nečistoty suspendujúce látky, deterzné enzýmy, kompatibilné bieliace činidlá, gélotvorné činidlá, nemrznúce stabilizátory, ďalšie baktericídne látky, parfumy a zakaľujúce látky.

pH

Kompozície majú výhodne pH 3,0 až 4,5. pH vyššie ako 4,5 sa považuje za nepriaznivo ovplyvňujúce hygienický účinok a pri pH nižšom ako 3,0 môže nastať poškodenie povrchov. Pri použití je výhodný rozsah pH 3,2 až 4,0. Najvýhodnejšia hodnota pH kompozície je okolo 3,5. Kompozície, ktoré majú pH nižšie ako 3,0 napadajú smaltované a glazované povrchy.

Kompozície, ktoré majú pH hodnoty vyššie ako 4,5 vykazujú zníženú schopnosť ničiť mikroorganizmy. V typických vodách z oblastí tvrdých vôd postačuje na zníženie pH výrobku podľa tohto vynálezu pod hodnotu 4,0 prídavok citranu s koncentráciou 3,5 % v množstve 3,3 g.dm⁻³.

Usudzuje sa, že pomerne nízke pH kompozície je dôležité na dosiahnutie synergie aj čistiaceho účinku aj protimikrobiálneho účinku, ktorými sa vyznačujú výrobky podľa tohto

vynálezu.

Najvýhodnejšie formulácie podľa tohto vynálezu, s vynechaním minoritných zložiek, obsahujú ďalej uvedené látky.

Výrobky na všeobecné použitie:

a) 3 až 10 % (hmotnostných) etoxylovaného alkoholového neiónového tenzidu, ktorý má C_8 - až C_{14} - alkylový radikál a etoxylačný stupeň 5 až 10,

b) 1 až 4 % (hmotnostné) derivátu kyseliny benzoovej, v ktorej každý ďalší substituent na kruhu je $HO-$,

c) 0,1 až 3 % (hmotnostné) polymérov kyseliny akrylovej, alebo kyseliny metakrylovej, alebo anhydridu kyseliny maleínovej, alebo kopolyméru jednej alebo viacerých z uvedených látok spolu alebo s inými monomérmi,

a

d) 0 až 5 % (hmotnostných) hydrotrópneho prostriedku, tvoreného sulfonátom alkalického kovu;

Koncentrované výrobky - koncentráty:

a) 10 až 20 % (hmotnostných) etoxylovaného alkoholového neiónového tenzidu, ktorý má C_8 - až C_{14} - alkylový radikál a etoxylačný stupeň 5 až 10,

b) 2 až 8 % (hmotnostné) derivátu kyseliny benzoovej, v ktorej každý ďalší substituent na kruhu je $HO-$,

c) 0,1 až 3 % (hmotnostné) polymérov kyseliny akrylovej, alebo kyseliny metakrylovej, alebo anhydridu kyseliny maleínovej, alebo kopolyméru jednej alebo viacerých z uvedených látok spolu, alebo s inými monomérmi,

a

d) 0 až 5 % (hmotnostných) hydrotrópneho prostriedku, tvoreného sulfonátom alkalického kovu;

Sprejovateľné výrobky:

a) 1 až 5 % (hmotnostných) etoxylovaného alkoholového

neiónového tenzidu, ktorý má C₈- až C₁₄- alkylový radikál a etoxylačný stupeň 5 až 10,

b) 0,05 až 1 % (hmotnostné) derivátu kyseliny benzoovej, v ktorej každý ďalší substituent na kruhu je HO-,

c) 0,1 až 1 % (hmotnostné) polymérov kyseliny akrylovej, alebo kyseliny metakrylovej, alebo anhydridu kyseliny maleinovej, alebo kopolyméru jednej alebo viacerých z uvedených látok spolu, alebo s inými monomérmi,

a

d) 0 až 2 % (hmotnostných) hydrotrópneho prostriedku, tvoreného sulfonátom alkalického kovu;

Príklady uskutočnenia vynálezu

Na suspenzné skúšky sa použili nasledovné kmene baktérií:

Pseudomonas aeruginosa ATCC 15442

Staphylococcus aureus NCTC 6538.

Mikroorganizmy sa získali z tekutých odpadov a kultivovali sa pri 37 °C (baktérie) alebo pri 28 °C (kvasinky) pri stálom miešaní 24 hodín vo výživnom médiu (baktérie) alebo v Sabouraudovej dextrózovej tekutine (kvasinky). Bunky sa získali odstredením (10 minút, 4100 otáčok za minútu) a znova sa suspendovali v 1/4-novom Ringersovom tlmivom roztoku, čím sa získala suspenzia s koncentráciou 10⁹ až 10¹⁰ cfus.ml⁻¹.

Skúšobné roztoky sa pripravili vždy čerstvé v sterilnej destilovanej vode a nastavilo sa príslušné pH. Ku každému skúšanému roztoku sa pridalo dostatočné množstvo bakteriálnej suspenzie, aby sa získala suspenzia s koncentráciou 10⁸ baktérií v 1 ml. Po 5 minútovom styku sa 1 ml skúšaného roztoku asepticky pridal do 9 ml inaktivačnej tekutiny (3 %, hmotnosť/objem) Tween 80 (TM), 0,3 % (hmotnosť/objem) lecitín, 0,1 % (hmotnosť/objem) bakteriologický peptón upravený na pH 7,2 fosfátovým tlmivým roztokom) a potom sa sériovo riedil v 1/4-novom Ringersovom tlmivom roztoku. Živé orga-

nizmy sa stanovili kultiváciou na výžive Nutrient alebo na tryptónovom-sójovom peptónovom agare (baktérie) a na agare Malt Extrakt (kvasinky) po dobu 48 hodín pri 37 °C (baktérie) alebo 28 °C (kvasinky).

Tabuľka 1.2 ukazuje selektívnu synergiu medzi neiónovým tenzidom a salicylovou kyselinou pri pH 4,0 proti S.aureus. Jednotlivé zložky sú označené písmenami, rovnako ako v nasledujúcej tabuľke 1.1. "Versicol E11" (od Allied Colloids) je polymér kyseliny polyakrylovej pri pH výrobku.

Tabuľka 1.1

Kód	Zložka	Úroveň obsahu zložky (ak je prítomná)
I	Imbetin 91/35/OFA	7 %
CA	Kyselina citrónová	1 %
S	Salicylan	2 %
STS	Toluénsulfonát sodný	2,56 %
P	Versicol E11 (RTM)	0,5 %

Pokusy sa vykonali s prítomnosťou jednej alebo viacerých zložiek, uvedených v tabuľke 1.1. Výsledky skúšok sa uvádzajú v nasledujúcej tabuľke 1.2. Prítomnosťou polyméru sa kompozície príliš nezahustili.

Tabuľka 1.2

Prítomné	"log kill"
I.	0,5
I.CA	0,8
I.CA.S	5
I.CA.STS	0,4
I.CA.P	0,4
I.CA.S.STS	5
I.CA.S.P	3,5
I.CA.S.P.STS	4
I.CA.P.STS	0,5

Z tabuľky 1.2 možno usudzovať, že synergia hygienického účinku kompozície je dôsledkom prítomnosti obidvoch zložiek - neiónového tenzidu aj ako príklad použitej protimikrobiálnej organickej aromatickej kyseliny. Možno tiež vidieť, že prítomnosť hydrotrópnej sodnej soli toluénsulfonátu a polyméru nemá významne zhoršujúci vplyv na hygienické vlastnosti kompozície.

Ďalej uvedená tabuľka 2.1 obsahuje ďalšie dezinfekčné formulácie a uvádza sa v nej aj "log kill", dosiahnutý voči *Pseudomonas aeruginosa*. *Pseudomonas aeruginosa* je gram-pozitívny organizmus a považuje sa odolnejší voči dezinfekčným látkam ako mnohé iné druhy baktérií.

V tejto skupine príkladov sa skúšalo súčasne 8 formulácií v 96 jamkovej (8x12) mikrotitračnej platni skúškou podľa "European Suspension Test".

1 ml formulácie sa zriedil do 14 ml vody s normovou tvrdosťou (17 nemeckých stupňov). 5 ml zriedeného roztoku sa pridalo k 4 ml destilovanej vody a 270 μ l tohto roztoku sa nadávkovalo do jednej jamky mikrotitračnej platne. To sa

opakovalo u ostávajúcich 7 formulácií, ktoré sa skúšali na tej istej platni. S použitím multipipety sa súčasne 8 jamiek zaočkovovalo s 30 μ l suspenzie baktérií a obsah jamky sa premiešal. Po 5 minútach ($\pm$ 5 sekúnd) doby vzájomného styku sa pomocou multipipety 30 μ l zo vzoriek sériovo zriedilo do 270 μ l Ringersovho roztoku a zamiešalo. TVC sa stanovila spôsobom rozotierania na platni: na platňu TSA sa rozotrelo (trojmo) 10 μ l a inkubovalo sa 24 hodín pri 30 °C.

Výsledky sa uvádzajú v ďalej uvedenej tabuľke 2.1 pre formulácie, obsahujúce: Dobanol 91-8 (ako tenzid), sodnú soľ toluénsulonátu (ako hydrotrópnu látku až do teploty zákalu 50 °C), salicylovú kyselinu, polymér, kyselinu citrónovú (až do pH 3,5), modré farbivo a jeden z dvoch komerčne dostupných parfumov.

Tabuľka 2.1 - 1.časť

Príklad	Neiónový tenzid (Dobanol 91-8 (RTM))	Hydrotrópná látko STS	Polymér Versicol E11(RTM)	Kyselina sali- cylová
3a	0	0	0	0
3b	5,25	6,2	0,25	2
3c	8,75	3	0,25	2
3d	5,25	6,8	0,25	2
3f	8,75	4	0,25	2
3g	5,25	5,1	0,25	2
3h	8,75	3,8	0,25	2

Pokračovanie tabuľky 2.1 - 2.časť

Príklad	Parfém A	Parfém B	Modré farbivo)	"log kill"
3a	0	0	0	0,2
3b	0,3	0	stopy	6,3
3c	0,3	0	stopy	6,1
3d	0	0,2	0	6,9
3f	0	0,2	0	6,3
3g	0	0	stopy	6,0
3h	0	0	stopy	5,8

Z údajov v tabuľke možno usúdiť, že prítomnosť hydrotrópnej látky, polymérov, parfémov a farbiva nemá výrazný škodlivý vplyv na hodnoty "log kill" formulácií; dosiahli sa hodnoty lepšie ako "log 5 kill".

Tabuľky 3.1 a 3.2 obsahujú výsledky ďalšej skupiny formulácií podľa tohto vynálezu. Použil sa neiónový tenzid IMBETIN 91-35 OFA (TM, od Kolb AG), amfotérny tenzid bol EMPIGEN BB (TM, od Albright & Wilson), polyakrylát bol VERSICOL E11 (TM). Príklad A je výrobok vhodný na všeobecné použitie, príklad B je koncentrát a príklad C je sprejovateľný výrobok.

Tabuľka 3.1

Zložky (hmotnostné diely)	Príklad		
	3A	3B	3C
Neiónový tenzid	7,0	14,0	2,0
Polyakrylát	0,5	1,0	0,14
Salicylan	2,0	4,0	0,1
Amfotérny tenzid	3,0	4,0	0,1
Kyselina citrónová	3,5	7,0	0,3
STS	2,6	2,6	0,0
pH	3,5	3,5	3,7

Na dosiahnutie uvedenej hodnoty pH sa pridával bezvodý uhličitan sodný. Výrobky sa doplnili do 100 % vodou. Vlastnosti výrobkov sa hodnotili pomocou skúšky "European Suspension Test", opísanej hore. Výsledky s použitím formulácií 3A, 3B a 3C na veľkú skupinu rôznych baktérií sa uvádzajú v nasledujúcej tabuľke 3.2.

Tabuľka 3.2

Mikrób	" log kill"		
	3A	3B	3C
P. mirabilis*	5,7	5,0	-
P. mirabilis**	4,0	5,8	-
P. mirabilis	-	-	9,8
E. faecium*	6,0	6,0	-
E. faecium**	6,0	5,0	-
E. faecium	-	-	9,0
P. aeruginosa*	4,5	4,0	-
P. aeruginosa**	4,5	4,5	-
P. aeruginosa	-	-	6,0
S. cerevisiae*	1,0	1,0	-
S. cerevisiae**	7,0	6,0	-
S. cerevisiae	-	-	8,0
S. aureus*	3,5	4,0	-
S. aureus**	5,8	7,8	-
S. aureus	-	-	6,0

Poznámka: * v podmienkach silného znečistenia

** použila sa tvrdá voda

Z uvedených výsledkov je zrejmé, že kompozície podľa tohto vynálezu sú v rozmedzí použitých podmienok účinné proti celému rozsahu mikróbov.

Tabuľka 4.1 ukazuje vzťah medzi teplotou zákalu kompozícií a úrovňou obsahov a druhmi prítomných hydrotrópnych látok. Kompozície obsahovali 7 % Dobanolu 91-5 (TM), 2 %

Empigenu BB (TM), 0,5 % polyméru Versicolu (TM) E11, 2 % salicylanu, 3,5 % kyseliny citrónovej a boli bez parfému.

Tabuľka 4.1

Obsah STS	Teplota zákalu (°C)		
	0 % sal	1 % sal	2 % sal
0	40	-	7
2,5	64	51	25
5	>100	>100	95

Z uvedených výsledkov je zrejmé, že prítomnosť derivátu kyseliny benzoovej progresívne znižuje teplotu zákalu až do stavu, keď teplota zákalu je v oblasti teploty miestnosti. Tento nedostatok sa však môže odstrániť prídavkom hydrotrópnej látky.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Kompozícia na čistenie tvrdých povrchov, ktorá má pH 2 až 7, obsahujúca

a) 1 až 30 % (hmotnostných), vzhľadom na výrobok, etoxylovaného neiónového tenzidu;

b) menej ako 50 % (hmotnostných) aniónového tenzidu, vzhľadom na celkový obsah tenzidov;

c) 0,005 až 5 % (hmotnostných), vzhľadom na výrobok, vo vode rozpustného aniónového polyméru, ktorý má priemernú molekulovú hmotnosť menej ako 1.000.000, pričom hmotnostný pomer polyméru : etoxylovanému neiónovému tenzidu je 0,1 : 1 alebo nižší; a v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že výrobok ďalej obsahuje

d) 0,1 až 15 % (hmotnostných), vzhľadom na výrobok, protimikrobiálneho činidla, vybraného zo skupiny zahŕňajúcej deriváty kyseliny benzoovej, dikarboxylové kyseliny, C₁- až C₆- alkanoly a ich zmesi.

2. Kompozícia podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že obsahuje etoxylovaný alkohol, ktorý má dĺžku reťazca C₈ až C₁₄ a 4 až 10 etoxylových skupín na jednu molekulu.

3. Kompozícia podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že obsahuje 0,01 až 8 % (hmotnostných) derivátu kyseliny benzoovej.

4. Kompozícia podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že hmotnostný pomer neiónového tenzidu k protimikrobiálnemu činidlu je v rozmedzí 50 : 1 až >1 : 1.

5. Kompozícia podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že obsahuje kyselinu salicylovú.

6. Kompozícia podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že obsahuje 0,01 až 8 % (hmotnostných) amfotér-

neho tenzidu.

7. Kompozícia podľa nároku 6, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že amfotérny tenzid je betaín.

8. Kompozícia podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že má hodnotu pH 3,5 až 4,0.

9. Kompozícia podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že obsahuje:

a) 3 až 10 % (hmotnostných) etoxylovaného alkoholového neiónového tenzidu, ktorý má C_8 - až C_{14} - alkylový radikál a etoxylačný stupeň 5 až 10,

b) 1 až 4 % (hmotnostné) derivátu kyseliny benzoovej, v ktorej každý ďalší substituent na kruhu je $HO-$,

c) 1 až 5 % (hmotnostných) alifatickej polykarboxylovej kyseliny, a

d) 0 až 5 % (hmotnostných) hydrotrópneho prostriedku, tvoreného sulfonátom alkalického kovu.

10. Kompozícia podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že obsahuje:

a) 10 až 20 % (hmotnostných) etoxylovaného alkoholového neiónového tenzidu, ktorý má C_8 - až C_{14} - alkylový radikál a etoxylačný stupeň 5 až 10,

b) 2 až 8 % (hmotnostných) derivátu kyseliny benzoovej, v ktorej každá ďalší substituent na kruhu je $HO-$,

c) 5 až 10 % alifatickej polykarboxylovej kyseliny, a

d) 0 až 5 % (hmotnostných) hydrotrópneho prostriedku, tvoreného sulfonátom alkalického kovu.

11. Kompozícia podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že obsahuje:

a) 1 až 5 % (hmotnostných) etoxylovaného alkoholového neiónového tenzidu, ktorý má C_8 - až C_{14} - alkylový radikál a etoxylačný stupeň 5 až 10,

b) 0,05 až 1 % (hmotnostné) derivátu kyseliny ben-

zoovej, v ktorom každý ďalší substituent na kruhu je HO-, a

c) 0,1 až 1 % (hmotnostné) alifatickej polykarboxylovej kyseliny, a

d) 0 až 2 % (hmotnostných) hydrotrópneho prostriedku, tvoreného sulfonátom alkalického kovu.

12. Spôsob dezinfekcie neživých povrchov, v y z n a -
č u j ú c i s a t ý m, že zahŕňa krok ošetrenia povrchu
kompozíciou podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 11.