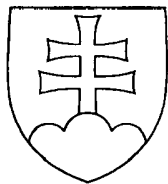


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

**ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA
VYNÁLEZU**

- (22) Dátum podania: 13.02.97
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 08/608 833
(32) Dátum priority: 29.02.96
(33) Krajina priority: US
(40) Dátum zverejnenia: 11.01.99
(86) Číslo PCT: PCT/EP97/00687, 13.02.97

(21) Číslo dokumentu:

1164-98

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁶ :

**C 11D 3/28,
C 11D 3/37,
C 11D 3/39**

(71) Prihlasovateľ: Unilever NV, Rotterdam, NL;

(72) Pôvodca vynálezu: Secemski Isaac Israel, Edgewater, NJ, US;
Nicholson John Richard, Edgewater, NJ, US;
Piatek Bozena Marianna, Edgewater, NJ, US;
Tomlinson Alan Digby, Vlaardingen, NL;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Gélová kompozícia umývacieho prostriedku do automatických umývačiek riadu a spôsob umývania riadu**

(57) Anotácia:
Gélová kompozícia umývacieho prostriedku, ktorá obsahuje 10 až 50 % hmotn. pomocnej látky, účinné množstvo bieliaceho prostriedku na báze kyslíka; 0,2 až 2,0 % hmotn. dvojzložkového, štruktúru vytvárajúceho systému, pozostávajúceho zo zosieťovaného polyakrylátového štrukturanta a azolového ko-štrukturanta za predpokladu, že celkové množstvo pomocných látok a štrukturantov nepresahuje hodnotu 60, ak sa táto hodnota vypočíta pomocou vzorca: % hmotn. pomocných látok x % hmotn. štrukturanta $\leq$ 60.

Gélová kompozícia umývacieho prostriedku do automatických umývačiek riadu a spôsob umývania riadu

Oblasť techniky

Vynález sa týka gélových kompozícií do umývačiek riadu, kompozícií, ktoré majú vhodné viskózne a tixotropné vlastnosti a umožňujú vysoko účinné čistenie.

Doterajší stav techniky

Umývacie prostriedky do domácich automatických umývačiek riadu sú zvyčajne v práškovej alebo v granulovanej forme. Nedávno sa na trhu zaznamenal nástup tekutých foriem výrobkov do automatických umývačiek riadu. Tekuté formy prostriedkov majú pred práškovými výhodu v tom, že sa pohodlnejšie odmeriavajú alebo dávkujú, rýchlejšie sa rozpúšťajú, ďalej v tom, že sa pri skladovaní nezlepujú na hrudky alebo na "koláče" a v tom, že pri ich použití nevzniká prach, ktorý je typický pri použití práškových foriem čistiacich a umývacích prostriedkov. Pretože automatické umývačky riadu obsahujú odmeriavacu nádobku, normálne určenú na odmeriavanie práškov, mali chemici príležitosť nájsť formuláciu tekutých výrobkov s vhodnými reologickými vlastnosťami, dávkovateľnú doterajšími nádobkami..

Po prvé, kompozícia musí byť rovnorodá zmes, aby zabezpečila optimálnu kombináciu účinných zložiek na umývanie každej dávky. Potom tekutý prostriedok musí byť fyzikálne stály, nesmie pri skladovaní vykazovať synerézu alebo oddeľovanie účinných zložiek v tekutom umývacom prostriedku.

Po druhé, tekutý výrobok musí byť vhodný z hľadiska materiálov automatických umývačiek riadu, ktoré sú v súčasnosti dostupné spotrebiteľovi. Umývačky riadu pre domácnosti sú vybavené uzavretou nádobkou na uloženie umývacieho prostriedku počas niekoľkých cyklov pred vlastným umývacím cyklom. Nádobky v týchto strojných zariadeniach netesnia celkom dobre a nedostatočne uchovávajú kvapaliny s nízkou viskozitou. Prílišný únik umývacieho prostriedku má za následok poddávkovanie prostriedku vo vlastnom umývacom cykle. Tekutý umývací prostriedok musí v dôsledku toho mať vysokú viskozitu aby nevhodne

nevytekal z nádoby a tak sa zamedzilo unikaniu prostriedku v priebehu cyklov, predchádzajúcich pred vlastným umývacím cyklom.

Sú však situácie, v ktorých sa vyžaduje, aby umývací prostriedok mal nízku viskozitu. Nízka viskozita sa vyžaduje z hľadiska odmeriavania prostriedku z jeho obalu - fľaše.

Tixotrópne kvapaliny vo všeobecnosti majú pri skladovaní vysokú viskozitu, ale vysoká viskozita sa významne zmení na nízku viskozitu, ak je kvapalina vystavená účinku šmykového namáhania. Tixotrópia je vlastnosť, pri ktorej kvapalina pri šmykovom namáhaní redne a je to časovo závislá vlastnosť; rednutie pri šmykovom namáhaní ako aj obnovovanie vysokej viskozity po prerušení šmykového namáhania závisia od času. Potom primerané tixotrópne vlastnosti zabezpečia, aby kompozícia umývacieho prostriedku do umývačiek riadu nevhodne neunikala z odmeriavacej nádoby strojného zariadenia a súčasne aby sa pohodlne dala naliať z obalu - fľaše.

Problémy formulácie tixotrópných (štruktúrne viskózných) kvapalín v najvhodnejšej oblasti viskozít sa riešili najprv použitím ílov. Typickým príkladom takej technológie sú kompozície, zverejnené v patente USA 4 116 849. Hoci uvedený prístup možno vo všeobecnosti považovať za vhodný, ílmi reologicky upravované kvapaliny majú celý rad nevýhod. Montmorillonitové íly sú citlivé na iónovú silu prostredia aj za prítomnosti stabilizátorov. Strácajú schopnosť štrukturovať kvapaliny za prítomnosti vyšších obsahov elektrolytov, aké sú normálne v prípade tekutých prostriedkov do automatických umývačiek riadu. V takých podmienkach majú sklon k flokulácii a strate svojich vlastností. Ak zhoršovanie vlastností ílov nastáva vo väčšom rozsahu počas dlhšieho skladovania, kvapaliny nebudú fyzikálne stabilné, budú náchylné k syneréze a/alebo k usadzovaniu tuhých podielov. Zhromažďovanie tuhých podielov na dne obalov môže viesť k vzniku pastovitých usadenín, ktoré sa iba ťažko rozptyľujú. Vo vode suspendované atapulgiové ílové častice spôsobujú rozptyl svetla. Väčší podiel uvedených ílových častíc dodáva kvapaline kalný bahnitý vzhľad. Keďže íly sú naviac nerozpustné minerály, môžu nevhodne ovplyvňovať vzhľad povrchu skla. Usadzovanie ílu na povrchu sklenených nádob je známa príčina vzniku škvŕn a matného vzhľadu povrchu skla.

Ďalším problémom, spojeným so suspendovanými tuhými časticami v kvapalinách podľa doterajšieho stavu techniky je, že počas skladovania môžu podliehať rekryštalizácii. Tuhé látky samotné sa môžu meniť čo do veľkosti a počtu kryštálov procesom, označovaným ako Ostwaldovo vyzrievanie. Tieto zmeny môžu časom spôsobiť drastické zmeny reologických vlastností kvapaliny. Dôsledkom je nedostatočná stálosť a/alebo nevhodná retencia v nádobkách umývačky.

O mnohých polyméroch je známe, že majú zahusťovacie schopnosti. V oblasti automatických umývačiek riadu sa ako dôležitá zložka kompozícií zahŕňajú polyméry typu polyakrylovej kyseliny, ale ich použitie nie je nevyhnutne spojené s ich účinkom ako zahusťovačov.

Použitie polymérov na vytvorenie gélov v tekutých kompozíciách čistiacich a umývacích prostriedkov bolo navrhnuté v patente USA 3 060 124. Podľa uvedeného patentu sú najvhodnejšie zosieťované vinylové polyméry. Ako stabilizátor gélov proti oddeľovaniu disperzií je účinný najmä hydrolyzovaný polyakrylonitril, zosieťovaný s formaldehydom. Patent USA 4 228 048 opisuje použitie polyakrylátov, zosieťovaných s polyalysacharózou, dostupných na trhu pod obchodnou značkou Carbopol®, ako zahusťovače tekutých čistiacich a bieliacich koncentrátov. Ďalej, zverejnené japonské patenty 59 - 36 198 a 59 - 36 200 uvádzajú použitie polyakrylátov, zosieťovaných so zlúčeninami, ako je alylovaný pentaerytritol. Tieto formulácie so zahusťovačmi sa používajú na rozptýlenie vo vode nerozpustných brusných prostriedkov, ako sú oxid kremičitý a oxid hlinitý.

V porovnaní so suchými formami výrobkov do automatických umývačiek riadu, ako sú prášky a tablety, majú gély na rovnaký účel jeden nedostatok, ktorý je daný ich podstatou: horšia chemická stálosť funkčných zložiek gélov. Voľná voda v gélovom prostredí môže podporovať rozklad reaktívnych molekúl a nežiaduce reakcie medzi vzájomne sa neznášajúcimi zložkami. Tento nedostatok nie je významný u tradičných gélov, založených na bielení chlóróm, fosforečnanovej pomocnej látke a s vysokou hodnotou pH, pretože chlórnan a fosforečnan sú chemicky kompatibilné a sú k dispozícii štrukturotvorné systémy, odolné chlórnanu, ktoré dovoľujú dosahovať dostatočnú stabilitu a viskózný profil gélových umývacích prostriedkov. Nekompatibilita zložiek gélov však môže spôsobiť nedostatky v kvalite výrobkov. Tak napríklad skupinu účinných neiónových protipenivých tenzidov, ktoré

sa spravidla používajú v práškových výrobkoch, možno ťažko použiť do gélov, nakoľko sa neznášajú s voľným chlórnanom.

V poslednom období možno na trhu zaznamenať smery k nižším hodnotám pH, bezchlórovým systémom, ktorých účinnosť je založená na kyslíkatých bielidlách a k proteázovým a amylázovým enzýmom. Tieto technológie sa zaviedli najprv u práškov a tabliet, pretože problémy s fyzikálnou a chemickou stálosťou sú u týchto foriem výrobkov menej významné. Pri formulácii najkvalitnejších gélov do automatických umývačiek riadu, ktoré sú založené na technológii kyslíkatého bielidla/enzýmovej technológii, nastávajú však kritické problémy s chemickou stabilitou. Podrobnejšie, v prostredí gélov je problematická stálosť kyslíkatého bieliaceho systému spolu so zachovaním aktivity enzýmu. Ako jediný účinný spôsob zahrnutia účinného kyslíkového bielidla a enzýmov do gélových prostriedkov na umývanie riadu sa potom ukázala enkapsulácia bielidla, čím sa bielidlo fyzikálne oddelí od ostatných zložiek umývacieho prostriedku (pozri patent USA 5 200 236).

V súčasnosti sa zistilo, že účinné gély s vhodným viskóznym profilom, ktoré umožňujú dosahovať vysoko účinné umývanie, na použitie do automatických umývačiek riadu, sa môžu pripraviť s kyslíkatým bieliacim systémom a dvojzložkovým štrukturotvorným (štruktúru gélu vytvárajúcim) systémom, ktorý zahŕňa karboxylát a azolovú zlúčeninu, najmä aromatický triazol.

Neočakávané sa zistilo, že azoly pôsobia ako ko-štrukturant, zvyšujú viskozitu gélov, štrukturovaných zosieťovanými polykarboxylátovými štrukturantmi. Gély s vhodnými viskozitnými profilmi možno potom formulovať s azolmi a s nižšími hladinami soli a štrukturanta, ako by bolo možné dosiahnuť bez použitia uvedenej azolovej molekuly. Formulácia gélov s uvedenými azolovými zlúčeninami sa môže skomplikovať, pretože prídavok molekuly triazolu, ako je benzotriazol, do gélu s vyhovujúcou viskóznou charakteristikou môže mať za následok nevhodne príliš zahustený produkt, často so zvýšeným obsahom kryštálov, čo sa nepozoruje v neprítomnosti azolovej zlúčeniny. V ďalšom texte sa opisujú zásady formulácie gélov s vyhovujúcimi vlastnosťami. Gély sú navyše výhodné aj v tom, že majú vyhovujúce vlastnosti aj pri umývaní striebra; nespôsobujú matný alebo tmavý povrch predmetov.

Azoly sa zvyčajne používajú ako protikorózne látky, napríklad na kovové časti ako sú plášte strojov a podobné, ako sa opisuje v patente USA 4 649 025. Aromatické triazoly, ako je benzotriazol sú vo všeobecnosti známe ako účinné prostriedky na zabránenie vzniku matných povrchov a škvŕn. Tak na čistenie neželezných kovov uvádza britský patent GB - A - 1 180 437 fosforečnanový systém s tenzidom; patent USA 5 110 494 sa týka systémov na priemyselné čistenie hliníka; patent USA 4 518 585 sterilizačného systému na dentálne a iné lekárske zariadenia; patent USA 4 199 483 a patent USA 4 321 166 sa týkajú vysokotenzidových systémov na pranie textílií; JO - 4 359 097 a JO - 5 279 700 vysokotenzidového systému na umývanie chirurgických pomôcok. Žiadny patent tohto druhu sa netýka automatického umývania riadu.

Použitia triazolov pri strojnóm umývaní riadu sa týka WO - 95/01 416, ktorý na znížení matného povrchu a vzniku škvŕn pri automatickom umývaní opisuje kombináciu molekúl rozvetvených parafínových olejov a benzotriazolovej molekuly spolu s oneskoreným (riadeným) uvoľňovaním kyslíkatého bielidla, a EP - A - 124 815, ktorý opisuje význam benzotriazolu ako látky, ktorá pri umývaní riadu v umývačkách zabraňuje vzniku matného povrchu a škvŕn. Zahrnutie aromatických triazolov do gélov na umývanie v umývačkách riadu nie je doteraz opísané, najmä z hľadiska zachovania dobrej fyzikálnej stálosti a viskózne charakteristiky. Navyše, doteraz nebolo opísané použitie azolov ako štrukturotvorných činidiel, najmä v použití pri umývaní v umývačkách riadu.

Podstata vynálezu

Vynález sa týka kompozície gélu do automatických umývačiek riadu; kompozícia obsahuje účinné množstvo kyslíkatého bielidla, od 10 do 50 % hmotnostných pomocnej látky a od 0,2 do 2,0 % hmotnostných dvojzložkového štrukturotvorného systému, pozostávajúceho zo zosieťovaného polyakrylátového štrukturantu a azolového ko-štrukturantu. Zložky dvojzložkového štrukturotvorného systému sú v kompozícii zastúpené v množstvách, počítaných vzhľadom na druh a úroveň obsahu pomocnej látky, ktorá je vo formulácii tiež obsiahnutá. Vynález sa potom týka schopnosti azolov, najmä aromatických triazolov, pôsobiť ako ko-

štrukturanty v kombinácii so zosieťovaným polykarboxylátovým štrukturantom, pričom zvyšujú viskozitu gélov, štrukturovaných uvedeným polymérom. Uvedená kompozícia má profil viskozity a rednutia pod účinkom šmykového napätia zhodný s profilom prostriedku, ktorý je vytlačaný otvorom alebo vylieváním cez hrdlo dobre dávkovateľný a pritom je pred otvorením nádoby vhodne zadržiavaný v dávkovacej nádobke automatickej umývačky riadu. Opisuje sa tiež spôsob prípravy uvedenej gélovej formulácie.

Uvedená pomocná látka čistiaceho a umývacieho prostriedku je s výhodou buď monomérny karboxylát, polymérny karboxylát, alebo ich zmes, alebo zmes fosforečnanových solí (napríklad tripolyfosforečnanu alebo pyrofosforečnanu). Je výhodné, ak systém kyslíkatého bieliadla tvorí peroxykyselina alebo perkyselinový prekursor so zdrojom peroxidu vodíka.

Dvojzložkový štrukturotvorný systém výhodne pozostáva zo zosieťovaného polykarboxylátu s vysokou molekulovou hmotnosťou, najvýhodnejšie zo zosieťovaného polyakrylátu, a z aromatického azolu, výhodne z triazolu.

Uvedená kompozícia detergentného gélu podľa tohto vynálezu obsahuje od 10 do 50 % hmotnostných pomocnej látky, účinné množstvo kyslíkatého bieliaceho činidla a od 0,2 do 2,0 % hmotnostných dvojzložkového štrukturotvorného systému, pozostávajúceho zo zosieťovaného polykarboxylátového štrukturanta a z azolu, ako sa opisuje v ďalšom texte.

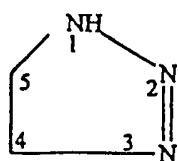
Dvojzložkový štrukturotvorný systém

A. Azoly

Ako ko-štrukturanty podľa tohto vynálezu sú užitočné azoly, ktoré sú zlúčeninami, obsahujúcimi heterocyklický 5 - členný kruh s dusíkom; ich prítomnosť je na úrovni od 0,01 % do 0,5 % hmotnostných, výhodne od 0,01 % do 0,2 % hmotnostných, najvýhodnejšie od 0,02 % do 0,1 % hmotnostných.

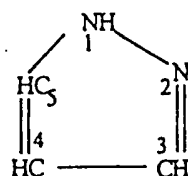
Uvedené azolové zlúčeniny zahŕňajú triazoly, pyrazoly, imidazoly, izoxazoly, oxazoly, izotiazoly, tiazoly a ich zmesi, ako je zverejnené v patentoch USA 2 618 608, 2 742 369 a 2 941 953, ktoré sa tu zahŕňajú týmto odkazom.

V kompozíciách podľa tohto vynálezu sa môžu využiť triazoly, ktoré sú vo vode rozpustné 1,2,3 - triazoly, ako je samotný 1,2,3 - triazol alebo substituovaný 1,2,3 - triazol, v ktorom substitúcia nastáva buď v polohe 4, alebo v polohe 5 (alebo v oboch polohách) triazolového kruhu, ako je znázornené nasledujúcim štruktúrnym vzorcom:



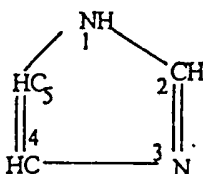
Vhodné triazoly zahŕňajú benztriazol; tolyltriazol; 4-fenyl-1,2,3-triazol; 1,2-nafttriazol a 4-nitrobenztriazol; a podobné, najvýhodnejší je benztriazol.

V kompozíciách podľa tohto vynálezu sa môžu využiť pyrazoly, ktoré sú vo vode rozpustné, ako je samotný pyrazol alebo substituovaný pyrazol, v ktorom substitúcia nastáva buď v polohe 3, 4 alebo v polohe 5 (alebo v niekoľkých týchto polohách) pyrazolového kruhu, ako je znázornené nasledujúcim štruktúrnym vzorcom:



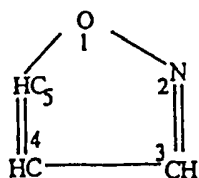
Vhodné pyrazoly zahŕňajú pyrazol; 3,5-dimetylpyrazol; 6-nitroindazol, 4-benzylpyrazol; 4,5-dimetylpyrazol; a 3-allylpyrazol a podobné.

V kompozíciách podľa tohto vynálezu sa môžu využiť imidazoly, ktoré sú vo vode rozpustné, ako je samotný imidazol alebo substituovaný imidazol, v ktorom substitúcia nastáva buď v polohe 2, 4 alebo v polohe 5 (alebo v niekoľkých týchto polohách) imidazolového kruhu, ako je znázornené nasledujúcim štruktúrnym vzorcom:



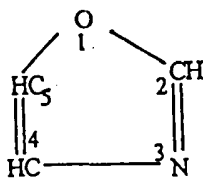
Vhodné imidazoly, ktoré sa môžu použiť do kompozícií podľa tohto vynálezu zahŕňajú imidazol; adenín; guanín; benzimidazol; 5-metylbenzimidazol; 2-fenylimidazol, 2-benzylimidazol; 4-allylimidazol; 4-(betahydroxyetyl)-imidazol; purín; 4-metylimidazol; xantín; hypoxantín; 2-metylimidazol; a podobné.

V kompozíciách podľa tohto vynálezu sa môžu využiť izoxazoly, ktoré sú vo vode rozpustné, ako je samotný izoxazol alebo substituovaný izoxazol, v ktorom substitúcia nastáva buď v polohe 3, 4 alebo v polohe 5 (alebo v niekoľkých týchto polohách) izoxazolového kruhu, ako je znázornené nasledujúcim štruktúrnym vzorcom:



Vhodné izoxazoly, ktoré sa môžu použiť do kompozícií podľa tohto vynálezu zahŕňajú izoxazol; 3-merkaptioizoxazol; 3-merkaptobenzizoxazol; benzizoxazol; a podobné.

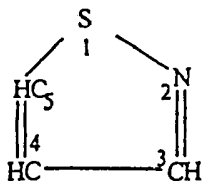
V kompozíciách podľa tohto vynálezu sa môžu využiť oxazoly, ktoré sú vo vode rozpustné, ako je samotný oxazol alebo substituovaný oxazol, v ktorom substitúcia nastáva buď v polohe 2, 4 alebo v polohe 5 (alebo v niekoľkých týchto polohách) oxazolového kruhu, ako je znázornené nasledujúcim štruktúrnym vzorcom:



Vhodné oxazoly, ktoré sa môžu použiť do kompozícií podľa tohto vynálezu zahŕňajú oxazol; 2-merkaptooxazol; 2-merkaptobenzoxazol; a podobné.

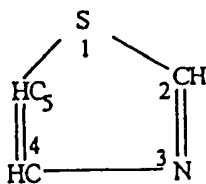
V kompozíciách podľa tohto vynálezu sa môžu využiť izotiazoly, ktoré sú vo vode rozpustné, ako je samotný izotiazol alebo substituovaný izotiazol, v ktorom substitúcia nastáva buď v polohe 3, 4 alebo v polohe 5 (alebo v niekoľkých týchto

polohách) izotiazolového kruhu, ako je znázornené nasledujúcim štruktúrnym vzorcom:



Vhodné izotiazoly, ktoré sa môžu použiť do kompozícií podľa tohto vynálezu zahŕňajú izotiazol; 3-merkaptioizotiazol; benzizotiazol a podobné.

V kompozíciách podľa tohto vynálezu sa môžu využiť tiazoly, ktoré sú vo vode rozpustné, ako je samotný tiazol alebo substituovaný tiazol, v ktorom substitúcia nastáva buď v polohe 2, 4 alebo v polohe 5 (alebo v niekoľkých týchto polohách) tiazolového kruhu, ako je znázornené nasledujúcim štruktúrnym vzorcom:

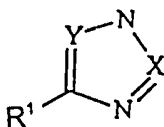


Vhodné tiazoly, ktoré sa môžu použiť do kompozícií podľa tohto vynálezu zahŕňajú tiazol; 2-merkaptotiazol; 2-merkaptobenzotiazol; benzotiazol a podobné.

V hore uvedených azolových zlúčeninách môžu byť ako substituenty azolového kruhu radikály alkyl, aryl, aralkyl, alkylol a alkenyl s takou dĺžkou reťazca, aby bol azol ešte rozpustný vo vode. Typické substituenty majú od 1 do 12 uhlíkových atómov.

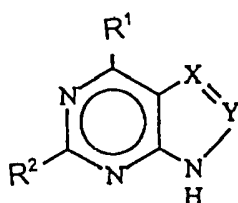
Špecifické 1,3 N - azoly, ktoré sú použiteľné zahŕňajú azoly, opísané patentami USA 5 480 576 a 5 468 410, ktoré sa tu zahŕňajú týmto odkazom.

Uvedené 1,3 azolové zlúčeniny majú vzorec:



v ktorom X je C - R³, alebo je X dusík za predpokladu, že Y je tiež dusík, Y je dusík alebo C - R², a R¹, R² a R³ sú každý nezávisle na druhom vodík, amín, amido, nerozvetvený alebo rozvetvený alkylový reťazec, ktorý má od 1 do 20 uhlíkových atómov, reťazec obsahujúci amino alebo karboxylovú skupinu, alkoxy, alkyltio, hydroxy, hydroxyalkyl a alkenyl, alebo R¹ a R² spolu vytvárajú substituovaný alebo nesubstituovaný aryl; a ich zodpovedajúce soli.

Purínové zlúčeniny majú vzorec:



v ktorom X je dusík alebo C - R³ a Y je dusík alebo C - R⁴, a R¹, R², R³ a R⁴ sú každé nezávisle od ostatných vodík, kyslík, hydroxy, alkoxy, amino, nerozvetvený alebo rozvetvený alkylový reťazec s 1 až 20 atómami uhlíka, amido, amidoalkyl, alkyltio, alkenyl alebo hydroxylakyl.

Výhodné azoly sú triazoly, najmä benztriazol a 1,3-N azoly, vrátane hore opísaných purínov. Najvýhodnejšie sú triazoly, najmä benztriazol.

B. Zosieťovaný polyakrylátový štrukturant

Štrukturant dvojzložkového štrukturotvorného systému je zosieťovaný polykarboxylát, výhodne polyakrylátový polymér akrylovej kyseliny. Výhodné sú najmä soli polyakrylovej kyseliny s molekulovou hmotnosťou od 300 000 do 6 miliónov a vyššie, ktoré sú zosieťované.

Zistilo sa, že zosieťované polyméry akrylovej kyseliny, vyrábané napríklad firmou B.F. Goodrich a predávané pod obchodným názvom "Carbopol", alebo firmou 3V Inc. a predávané pod obchodným označením Polygel DA sú vhodne použiteľné na výrobu podľa vynájdenej formulácie. Výhodné sú najmä Carbopol 940, 610, 617 a 627, ktoré majú molekulovú hmotnosť približne 4 000 000.

Použiteľné sú tiež polymérne karboxylové kyseliny, zverejnené v patentoch GB - A - 2 164 350, USA 4 859 358 a USA 4 836 948, ktoré sa tu zahŕňajú týmto odkazom.

Zosieťovaný polyakrylát, prítomný ako štrukturant sa nachádza v zmesi v podieli, ktorý závisí od druhu a množstva pomocnej látky v kompozíciách.

Ak je napríklad pomocná látka prevážne monomérny karboxylát, polymérny karboxylát alebo ich zmesi, môže byť štrukturant prítomný v množstve od 0,5 % do 2,0 % hmotnostných, výhodne v množstvách od 0,8 % do 1,7 % hmotnostných.

Ak je pomocná látka prevážne zmes fosforečnanonových solí, môže byť štrukturant prítomný v množstvách od 0,2 % do 2,0 %, výhodne od 0,5 % do 1,5 % hmotnostných.

Celkový podiel pomocnej látky a zosieťovaného polyakrylátového štrukturanta má byť vo vopred stanovenom rozmedzí, ktoré závisí od druhu použitej pomocnej látky a vypočíta pomocou vzorca:

$\% \text{ hmotnostné pomocnej látky} \times \% \text{ hmotnostné štrukturanta}$.

Ak je pomocná látka monomérny karboxylát, polymérny karboxylát alebo ich zmes, potom súčin hmotnostných percent pomocnej látky a štrukturanta podľa uvedeného vzorca nemá byť vyšší o 60, výhodne je 20 až 50, najvýhodnejšie medzi 25 a 45.

Ak je pomocnou látkou jedna alebo zmes fosforečných solí, bude súčin hmotnostných percent pomocnej látky a štrukturanta podľa uvedeného vzorca menší ako 40, výhodne medzi 5 a 40, najvýhodnejšie medzi 10 a 30.

Peroxy-bieliace činidlá

Kyslíkaté bieliace činidlá kompozícií zahŕňajú organické peroxykyseliny a diacylperoxydy. Typické použiteľné peroxykyseliny zahŕňajú alkylperoxykyseliny a arylperoxykyseliny ako sú:

i) peroxybenzoová kyselina a na kruhu substituované peroxybenzoové kyseliny, napríklad peroxy- α -naftoová kyselina, a monoperoxyftalát horečnatý;

ii) alifatické a substituované alifatické monoperoxykyseliny, napríklad peroxylaurová kyselina, epsilon-ftalimidoperoxyhexánová kyselina a o-karboxybenz-

amidoperoxyhexánová kyselina, N-nonylamidoperadipová kyselina a N-nonyl-amidoperškoricová kyselina;

iii) kationové peroxykyseliny, ako sú kyseliny opísané v patentoch USA 5 422 028, 5 294 362; a 5 292 447; a US S/N 08/210 973, ktoré sa tu zahŕňajú týmto odkazom;

iv) sulfonylperoxykyseliny ako sú zlúčeniny, opísané v patente USA 5 039 447, ktorý sa tu zahŕňa týmto odkazom.

Typické použiteľné diperoxykyseliny zahŕňajú alkyldiperoxykyseliny a aryldiperoxykyseliny, ako je

v) 1,12-diperoxydodekándikyselina

vi) 1,9 - diperoxyazelaová

vii) diperoxybrazidová kyselina; diperoxysebacidová kyselina a diperoxy-izoftalová kyselina;

viii) 2-decyldiperoxybután-1,4-dikyselina;

ix) N,N'-tereftaloyl-di(6-aminoperkaproová kyselina).

Typický použiteľný diacylperoxid je dibenzoylperoxid.

Na použitie v tomto vynáleze sú tiež vhodné anorganické peroxyzlúčeniny. Príklady anorganických peroxyzlúčení, použiteľné v tomto vynáleze zahŕňajú soli monopersíranu, monohydrátu perboritanu, tetrahydrátu perboritanu a perkarbonátu.

Výhodné kyslíkaté bieliace činidlá zahŕňajú epsilon-ftalimido-peroxyhexánovú kyselinu, o-karboxybenzaminoperoxyhexánovú kyselinu a ich zmesi.

Kyslíkaté bielidlo je v kompozícii prítomné v množstvách od 1 do 20 % hmotnostných, výhodne od 1 do 15 % hmotnostných, najvýhodnejšie od 2 do 10 % hmotnostných.

Kyslíkaté bieliace činidlo sa môže zahrnúť priamo do formulácie, alebo môže byť prítomné v enkapsulovanej forme; enkapsulácia sa môže vykonať ktoroukoľvek enkapsulačnou technikou, známou v odbore na prípravu kapsúl, stálych v alkalických tekutých kompozíciách.

Výhodný spôsob enkapsulácie sa opisuje v patente USA 5 200 236, ktorý sa tu zahŕňa týmto odkazom. V patentovanom spôsobe sa bieliace činidlo enkapsuluje

ako jadro v parafínovom voskovitom materiáli, ktorý má teplotu topenia od asi 40 °C do 50 °C. Voskový povlak má hrúbku od 100 do 1 500 mikrometrov.

Prekursori bielidla

Vhodné prekursori peroxykyselín, ako zdrojov peroxidových zlúčenín na peroxidové bielenie sú v značnom počte opísané v literatúre, vrátane patentov GB 836 988, 855 735, 907 356, 907 358, 907 950, 1 003 310 a 1 246 339, patentov USA 3 332 882 a 4 128 494.

Typickými príkladmi prekursorov sú polyacylované alkyléndiamíny, ako je N,N,N',N'-tetraacetyletyléndiamín (TAED) a N,N,N',N'-tetraacetylmetyléndiamín (TAMD), acetylované glykolurily, ako je tetraacetylglykoluril (TAGU), triacetyl-kyanurát, sodná soľ sulfofenylesteru karbónovej kyseliny, acetyloxybenzén-sulfonát sodný (SABS), nonanoyloxybenzénsulfonát sodný (SNOBS) a cholín-sulfofenylkarbonát. Prekursori peroxybenzoovej kyseliny sú v odbore známe, opisujú sa napríklad v patente GB-A- 836 988. Príkladmi vhodných prekursorov sú fenylbenzoát, fenyl-p-nitrobenzoát, o-nitrofenylbenzoát, o-karboxyfenylbenzoát, p-brómfenylbenzoát, benzoyloxybenzénsulfonát sodný alebo draselný a anhydrid kyseliny benzoovej.

Výhodnými prekursori peroxidových bielidiel sú p-benzoyloxybenzénsulfonát sodný, N,N,N',N'-tetraacetyletyléndiamín, nonaoyloxybenzénsulfonát sodný a cholín-sulfofenylkarbonát.

Pomocné látky tenzidového čistiaceho a umývacieho prostriedku

Kompozície podľa tohto vynálezu obsahujú buď organické pomocné látky, najmä karboxyláty, alebo anorganické pomocné látky, bližšie, zlúčeniny, ktoré obsahujú fosfor.

Pomocné látky, obsahujúce fosfor

Príklady anorganických pomocných látok, ktoré obsahujú fosfor, zahŕňajú vo vode rozpustné soli, najmä pyrofosforečnany alkalických kovov, ortofosforečnany a polyfosforečnany, najmä amóniové a alkanolamóniové soli, a fosfonáty. Výhodné

použitie fosforečnanovej pomocnej látky zahŕňa najmä tripolyfosforečnan sodný alebo draselný, pyrofosforečnany, hexametafosforečnany a trimetafosforečnany.

Keď sa fosforečnanová pomocná látka zahrnie do formulácie, potom je prítomná v množstvách od 10 % do 50 % hmotnostných, najvýhodnejšie v množstve 15 až 35 % hmotnostných a súčin hmotnostných percent pomocnej látky a hmotnostných percent zosieťovaného polykarboxylátového štrukturanta nemá byť vyšší ako 40, s výhodou medzi 5 a 40, najvýhodnejšie medzi 10 až 30 tak, ako už bolo diskutované hore.

Anorganické pomocné látky, neobsahujúce fosfor

Ako prídavné pomocné anorganické látky bez obsahu fosforu sa môžu do tenzidov použiť vo vode rozpustné uhličitaný alkalických kovov, hydrogénuhličitaný, seskviuhličitaný, boritaný, kremičitaný, vrstevnaté kremičitaný ako je SKS-6 od firmy Hoechst, metakremičitaný, fytová kyselina, boritan a kryštalické a amorfné hlinito-kremičitaný. Špecifické prípady zahŕňajú uhličitan sodný (s alebo bez zárodkov uhličitanu vápenatého), uhličitan draselný, hydrogénuhličitan sodný alebo draselný, kremičitaný vrátane vrstevnatých kremičitanov a zeolitov.

Organické pomocné látky

Organické pomocné látky do čistiacich, pracích a umývacích prostriedkov, užitočné v tomto vynáleze zahŕňajú rôzne polykarboxylátové zlúčeniny. V tomto texte používaný výraz "polykarboxyláty" sa týka zlúčenín, ktoré majú viac karboxylových skupín, výhodne najmenej tri (3) karboxylové skupiny. Výhodné sú monoméne alebo polyméne karboxyláty. Uvedené karboxyláty zahŕňajú polyakryláty, polymaleáty, polyacetáty, polyhydroxyakryláty, polyakrylátové/poly-maleátové a polyakrylátové/polymetakrylátové kopolyméry, akrylátové/maleátové/-vinylalkoholové terpolyméry, aminopolykarboxyláty a polyacetátové karboxyláty, polyaspartáty, a ich zmesi. Uvedené karboxyláty sa opisujú v patentoch USA 4 144 226, 4 146 495 a 4 686 062, ktoré sa tu zahŕňajú týmto odkazom.

Príklady organických pomocných látok zahŕňajú citráty alkalických kovov, sukcináty, malonáty, sulfonáty masných kyselín, karboxyláty masných kyselín, nitrilotriacetáty, fytáty, fosfonáty, alkánhydroxyfosfonáty, oxydisukcináty, alkyl a

alkenyldisukcináty, oxydiacetáty, karboxymetyloxysukcináty, etyléndiamíntetraacetáty, vínan monosukcinát, vínan disukcinát, vínan monoacetát, vínan diacetát, oxidované škroby, oxidované heteropolymérne polysacharidy a polyhydroxysulfonáty.

Najvýhodnejšie organické pomocné látky sú citráty alkalických kovov, nitrilotriacetáty, oxydisukcináty, polyfosfonáty a akrylátové/maleátové kopolyméry a akrylátové/maleátové/vinylalkoholové terpolyméry.

Doteraz uvedené pomocné látky do umývacích, čistiacich a pracích prostriedkov ozrejmuju, ale nevymedzuju druhy pomocných látok, ktoré možno použiť podľa tohto vynálezu.

Ak pomocná látka pozostáva najmä buď z monomérnych alebo z polymérnych karboxylátov, alebo z ich zmesí, bude prítomná v množstvách 10 až 45 % hmotnostných, najvýhodnejšie 15 až 40 % hmotnostných. Súčin hmotnostných percent obsahu karboxylátovej pomocnej látky a hmotnostných percent obsahu polykarboxylátového štrukturanta mal by byť nižší ako 60, výhodne od 20 do 50, najvýhodnejšie 25 až 45, ako už bolo uvedené hore.

Sekvestračné prostriedky

Kompozície umývacích, pracích a čistiacich prostriedkov môžu voliteľne obsahovať jeden alebo viac ko-chelačných činidiel, ktoré viažu ióny železa a/alebo mangánu. Uvedené chelačné činidlá sa môžu vybrať zo skupiny, pozostávajúcej z aminokarboxylátov, aminofosfonátov, polyfunkčne substituovaných aromatických chelačných činidiel a ich zmesí. Bez úmyslu väzby na teóriu sa uznáva, že priaznivý účinok uvedených látok je čiastočne založený na ich výnimočnej schopnosti odstraňovať železo a mangán z pracieho kúpeľa za vzniku ich chelátov.

Aminokarboxyláty, užitočné ako voliteľné chelačné činidlá zahŕňajú etyléndiamíntetraacetáty, N-hydroxyetylétyletyléndiamíntriacetáty, nitrilotriacetáty, etyléndiamíntetrapropionáty, trietyléntetraamínhexaacetáty, dietyléntriámín-pentaacetáty, etyléndiamíndisukcináty a etanoldiglycíny, soli uvedených látok s alkalickými kovmi, amóniom a substituovaným amóniovým iónom, a ich zmesi.

Aminofosfonáty sú tiež vhodné ako chelačné činidlá na použitie v kompozíciách podľa tohto vynálezu, ak sú v čistiacom prostriedku dovolené

prinajmenšom aspoň nízke úrovne obsahov celkového fosforu. Vhodné aminofosfonáty zahŕňajú etyléndiamíntetrakis(metylénfosfonáty), nitrilotris(metylénfosfonáty), a dietyléntriamínpentakis(metylénfosfonáty). Výhodné je, ak tieto fosfonáty neobsahujú alkylové alebo alkenylové skupiny s viac ako 6 atómami uhlíka.

Do kompozícií podľa tohto vynálezu možno tiež použiť polyfunkčne substituované aromatické chelačné činidlá. Pozri patent USA 3 812 044. Výhodné zlúčeniny tohto druhu v kyslej forme sú dihydroxydisulfobenzény ako je 1,2-dihydroxy-3,5-disulfobenzén.

Ak sa využijú uvedené chelačné činidlá, budú v kompozícii prítomné v množstvách od asi 0,1 % do asi 10 % hmotnostných umývacieho alebo čistiaceho prostriedku. Ak sa chelačné činidlá využijú, potom bude výhodnejšie, aby boli v kompozícii zastúpené v množstvách od asi 0,1 do asi 3,0 % hmotnostných.

Zmäkčovadla (antiskalanty, prostriedky proti vytváraniu usadenín)

Vytváranie usadenín na riade a častiach umývačky je vážnym problémom, ktorý treba riešiť, alebo aspoň zmierniť už pri formulácii prostriedkov používaných do umývačky, najmä v prípade použitia prostriedkov s nízkym obsahom fosforečnanov (napríklad pri ekvivalentnom obsahu menej ako 20 % hmotnostných, najmä 10 % hmotnostných trifosfátu sodného) a pri použití bezfosfátových kompozícií do umývačiek riadu, najmä pri použití "nula-P" kompozície umývacích prostriedkov.

Na zmenšenie uvedeného problému sa môžu do jednej alebo viacerých zložiek kompozície zahrnúť prísady (co-builders), ako sú polyakrylové kyseliny alebo polyakryláty (PAA), akrylátové/maleátové kopolyméry, polyaspartáty, etyléndiamíndisukcináty a rôzne organické polyfosfonáty, napríklad z Dequestovej série. Možno tiež použiť blokové kopolyméry so vzorcom I, ako sú definované v WO - 94/176 170, nakoľko majú lepšiu biologickú odbúrateľnosť ako hore uvedené prísady. V ktorejkoľvek zložke kompozície môže byť zmäkčovadlo (antiskalant) prítomné v rozmedzí od 0,5 do 10 %, výhodne od 0,5 do 5, výhodnejšie od 1 do 5 % hmotnostných.

Tenzidy

Použiteľné tenzidy zahŕňajú aniónové, neiónové, katiónové, amfotérne, dvojiónové (zwitterionic, s obojakými iónmi) druhy a zmesi uvedených povrchovo aktívnych látok. Uvedené tenzidy sú v odbore čistiacich, pracích a umývacích prostriedkov dobre známe a podrobne sa opisujú v "Surface Active Agents and Detergents", Vol. II, od Schwartz, Perryho a Bircha, Interscience Publishers, Inc., 1959, čo sa tu zahŕňa týmto odkazom.

Výhodné tenzidy sú jeden alebo zmes z:

Aniónové tenzidy

Aniónové syntetické detergenty možno širšie opísať ako povrchovo aktívne zlúčeniny s jednou alebo viacerými negatívne nabitými funkčnými skupinami. Dôležitou skupinou aniónových zlúčenín sú vo vode rozpustné soli, bližšie soli alkalických kovov, reakčných produktov organickej síry, ktoré majú v svojej molekulovej štruktúre alkylový radikál, obsahujúci od asi 6 do 24 atómov uhlíka a radikál, vybraný zo skupiny, pozostávajúcej z radikálov esterov sulfónových a sírových kyselín.

a) Primárne alkylsírany



kde R^1 je primárna alkylová skupina s 8 až 18 atómami uhlíka a M je solubilizačný kation. Uvedená alkylová skupina R^1 môže byť zmesou s rôznymi dĺžkami reťazcov. Je výhodné, ak najmenej dve tretiny alkylových skupín R^1 majú dĺžku reťazca 8 až 14 uhlíkových atómov. To je prípad, keď R^1 je napríklad kokosový alkyl. Solubilizačný kation môže byť skupina kationov, ktoré sú vo všeobecnosti jednomocné a vnášajú rozpustnosť vo vode. Najzrejmější je alkalický kov, s výhodou sodík. Iné možnosti sú amóniové a substituované amóniové ióny, ako je trialkanolamónium alebo trialkylamónium.

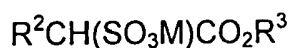
b) Sírany alkyléterov



kde R^1 je primárna alkylová skupina s 8 až 18 uhlíkovými atómami, n má strednú hodnotu v rozmedzí od 1 do 6 a M je solubilizačný kation. Uvedená alkylová skupina R^1 môže byť zmesou s rôznymi dĺžkami reťazcov. Je výhodné, ak najmenej dve tretiny alkylových skupín R^1 majú dĺžku reťazca 8 až 14 uhlíkových atómov. To je

případ, keď R^1 je například kokosový alkyl. Je výhodné, ak n má priemernú hodnotu 2 až 5.

c) Sulfonáty esterov mastných kyselín



kde R^2 je alkylová skupina s 6 až 16 atómami uhlíka, R^3 je alkylová skupina s 1 až 4 atómami uhlíka a M je solubilizačný kation. Skupina R^2 môže byť zmesou s rôznymi dĺžkami reťazcov. Je výhodné, ak najmenej dve tretiny týchto skupín majú 6 až 12 uhlíkových atómov. Bude to vtedy, keď štruktúrne zoskupenie $R^2CH(-)CO_2(-)$ bude odvodené zo zdroja například kokosových alkylov. Je výhodné, ak R^3 je nerozvetvený alkyl, najmä metyl alebo etyl.

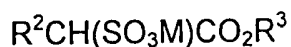
d) Alkylbenzénsulfonáty



kde R^4 je alkylová skupina s 8 až 18 uhlíkovými atómami, Ar je benzénový kruh (C_6H_4) a M je solubilizačný kation. Skupina R^4 môže byť zmesou s rôznymi dĺžkami reťazcov. Je výhodné, ak sú reťazce nerozvetvené a obsahujú 11 až 14 uhlíkových atómov.

e) Aniónové tenzidy založené na organických fosfátoch zahŕňajú organické fosforečnanové estery ako je komplex mono- alebo di- esterfosforečnanov s alkoxidovými kondenzátmi, zakončenými hydroxylom, alebo ich soli. Medzi organické fosforečnanové estery sa zahŕňajú deriváty fosforečnanových esterov s polyoxoalkylovanými alkylarylfosforečnanovými esterami, s etoxylovanými lineárnymi alkoholmi a etoxylátmi fenolu. Zahŕnuté sú tiež neiónové alkoxyláty, ktoré majú štruktúrne alkylénkarboxylátové zoskupenie, viazané na terminálnu hydroxylovú skupinu neiónového zoskupenia éterovou väzbou. Protiiónmi solí všetkých uvedených látok môžu byť alkalický kov, kov alkalických zemín, amónium, kation typu alkanolamónia a alkylamónia.

Výhodné aniónové tenzidy sú najmä sulfonáty esterov mastných kyselín so vzorcom:



v ktorom zoskupenie $R^2CH(-)CO_2(-)$ je odvodené zo zdroja kokosových alkylov a R^3 je buď metyl alebo etyl.

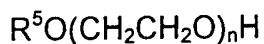
Neiónové tenzidy

Neiónové tenzidy možno širšie definovať ako povrchovo aktívne látky s jedným, alebo viacerými nenabitými hydrofilnými substituentami. Hlavná skupina neiónových tenzidov sú také zlúčeniny, ktoré sa pripravujú kondenzáciou alkylénoxidových skupín s organickým hydrofóbnym materiálom, ktorý môže byť v podstate alifatický alebo alkylaromatický. Dĺžka reťazca hydrofilného alebo polyoxyalkylénového radikálu, ktorý sa kondenzuje s akoukoľvek vhodnou hydrofóbnou skupinou môže byť ľahko nastavená tak, aby sa získala vo vode rozpustná zlúčenina, ktorá má vyžadovaný stupeň rovnováhy medzi hydrofilnými a hydrofóbnymi časťami. Na objasnenie vhodných druhov neiónových tenzidov, nie však na obmedzenie rozsahu, sa uvádzajú napríklad:

a) polyoxyetylénové alebo polyoxypropylénové kondenzáty alifatických karboxylových kyselín, či už s nerozvetvenými alebo rozvetvenými reťazcami, nasýtenými alebo nenasýtenými, pozostávajúcimi z 8 až 18 uhlíkových atómov v alifatickom reťazci a obsahujúce od asi 2 do 50 etylénoxidových a/alebo propylénoxidových jednotiek. Vhodné karboxylové kyseliny zahŕňajú kokosové masťné kyseliny (odvodené od kokosového oleja), ktoré v priemere obsahujú okolo 12 uhlíkových atómov, "lojové" masťné kyseliny (odvodené z lojových tukov), ktoré obsahujú v priemere okolo 18 uhlíkových atómov, palmitovú kyselinu, myristovú kyselinu, stearovú kyselinu a laurovú kyselinu;

b) polyoxyetylénové alebo polyoxypropylénové kondenzáty alifatických alkoholov, buď nerozvetvených, alebo rozvetvených, nasýtených alebo nenasýtených, obsahujúcich okolo 6 až 24 atómov uhlíka a ktoré obsahujú približne 2 až asi 50 etylénoxidových a/alebo propylénoxidových jednotiek. Vhodné alkoholy zahŕňajú kokosové masťné alkoholy, "lojové" masťné alkoholy, laurylalkohol, myristylalkohol a oleylalkohol.

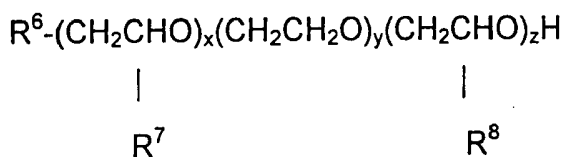
Etoxylované masťné alkoholy sa môžu použiť samotné, alebo v zmesi s aniónovými tenzidmi, najmä s výhodnými tenzidmi, uvedenými hore. Stredná dĺžka reťazcov alkyllových skupín R^5 vo všeobecnom vzorci:



je od 6 do 20 uhlíkových atómov. Skupina R^5 môže mať dĺžku reťazca v rozmedzí najmä 9 až 18 uhlíkových atómov.

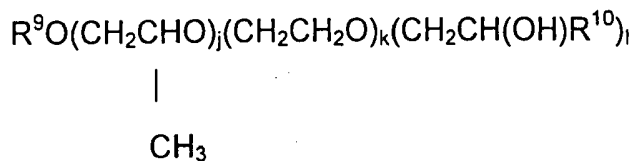
Stredná hodnota n má byť najmenej 2. Počet etylénoxidových zvyškov môže mať štatistické rozdelenie okolo strednej hodnoty. Ako je známe, distribúcia môže však byť ovplyvnená výrobným postupom alebo zmenená frakcionáciou po etoxylácii. Výhodné sú najmä etoxylované mastné alkoholy, ktoré majú skupinu R^5 s 9 až 18 uhlíkovými atómami, pričom n je od 2 do 8.

Do tejto skupiny sa zahŕňajú tiež tenzidy, ktoré majú vzorec:



v ktorom R^6 je nerozvetvený alkylový uhľovodíkový radikál, ktorý má v priemere 6 až 18 atómov uhlíka, R^7 a R^8 sú každý nerozvetvený uhľovodíkový alkyl s 1 až asi 4 uhlíkovými atómami, x je celé číslo od 1 do 6, y je celé číslo od 4 do 20, a z je celé číslo od 4 do 25.

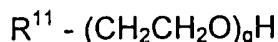
Výhodným neiónovým tenzidom s hore uvedeným všeobecným vzorcom je Poly-Tergent SLF-18® s registrovanou ochrannou známkou spoločnosti Olin Corporation, New Haven, Conn., USA, ktorý má zloženie podľa hore uvedeného vzorca, v ktorom R^6 je C_6 - C_{10} zmes nerozvetvených alkylov, R^7 a R^8 sú metyl, x má strednú hodnotu 3, y má strednú hodnotu 12 a z má strednú hodnotu 16. Ďalší výhodný neiónový tenzid je



kde R^9 je nerozvetvený, alifatický uhľovodíkový radikál, ktorý má od asi 4 do asi 18 uhlíkových atómov vrátane ich zmesí; R^{10} je nerozvetvený, alifatický, uhľovodíkový radikál, ktorý má od asi 2 do asi 26 atómov uhlíka vrátane ich zmesí; j je celé číslo, ktoré má hodnotu od 1 do asi 3; k je celé číslo, ktoré má hodnotu od 5 do asi 30; l je celé číslo, ktoré má hodnotu od 1 do asi 3. Výhodné sú najmä tie kompozície, v

ktorých j je 1, k je od asi 10 do asi 20 a l je 1. Uvedené tenzidy sa opisujú v WO 94/22 800. Ďalšie výhodné neiónové tenzidy sú alkoxyláty lineárnych mastných alkoholov s viazanou terminálnou skupinou, ako sa zverejňujú spoločnosťou BASF v patente USA 4 340 766.

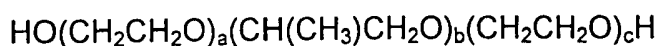
Ďalšie neiónové tenzidy, zahrnuté v tejto skupine sú zlúčeniny so vzorcom:



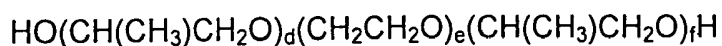
v ktorom R^{11} je $C_6 - C_{24}$ nerozvetvený alebo rozvetvený alkylový uhľovodíkový radikál a q je číslo od 2 do 50; výhodnejšie R^{11} znamená zmes $C_8 - C_{18}$ nerozvetvených alkylových skupín a q je číslo od 2 do 15;.

c) polyoxyetylénové alebo polyoxypropylénové kondenzáty alkylfenolov s nerozvetvenými alebo rozvetvenými reťazcami, nasýtenými alebo nenasýtenými, obsahujúce od asi 6 do 12 uhlíkových atómov, ktoré majú 2 až asi do 25 molov etylénoxidu a/alebo propylénoxidu; d) polyoxyetylénové deriváty sorbitanových mono-, di- a tri- esterov s mastnými kyselinami, v ktorých zložka mastných kyselín má medzi 12 a 24 atómov uhlíka. Výhodné polyoxyetylénové deriváty sú monolaurát sorbitanu, trilaurát sorbitanu, monoplamitát sorbitanu, tripalmitát sorbitanu, monostearát sorbitanu, monoizostearát sorbitanu, tripalmitát sorbitanu, tristearát sorbitolu, monooleát sorbitanu a trioleát sorbitanu. Polyoxyetylénové reťazce môžu obsahovať 4 až asi 30 etylénoxidových jednotiek, výhodne 10 až 20. Uvedené deriváty sorbitanových esterov obsahujú 1, 2 alebo 3 polyoxyetylénové reťazce v závislosti od toho, či sa jedná o mono, di- alebo tri- kyselinové estery.

e) polyoxyetylonové - polyoxypropylénové blokované kopolyméry, ktoré majú vzorec:



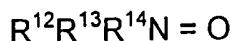
alebo



v ktorom a, b, c, d, e a f sú celé čísla od 1 do 350 v súlade s príslušnými polyetylénoxidovými a polypropylénoxidovými blokmi uvedeného polyméru. Polyoxyetylénová časť blokovaného polyméru tvorí najmenej okolo 10 % blokovaného polyméru. Uvedené látky s výhodou majú molekulovú hmotnosť medzi 1 000 až asi

6 000. Uvedené látky sú v odbore dobre známe. Na trhu sú dostupné pod obchodnými názvami "Pluronic" a "Pluronic R", vyrábanými spoločnosťou BASF;

f) amínoxidy, ktoré majú vzorec



v ktorom R^{12} , R^{13} , a R^{14} sú nasýtené radikály alebo substituované nasýtené alifatické radikály. Výhodné sú amínoxidy, v ktorých R^{12} je alkylový reťazec s asi 10 až 20 uhlíkovými atómami a R^{13} a R^{14} sú metylové alebo etylové skupiny, alebo obidva R^{12} a R^{13} sú alkylové reťazce so 6 až 14 uhlíkovými atómami a R^{14} je metylová alebo etylová skupina.

Amfotérne syntetické detergenty možno širšie opísať ako deriváty alifatických a terciárnych amínov, v ktorých uvedený alifatický radikál môže byť nerozvetvený alebo rozvetvený reťazec a v ktorých jeden z alifatických substituentov obsahuje od 8 do 18 uhlíkov a jeden obsahuje aniónovú solubilizačnú (vzhľadom na vodu) skupinu, napríklad skupinu karboxy, sulfo, síranovú skupinu, fosfátovú skupinu alebo fosfónovú skupinu. Do tejto definície spadajú príklady zlúčenín 3-dodecylaminopropionát sodný a 2-dodecylaminopropánsulfonát sodný.

Syntetické detergenty s obojakými iónmi (zwitterionic) sa môžu širšie opísať ako deriváty alifatických kvartenárnych amóniových, fosfóniových a sulfóniových zlúčenín, v ktorých uvedený alifatický radikál môže byť nerozvetvený alebo rozvetvený, a v ktorých jeden z alifatických substituentov obsahuje od asi 8 do 18 uhlíkových atómov a jeden obsahuje solubilizačnú (vzhľadom na vodu) skupinu, napríklad skupinu karboxy, sulfo, síranovú skupinu, fosfátovú skupinu alebo fosfónovú skupinu. Tieto zlúčeniny sa často označujú ako betaíny. Popri alkylových betaínoch sa do tohto vynálezu zahŕňajú aj alkylamino- a alkylamido- betaíny.

Alkylglykozidy $R^{15}P(R^{16}O)_n(Z^1)_p$, v ktorých R^{15} je monovalentný organický radikál (napríklad monovalentný nasýtený alifatický, nenasýtený alifatický alebo aromatický radikál ako je alkyl, hydroxyalkyl, alkenyl, hydroxyalkenyl, aryl, alkylaryl, hydroxyalkylaryl, arylalkyl, alkenylaryl, arylalkenyl, a podobné), obsahujúci od 6 do asi 30 (výhodne od 8 do 18, výhodnejšie od asi 9 do 13) uhlíkových atómov; R^{16} je divalentný uhľovodíkový radikál, obsahujúci od 2 do asi 4 uhlíkových atómov, ako je etylén, propylén alebo butylén (najvýhodnejšie uvedená štruktúrna jednotka $(R^{16}O)_n$ znamená opakujúcu sa jednotku etylénoxidu, propylénoxidu a/alebo ich náhodné

alebo blokové kombinácie; n je číslo, ktoré má strednú hodnotu od 0 do asi 12); Z^1 znamená zoskupenie, odvodené od redukujúceho cukru, obsahujúce 5 alebo 6 uhlíkových atómov (najvýhodnejšie znamená glukózovú jednotku); p je číslo, ktoré má strednú hodnotu od 0,5 do asi 10, výhodne od 0,5 do asi 5.

Príklady uvedených látok, ktoré sú dostupné na trhu od firmy Henkel Kommanditgesellschaft Aktien, Düsseldorf, SRN, zahŕňajú APG[®] 300, 325 a 350 u ktorých R^{15} znamená $C_9 - C_{11}$, n je 0 a p je 1,3, 1,6 a 1,8 až 2,2; APG[®] 500 a 550, v ktorých R^{15} je $C_{12} - C_{13}$, n je 0 a p je 1,3 a 1,8 až 2,2; a APG[®] 600, v ktorom R^{15} je $C_{12} - C_{14}$, n je 0 a p je 1,3.

Hoci sa tu osobitne opisujú estery glukózy, je zrejmé, že vhodnými látkami môžu tiež byť príslušné deriváty, odvodené od ďalších redukujúcich cukrov, ako sú galaktóza a manóza.

Množstvo glykozidových tenzidov, aniónových tenzidov a/alebo tenzidov na báze etoxylovaných mastných alkoholov kompozícii bude od 0,5 do 30 % hmotnostných. Je žiaduce, aby celkové množstvo tenzidov bolo v rovnakom rozmedzí. Výhodné rozmedzie obsahov tenzidu je od 0,5 do 20 % hmotnostných, výhodnejšie od 0,5 do 10 % hmotnostných.

Plnivo

V čistiacich a umývacích kompozíciách môže byť prítomný tiež inertný výplňový materiál. V používanej koncentrácii nemá plnivo zrážať ióny vápnika alebo horčíka. Na tento účel sú vhodné organické a/alebo anorganické zlúčeniny. Organické plnivá zahŕňajú estery sacharózy a močovinu. Predstaviteľmi anorganických plnív môžu byť síran sodný, chlorid sodný a chlorid draselný. Výhodným plnivom je síran sodný. Jeho koncentrácie môže kolísať od 0 % do 20 %, výhodne od asi 2 % do 10 % z hmotnosti čistiacej a umývacej kompozície.

Nekarboxylové zahusťovacie činidlá

Často sa vyžaduje, aby čistiace a umývacie kompozície obsahovali zahusťovače. Na dosiahnutie vhodnej viskozity tekutých čistiacich a umývacích prostriedkov sa môžu použiť tixotropné zahusťovače, napríklad smektity vrátane montmorillonitu (bentonitu), hektoritu, saponitu a podobné. Ako zahusťovače sa

môžu použiť tiež oxid kremičitý, gél kyseliny kremičitej a hlinitokremičitany. Použitie ílových zahusťovačov do kompozícií do automatických umývačiek riadu je zverejnené napríklad v patentoch USA 4 431 559, 4 511 487, 4 740 327 a 4 752 409. Komerčne dostupné syntetické smektitové íly zahŕňajú laponit, dodávaný spoločnosťou Laporte Industries. Komerčne dostupné bentonitové íly zahŕňajú Korthix H a VWH od Combustion Engineering, Inc.; Polargel od American Colloid Co.; a íly skupiny Gelwhite (najmä Gelwhite GP a H) od English China Clay Co. Výhodný je Polargel, nakoľko dodáva kompozícii viac intenzívny biely vzhľad ako iné íly. Zahusťovače sa používajú do kompozícií v množstve od 0,1 do asi 10 %, výhodne od 0,5 do 5 %.

Množstvo použitého zahusťovača v kompozícii je od 0 do 5 %, výhodne 0,5 až 3 %.

Bežné stabilizátory, ako sú vápenaté a sodné mydlá s dlhým reťazcom a C₁₂ až C₁₈ sírany sa podrobne opisujú v patentoch USA 3 956 158 a 4 271 030, použitie ďalších kovových solí mydiel s dlhým reťazcom sa podrobne opisuje v patente USA 4 752 409. Ďalšie stabilizátory vrátane laponitu a oxidov kovov a ich solí sa opisujú v patente USA 4 933 101. Množstvo stabilizátora, použiteľného do tekutých čistiacich a umývacích kompozícií je od 0,01 do asi 5 % hmotnostných z hmotnosti kompozície, výhodne od 0,01 do 2 %. Uvedené stabilizátory sú v gélových formuláciách voliteľné. Do gélu sú vhodné najmä také stabilizátory, ktoré zahŕňajú trojmocné kovové ióny v množstve 0,01 až 4 % z hmotnosti kompozície, laponit a/alebo vo vode rozpustné štrukturotvorné chelanty v množstve 0,01 až 5 %. Tieto stabilizátory sa podrobnejšie opisujú v patente USA 5 141 664.

Odpeňovač

Formulácie čistiacich a umývacích kompozícií zahŕňajúce tenzid, môžu ďalej obsahovať odpeňovač. Vhodné odpeňovače zahŕňajú mono- a di- stearylfosfáty, silikónový olej a minerálny olej. Aj keď čistiaca a umývacia kompozícia neobsahuje iný ako iba odpeňovací tenzid, tento tenzid napomáha minimalizovať penenie, ktoré môžu spôsobovať zvyšky potravín. Kompozície môžu obsahovať 0,02 až 2 % odpeňovača z hmotnosti kompozície, výhodne 0,05 až 1 %. Výhodné odpeňovacie

systemy sa opisujú v Angevaare et al., 95 - 158 - EDG, ktoré sa tu zahŕňa týmto odkazom.

Enzýmy

V kompozíciách môžu byť tiež zahrnuté enzýmy, schopné uľahčovať odstraňovanie nečistôt zo substrátu. Ich obsah môže byť do 10 % hmotnostných, výhodne od 1 do 5 % hmotnostných. Uvedené enzýmy zahŕňajú proteázy (napríklad Alcalase[®], Saninase[®] a Esperase[®] od Novo Industries A/S a Purafect OxP od Genencora), amylázy (napríklad Termamyl[®] a Duramyl[®] od Novo Industries a Purafect OxAm od spoločnosti Genencor).

Voliteľné zložky kompozície

V čistiacich a umývacích kompozíciách môžu byť prítomné tiež malé množstvá rôznych ďalších zlúčenín. Tieto zahŕňajú niektoré zložky bieliacich systémov (bleach scavengers), vrátane, ale nie iba hydrogensiričitan sodný, perboritan sodný, redukujúce cukry a alkoholy s krátkym reťazcom; rozpúšťadla a hydrotrópne látky, ako je etanol, izopropanol a sulfonáty xylénov; stabilizátory enzýmov; disperzanty; antiredepozičné činidlá; protikorózne látky, ako je kyselina izokyanurová, opísaná v patente USA 5 374 369; prísady na podporu vzhľadu, ako sú niektoré hlinité soli, zverejnené v USA, Serial No. 08/444 502 a 08/444 503, ktoré sa tu zahŕňajú týmto odkazom; farbivá; vonné prísady; a iné funkčné prísady.

Prehľad obrázkov na výkresoch

Obr. 1 znázorňuje viskózný profil gélu do automatických umývačiek riadu, ktorý obsahuje zmes karboxylátových pomocných látok bez azolovej zlúčeniny dvojzložkového štrukturotvorného systému z tohto vynálezu.

Obr. 2 znázorňuje viskózný profil gélu do automatických umývačiek riadu, ktorý obsahuje zmes karboxylátových pomocných látok s vynájdeným dvojzložkovým štrukturotvorným systémom.

Obr. 3 znázorňuje viskózný profil gélu do automatických umývačiek riadu, ktorý obsahuje fosforečnanovú pomocnú látku, ale bez azolovej zlúčeniny dvojzložkového štrukturotvorného systému z tohto vynálezu.

Obr. 4 znázorňuje viskózný profil gélu do automatických umývačiek riadu, ktorý obsahuje fosforečnanovú pomocnú látku, ale s vynájdenným dvojzložkovým štrukturotvorným systémom.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Ďalej uvedené príklady slúžia na rozlíšenie tohto vynálezu od doterajšieho stavu techniku a hlbšie ozrejmujú uskutočnenia tohto vynálezu. Pokiaľ sa neuvádza inak, všetky časti, percentá a podiely sa vzťahujú k hmotnostiam.

Príklad 1

Pripravil sa celý rad gélových kompozícií s rôznymi obsahmi pomocnej látky, polyakrylátu a kyslíkového bielidla, ktorých zloženie sa uvádza v Tabuľke 1. Polovica vzoriek sa pripravila s benztriazolom a druhá polovica bez neho.

Tabuľka 1

Zložka kompozície	% podľa hmotnosti
Citran sodný / Sokolan CP7 ¹	25 - 35
Carbopol 627 ²	1,0 - 1,5
Glycerol / boraxový stabilizátor	9,0
Enzýmy	1,2
Plurafac LF 403 ³	2,0
Enkapsuláty kyslíkatého bielidla ⁴	1,0 - 2,0
Benztriazol ⁵	0 alebo 0,05
Deiónizovaná voda	do 100 %

Poznámka: ¹ - akrylátový / maleátový kopolymér od BASF.

² - zosieťovaný polyakrylátový štrukturant s vysokou molekulovou hmotnosťou od B.F. Goodrich.

³ - neiónový tenzid, dodávaný BASF.

⁴ - enkapsulovaný spôsobom, ktorý opísal Lang v patente USA číslo 5 200 236.

⁵ - zahrnutý rozpustením v tenzide.

Viskozity (v mPa.s) gélov uvedených kompozícií sa stanovovali meraním pri deformačnej rýchlosti na úrovni 1 s^{-1} a 20 s^{-1} ; nezaznamenali sa nijaké negatívne prejavy z hľadiska fyzikálnych vlastností alebo vzhľadu (prítomnosť kryštálov, šupinkovatenie a podobné). U týchto druhov gélov do automatických umývačiek riadu je vhodná oblasť viskozít 8 000 až 18 000 mPa.s pri 1 s^{-1} a 1 300 až 2 000 mPa.s pri 20 s^{-1} .

Výsledky stanovení viskozít sú znázornené na obraze 1 (bez prísady benztriazolu) a na obraze 2 (s prísadou benztriazolu). Gély, ktoré podľa výsledkov merania viskozity sú vo vhodnej viskóznej oblasti sú označené prázdnyimi krúžkami a gély mimo túto oblasť sú vyznačené plnými krúžkami. Nevhodné gély s vyšším obsahom pomocnej látky a/alebo vyššou hladinou obsahov štrukturanta majú viskozity nad oblasťou vhodných viskozít buď pri 1 s^{-1} , alebo pri 20 s^{-1} (alebo pri oboch deformačných rýchlostiach) a nevhodné gély s nižším obsahom pomocnej látky a/alebo nižšej hladiny obsahov štrukturanta majú viskozitu nižšie vhodnej viskozitnej oblasti buď pri 1 s^{-1} , alebo pri 20 s^{-1} (alebo pri oboch deformačných rýchlostiach).

Formulačná oblasť sa potom môže určiť ako oblasť, v ktorej sa môžu formulovať stabilné gély s vhodným viskóznym profilom. Prísada benztriazolu na takej nízkej úrovni, ako je 0,05 % výrazne posúva oblasť vhodných formulácií do oblasti nižších obsahov pomocnej látky aj zosieťovaného polykarboxylátu. Je to zrejмый výsledok schopnosti benztriazolu pôsobiť ako ko-štrukturant a zvyšovať viskozitu gélu.

Príklad 2

Formulácia gélu z príkladu 1 sa upravila náhradou citrátovej/ polykarboxylátovej pomocnej látky tripolyfosforečnanom draselným. Pripravilo sa základné zloženie bez a s 0,05 % benztriazolu a výsledné viskozity gélov sú znázornené na obraze 3 (bez benztriazolu) a na obraze 4 (s benztriazolom). Benztriazol pôsobí nielen v systémoch s "nulovým P", ale aj ako ko-štrukturant v systémoch s obsahom fosforečnanov.

Príklad 3

Gély so zložením podľa príkladu 1 s 35%-ným obsahom pomocnej látky a 1,5%-ným obsahom zosieťovaného polykarboxylátu, s a bez benztriazolu, sa upravili znížením pH na hodnotu 6,5. Viskozity gélov bez a s benztriazolom boli rovnaké (7 000 mPa.s pri 1 s^{-1} a 1 300 mPa.s pri 20 s^{-1}), čo poukazuje na výhodnosť použitia benztriazolu ako ko-štrukturanta v systémoch s pH nad 6,5.

Príklad 4

Pripravil sa systém, odvodený od príkladu 1 s 35 % pomocnej látky a 1,5 % Carbopolu, glycerol sa nahradil sorbitolom, pH sa znížilo na 6,5 a enkapsulovaný kyslíkatý bieliaci systém sa nahradil neenkapsulovanou N,N-tetraftaloyl-di-6-aminoperkaproovou kyselinou (TPCAP). Uvedené gély, bez aj s benztriazolom, mali obdobné viskozity, čo opäť poukazuje, že sa benztriazol ako ko-štrukturant prednostne použije vo formuláciách, ktoré majú pH nad 6,5.

Príklad 5

Gélové formulácie podľa príkladu 1, obsahujúce 35 % pomocnej látky, s a bez 0,05 % benztriazolu sa hodnotili posúdením ich vplyvu na stratu lesku striebra. Posudzovali sa strieborné vidličky, nože a lyžice po umývaní v štandardnej európskej umývačke riadu s použitím bežného 65 °C cyklu. Strata lesku sa

vyjadrovala v šesťbodovej stupnici; 0 pre žiadnu stratu lesku a 6 pre silnú stratu lesku.

Tabuľka 2

Kompozícia	Výsledok		
	Vidlička	Nôž	Lyžica
Gél s benztriazolom	1,0	1,0	1,0
Gél bez benztriazolu	5,0	6,0	4,0

Benztriazol môže teda aj po solubilizácii dodávať gélovej kompozícii vyžadovanú schopnosť zabraňovať strate lesku riadu.

Příklad 6

V tomto príklade sa posudzovala stabilita amylázy a proteázy v géloch z príkladu 5 pri teplote miestnosti a tiež pri teplote 40 °C. V tabuľke 3 sa udávajú percentuálne podiely enzýmov, ktoré sa zachovali po 25 - dňovom skladovaní.

Tabuľka 3

Kompozícia	% zachovaných enzýmov			
	Proteáza		Amyláza	
	Teplota miestnosti	Teplota 40 °C	Teplota miestnosti	Teplota 40 °C
Gél s benztriazolom	100	85	100	70
Gél bez benztriazolu	100	80	100	70

Prídavok benztriazolu teda nemá nijaký významný vplyv na stabilitu enzýmov v géli.

Príklad 7

Hodnotil sa vplyv rozpusteného benztriazolu na čistiaci účinok gélov. Gély z príkladu 5 sa hodnotili skúškou na odstraňovanie tanínu z použitých zašpinených čajových šálok umývaním v štandardnej európskej umývačke riadu. Benztriazol nemal nijaký vplyv na odstraňovanie čajových povlakov - znečistenín zo šálok..

Príklad 8

Pripravili sa kompozície podľa formulácií z príkladu 1, do ktorých sa pridal benztriazol buď samostatne na začiatku prípravy umývacieho prostriedku; oddelene ku koncu procesu prípravy umývacieho prostriedku tesne pred pridaním minoritných prísad, alebo sa pridával spolu s tenzidom po predchádzajúcom rozpustení v tenzide.

Zistilo sa, že pri pridávaní benztriazolu spôsobom predchádzajúceho rozpustenia v tenzide sa rovnovážna viskozita ustáľuje rýchlejšie. To je najviac priaznivá možnosť, pretože v porovnaní s ostatnými urýchľuje proces prípravy a umožňuje rýchlejší odhad výsledného viskózneho profilu umývacieho prostriedku.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Gélová kompozícia umývacieho prostriedku do automatických umývačiek riadu, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že obsahuje

a) od 10 do 50 % hmotnostných pomocnej látky;

b) účinné množstvo kyslíkatého bieliaceho činidla;

c) od 0,2 do 2,0 % hmotnostných dvojzložkového štrukturotvorného systému, pozostávajúceho zo zosieťovaného polyakrylátového štrukturanta a azolového ko-štrukturanta za predpokladu, že celková úroveň obsahov pomocnej látky a štrukturanta nie je vyššia ako 60, ak sa počíta podľa vzorca:

$$\% \text{ hmotn. pomocnej látky } \times \% \text{ hmotn. polyakrylátového štrukturanta } \leq 60.$$

2. Gélová kompozícia umývacieho prostriedku podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že pomocná látka sa vyberie zo skupiny monomérmého karboxylátu, polymérneho karboxylátu a ich zmesí.

3. Gélová kompozícia umývacieho prostriedku podľa nároku 2, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že pomocná látka je prítomná v množstve 10 až 45 % hmotnostných a štrukturant je prítomný v množstve 0,5 až 2 % hmotnostných, a súčin hmotnostných percent pomocnej látky a hmotnostných percent štrukturanta je v rozmedzí od 20 do 50.

4. Gélová kompozícia umývacieho prostriedku podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že azolový ko-štrukturant je triazolový azol.

5. Gélová kompozícia umývacieho prostriedku podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že azolový ko-štrukturant je tiazolový azol.

5. Gélová kompozícia umývacieho prostriedku podľa nároku 4, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že triazol je benztriazol.

6. Gélová kompozícia umývacieho prostriedku podľa nároku 1, v y z n a č u - j ú c a s a t ý m, že zosieťovaný polyakrylátový štrukturant je soľ polyakrylovej kyseliny, ktorá má molekulovú hmotnosť od 300 000 do 6 miliónov.

7. Gélová kompozícia umývacieho prostriedku podľa nároku 1, v y z n a č u - j ú c a s a t ý m, že kyslíkaté bieliace činidlo je prítomné v množstve od 1 do 20 % hmotnostných.

8. Gélová kompozícia umývacieho prostriedku podľa nároku 1, v y z n a č u - j ú c a s a t ý m, že kyslíkaté bieliace činidlo je vybrané zo skupiny organických peroxykyselín, diacylperoxidov a ich zmesí.

9. Gélová kompozícia umývacieho prostriedku podľa nároku 8, v y z n a č u - j ú c a s a t ý m, že organické peroxykyseliny sú vybrané zo skupiny, pozostávajúcej z kyseliny peroxybenzoovej, alifatických monoperoxykyselín, substituovaných alifatických monoperoxykyselín a ich zmesí.

10. Gélová kompozícia umývacieho prostriedku podľa nároku 9, v y z n a - č u j ú c a s a t ý m, že substituované alifatické monoperoxykyseliny sa vyberú zo skupiny, pozostávajúcej z epsilon-ftalimidoperoxyhexánovej kyseliny, o-karboxy-benzamidoperoxyhexánovej kyseliny, N-nonylamidoperadipovej kyseliny, N-nonyl-amidopersukcínovej kyseliny a ich zmesí.

11. Gélová kompozícia umývacieho prostriedku podľa nároku 8, v y z n a č u - j ú c a s a t ý m, že kyslíkaté bieliace činidlo je enkapsulované voskom.

12. Gélová kompozícia umývacieho prostriedku podľa nároku 1, v y z n a - č u j ú c a s a t ý m, že kompozícia ďalej obsahuje účinné množstvo enzýmu.

13. Gélová kompozícia umývacieho prostriedku podľa nároku 1, v y z n a č u - j ú c a s a t ý m, že ďalej obsahuje 0,5 až 30 % hmotnostných tenzidu.

14. Gélová kompozícia umývacieho prostriedku podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že pomocná látka je vo vode rozpustná soľ pyrofosforečnanu, ortofosforečnanu alebo polyfosforečnanu alkalického kovu, alebo ich zmes.

15. Gélová kompozícia umývacieho prostriedku podľa nároku 14, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že pomocná látka je prítomná v množstve od asi 10 % do 40 % hmotnostných, polyakrylátový štrukturant je prítomný v množstve od 0,2 do 1,7 % hmotnostných a súčin hmotnostných percent obsahu pomocnej látky a hmotnostných percent štrukturanta je v rozmedzí od asi 5 do 40.

16. Gélová kompozícia umývacieho prostriedku podľa nároku 14, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že fosforečnanová soľ sa vyberie zo skupiny, zahŕňajúcej tripolyfosforečnan sodný, tripolyfosforečnan draselný, pyrofosforečnan, hexametafosforečnan, trimetafosforečnany a ich zmesi.

17. Spôsob umývania riadu v automatickej umývačke riadu, ktorý zahŕňa kroky:

a) pridanie účinného množstva kompozície na umývanie riadu do umývacieho kúpeľa, ktorá pozostáva z:

i) 10 až 50 % hmotnostných pomocnej látky;

ii) účinného množstva kyslíkatého bieliaceho prostriedku;

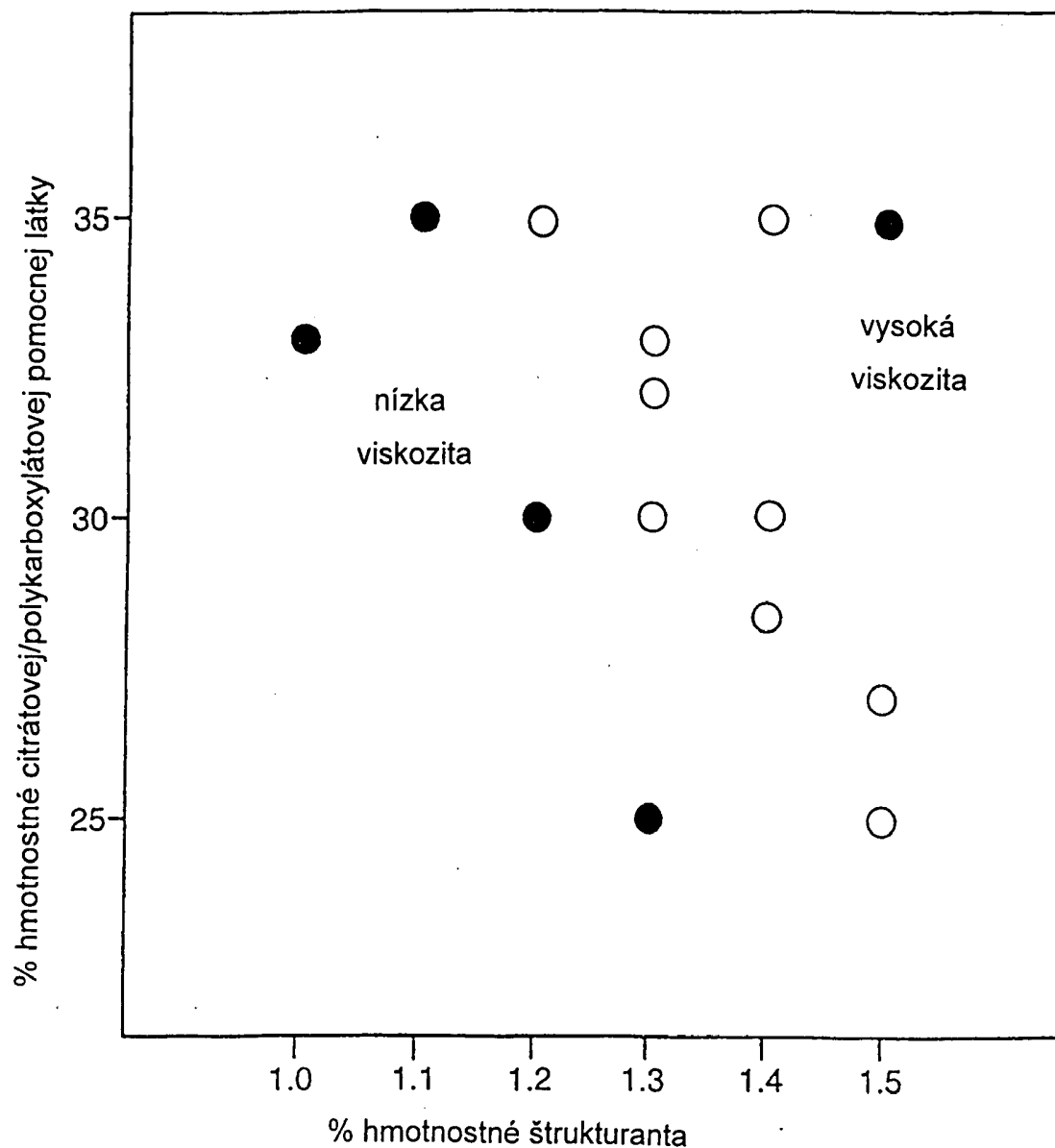
iii) 0,2 až 2 % hmotnostných dvojzložkového štrukturotvorného systému, obsahujúceho zosieťovaný polyakrylátový štrukturant a azolový ko-štrukturant za predpokladu, že celkové množstvo pomocnej látky a štrukturanta neprekročí 60, ak sa počíta pomocou vzorca:

$\% \text{ hmotn. pomocnej látky} \times \% \text{ hmotn. polyakrylátového štrukturanta} \leq 60;$

a

b) umývanie riadu v automatickej umývačke riadu.

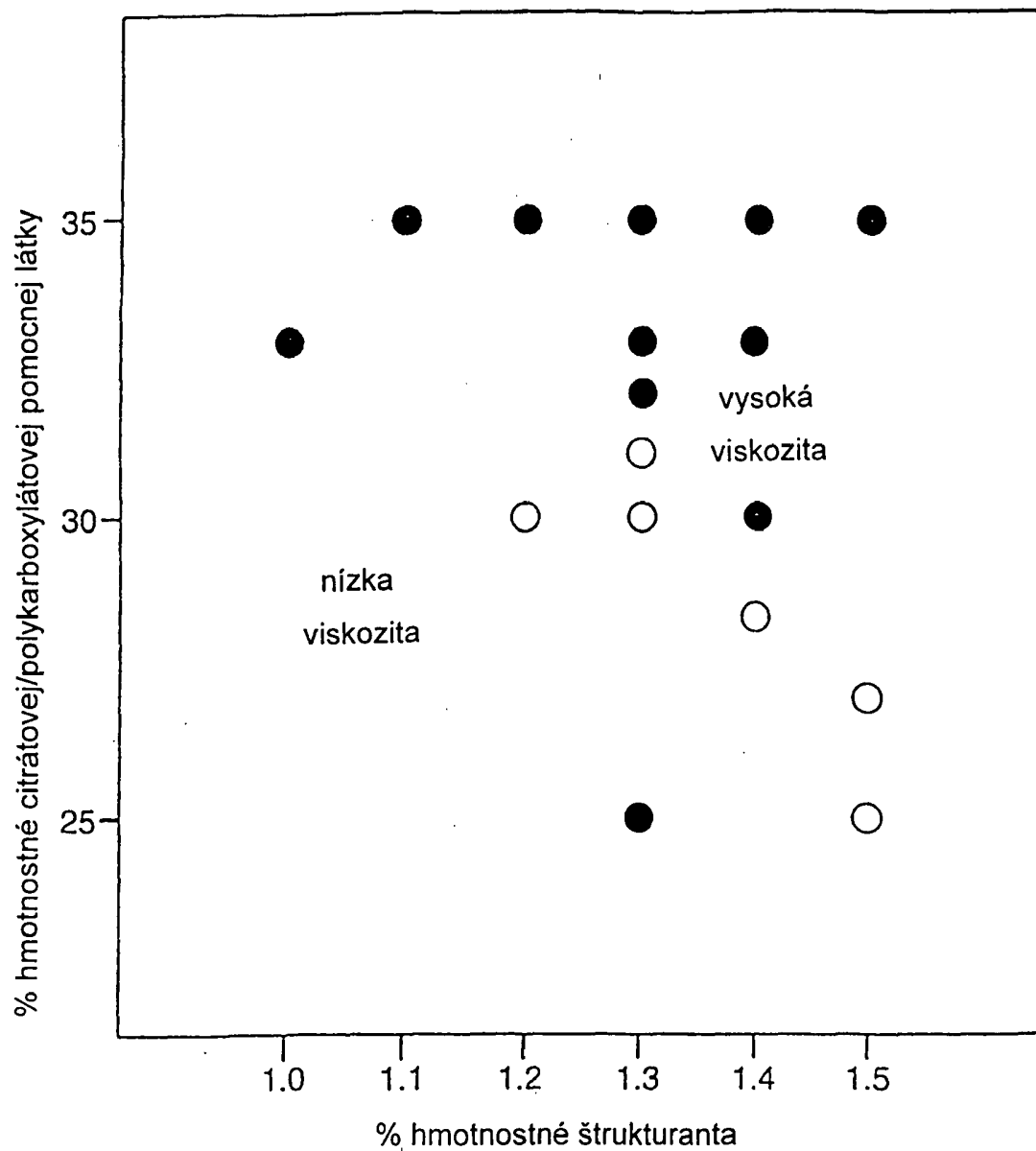
1/4



Obr. 1

o: gély majú viskozitu 1 300 až 2 000 mPa.s pri $20.s^{-1}$ a 8 000 až 17 000 mPas.s pri $1.s^{-1}$

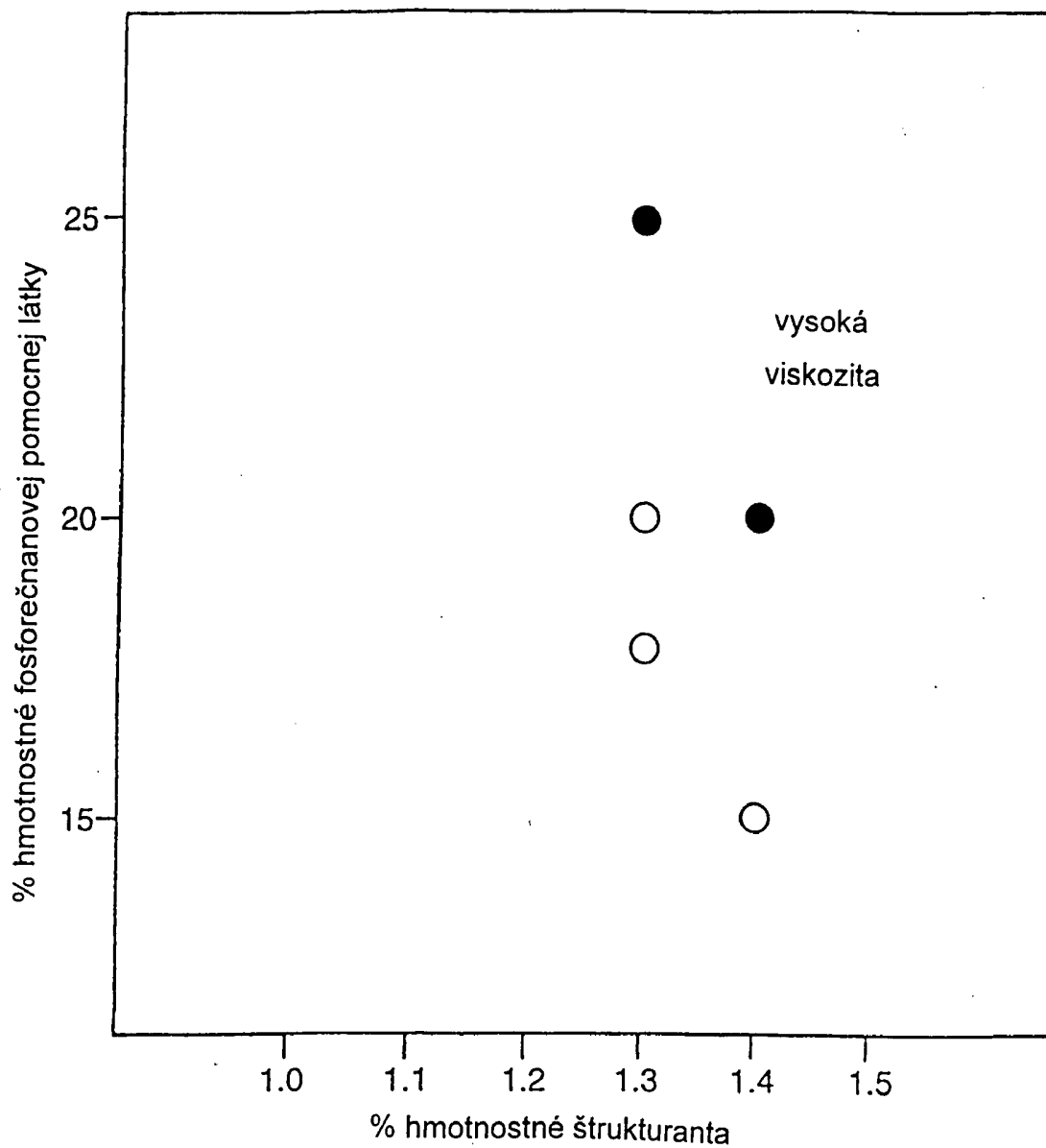
●: gély majú viskozitu mimo oblasť 1 300 až 2 000 mPa.s pri $20.s^{-1}$ a 8 000 až 17 000 mPas.s pri $1.s^{-1}$



Obr. 2

- o: gély majú viskozitu 1 300 až 2 000 mPa.s pri $20.s^{-1}$ a 8 000 až 17 000 mPas.s pri $1.s^{-1}$
- : gély majú viskozitu mimo oblasť 1 300 až 2 000 mPa.s pri $20.s^{-1}$ a 8 000 až 17 000 mPas.s pri $1.s^{-1}$

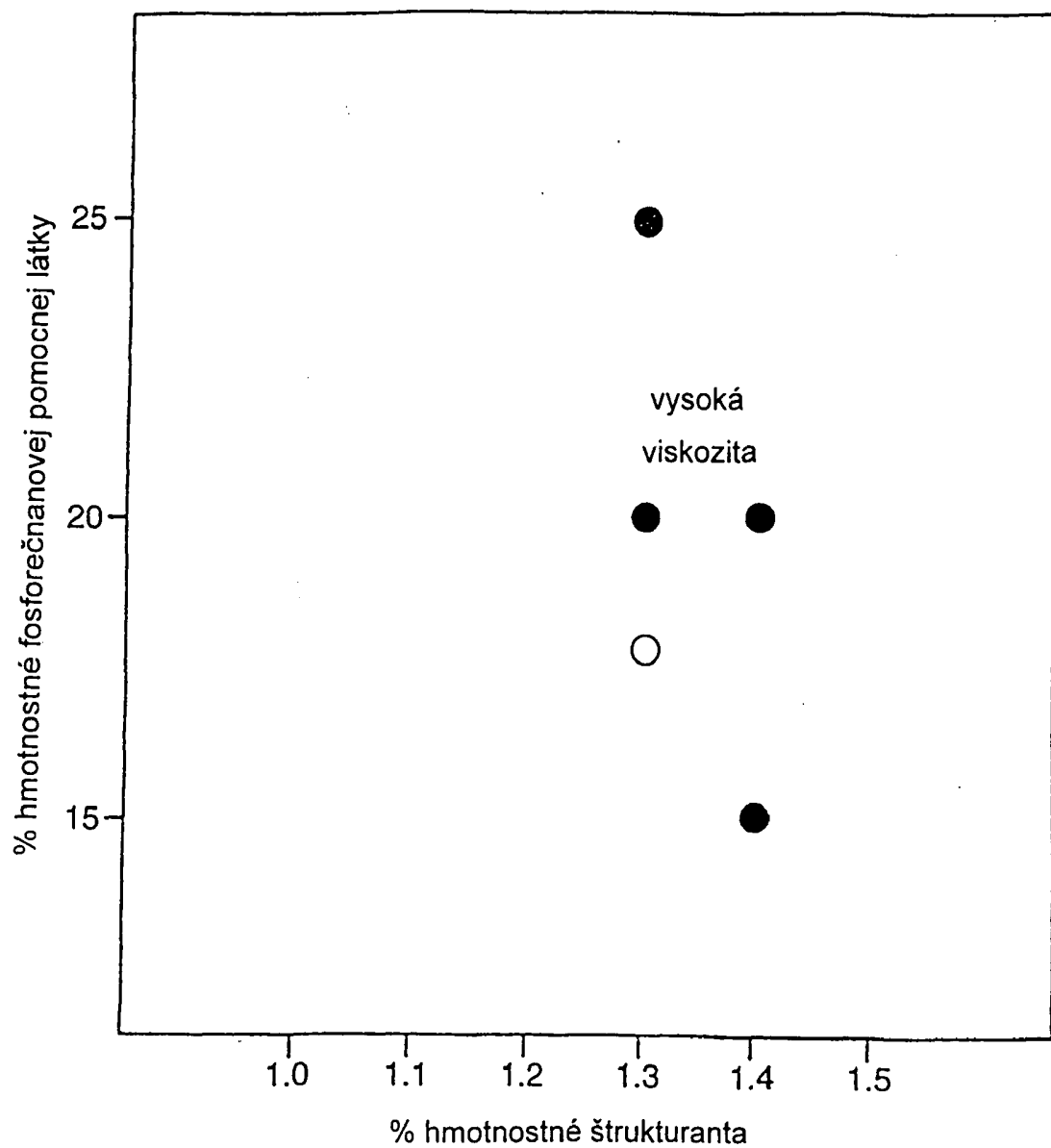
3/4



Obr. 3

- o: gély majú viskozitu 1 300 až 2 000 mPa.s pri $20.s^{-1}$ a 8 000 až 17 000 mPas.s pri $1.s^{-1}$
- : gély majú viskozitu mimo oblasť 1 300 až 2 000 mPa.s pri $20.s^{-1}$ a 8 000 až 17 000 mPas.s pri $1.s^{-1}$

4/4



Obr. 4

- : gély majú viskozitu 1 300 až 2 000 mPa.s pri $20.s^{-1}$ a 8 000 až 17 000 mPas.s pri $1.s^{-1}$
- : gély majú viskozitu mimo oblasť 1 300 až 2 000 mPa.s pri $20.s^{-1}$ a 8 000 až 17 000 mPas.s pri $1.s^{-1}$