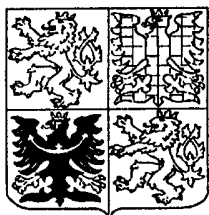


ČESKÁ
REPUBLICA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 16.08.93
(32) 31.08.92
(31) 92/938734
(33) US
(40) 17.01.96

(21) 537-95

(13) A3

6(51)

C 11 D 1/08
C 11 D 3/18
C 11 D 3/20
C 11 D 3/22
C 11 D 3/43
C 11 D 3/44

(71) Henkel Corporation, Plymouth Meeting, PA, US;

(72) Urfer Allen D., Lansdale, PA, US;
Lazarowitz Virginia L., Hatfield, PA, US;

(54) Prostředek čistící pevný povrch

(57) Prostředek čistící pevný povrch obsahující alkylpolyglykosid obecného vzorce I, ve kterém skupina R₄ představuje jednovazný organický radikál mající 6 - 30 atomů uhlíku; skupina R₅ představuje dvou vazný alkylenový radikál mající 2 - 4 atomy uhlíku; Z tvoří sacharidový zbytek obsahující 5 - 6 atomů uhlíku; a je číslo nabývající hodnot od 0 do 12; b je číslo nabývající hodnot od 1 do 6; a borový olej a/nebo terpeny a neiontová a/nebo aniontová povrchově aktivní činidla, které jsou získány ve formě průhledných kapalin, které zůstávají čiré i poté, co jsou ředěny vodou.



Prostředek čistící pevný povrch

UŘAD
PRŮMYŠL. VĚHO
VYŠKUM. ÚSTAVU

| | |
|--------------------|--------------|
| Došlo 15 III 95 | Čl. 15124 |
|--------------------|--------------|

Oblast techniky

Vynález se týká prostředků čistících pevný povrch, které obsahují borový olej.

Dosavadní stav techniky

Prostředky čistící pevný povrch představují poměrně specializovanou kategorii čistících prostředků. Prostředek čistící pevný povrch je speciálně navrhován nebo stylizován tak, že je aplikován na znečištěný pevný povrch podle různého zájmu (například na sklo, lakované stěny, dřevěné výrobky, atd.) a z něj je odstraňován mimo (například otřením suchou nebo vlhkou látkou) následným opláchnutím, po němž na čištěném povrchu není zanechán významný či nehezky zbytkový povlak.

V mnoha případech prostředky čistící pevný povrch obsahují látky, jako jsou borový olej nebo terpeny, které napomáhají (podporují) mazání dřeva při jeho řezání. Jedním z problémů spojeným s vytvářením prostředků čistících pevný povrch obsahujících borové oleje a/nebo terpeny je nesnadná a obtížná rozpustnost borových olejů anebo terpenů. Bylo zjištěno, že prostředky čistící pevný povrch, které obsahují takové terpeny jako je d-limonen nebo borový olej, musí inkorporovat takové látky jako isopropylalkohol nebo étery glykolu. Tyto typy sloučenin rovněž udělují prostředkům vysokou hodnotu těkavosti VOC (těkavé nestálé organické sloučeniny). Komerční výrobky, které vykazují vysoké hodnoty těkavosti, přináleží pod stále přibývajícím pečlivým průzkum a omezení federálními a státními nařízeními a stanovami.

U. S. 5, 025, 069 vykazuje nízkou dráždivost, je jemným čistícím prostředkem, který jako základní nezbytné složky zahrnuje: (a) alkyglykosid; (b) povrchové aktivní činidlo obsahující sulfátovou nebo sulfonátovou skupinu; (c) aminorid; (d) ethoxylované povrchové aktivní činidlo ve specifickém poměru; (e) terpenový typ uhlovodíku; (f) 3-izothiazolon nebo jeho deriváty. Technický informační bulletin publikovaný společností

čisticích prostředcích. Vytvářené prostředky obsahují d-limonen a neiontová nebo aniontová povrchově aktivní činidla. Buďto jsou vytvářeny prostředky obsahující jako neiontová povrchově aktivní činidla alkylpolyglykozid, anebo jsou rovněž formulovány čisticí prostředky, které obsahují kombinaci takových terpenů jako d-limonen a borového oleje. Bylo zjištěno, že prostředky čisticí pevný povrch podle prvně předloženého provedení vynálezu jsou složeny z borového oleje a z neiontových anebo aniontových povrchově aktivních činidel bez dalších složek, takových, které tvořily součást předchozích čisticích prostředků a jejichž zařazení do prostředku bylo příčinou nevyhovující a nedostatečné průzračnosti. Tyto prostředky jsou jednofázovými produkty v obou formách, koncentrované i vodou ředěné. Podle prvně předloženého vynálezu bylo nezbytné navrhnout prostředky čisticí pevný povrch, ve kterých je obsažen borový olej a pouze neiontová anebo aniontová povrchově aktivní činidla začleněním složek, které udělují prostředkům vysokou hodnotu těkavosti VOC, jako izopropylalkohol a glykol ethery a další látky rozpustné v borovém oleji. Tento požadavek nutně existuje u prostředků čisticích pevný povrch obsahujících borový olej nebo borový olej v kombinaci s jedním nebo více terpeny, které neobsahují těkavé materiály jako izopropylalkohol a glykol ethery, jež udělují čisticím prostředkům vysokou hodnotu VOC.

Podstata vynálezu

Předkládaný vynález poskytuje koncentrované prostředky čisticí pevný povrch obsahující borový olej nebo borový olej a terpeny a neiontová anebo aniontová povrchově aktivní činidla, která jsou čisticími kapalinami, a které umožňují zřetelné, průzračné a jasné vyčištění, jsou-li ředěny vodou. Takovéto prostředky obsahují dikarboxylovou kyselinu, alkylpolyglykozid, borový olej nebo borový olej a takový terpen jako d-limonen a vyhýbají se použití těch sloučenin jako izopropylalkohol a glykoether, jež udělují prostředkům vysokou hodnotu těkavosti.

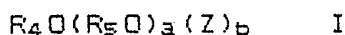
Dříve než přejdeme k vzorovým příkladům a dále, je třeba naznačit, že všechna čísla vyjadřující množství ingrediencí anebo zde použité reakční podmínky jsou míněny ve všech případech jako přizpůsobení se (modifikace) termínu "přibližně".

Kterékoli komerční borové oleje, jako destilací odpařované sulfáty, nebo syntetický borový olej se používají v čisticích

prostředcích podle vynálezu, aniž by došlo k ovlivnění průzračnosti a jasů koncentrovaných či ředěných verzí čisticích prostředků podle vynálezu. Množství borového oleje, terpenů, anebo kombinace borového oleje s jedním či více terpeny, jež jsou použity v čisticích prostředcích podle vynálezu, se velice liší, a to v závislosti na využití prostředků čisticích pevný povrch, a kolísá od 1 % do 50 % hmotnosti z celkové hmotnosti prostředku.

Dikarboxylové kyseliny užitá ve vynálezu jsou ty, které obsahují minimálně 3 atomy uhlíku (takové jako kyselina malonová) a maximálně 40 atomů uhlíku jako dimérové kyseliny, jež jsou reakčním produktem dimerizace dvou nenasycených karboxylových kyselin. Například typickým dimérem kyselin, který je v praxi používán k rychlému provedení vynálezu, vhodným pro předkládaný vynález, je C-36 dikarboxylová kyselina získaná dimerizací 2 molů 18ti uhlíkové nenasycené monokarboxylové kyseliny, takové jako jsou kyselina olejová nebo kyselina linoleová, či jejich směsí, např. kyseliny vysokých olejů nebo tuků. Příklady dimérových kyselin jsou začleněny, ale jejich souhrn není tímto výčtem limitován, tedy Westvaco H240, Empol* 1004, Empol* 1007, Empol* 1008 a Empol* 1016. Také může být použita kyselina azelaiková, lineární dikarboxylová kyselina obsahující 9 atomů uhlíku. Dikarboxylové kyseliny jsou užívány v jakémkoli množství, které je účinné a efektivní pro průzračnost směsi borového oleje s alkylnopolyglykozidem a je typické pro borový olej. Rozmezí hmotnostního poměru dikarboxylové kyseliny se pohybuje od hodnoty 1:10 k hodnotě 10:1.

Alkylnopolyglykozidy, které se používají v prostředcích čisticích pevné povrchy podle vynálezu jsou charakterizovány obecným vzorcem I



kde skupina R_4 představuje jednovazný organický radikál obsahující 6 až 30 atomů uhlíku, skupina R_5 představuje dvou vazný alkylenový radikál obsahující 2 až 4 atomy uhlíku, Z představuje sacharidový zbytek obsahující 5 nebo 6 atomů uhlíku, a je číslo nabývající hodnoty od 0 do 12, b je číslo nabývající hodnoty od 1 do 6. Povrchově aktivní činidla APG* a/nebo Plantaren™ jsou komerčně dosažitelné materiály a lze je obdržet od společnosti Henkel Corporation, Ambler, PA., 19002. Příklady povrchově aktivních činidel APG* anebo Plantaren™ zahrnují (ale nejsou jimi limitovány) následující látky:

1. Glucopon™ 225 - alkylnopolyglykosid, ve kterém alkylová skupina obsahuje 8-10 atomů uhlíku.

2. APGTM 325 - alkylpolyglykozid, ve kterém alkylová skupina obsahuje 9-11 atomů uhlíku.
3. Glucopon™ 625 - alkylpolyglykozid, ve kterém alkylová skupina obsahuje 12-16 atomů uhlíku.
4. APGTM 300 - v podstatě též alkylpolyglykozid jako výše zmíněný výrobek 325, ale mající rozdílný průměrný stupeň polymerace.
5. Glucopon™ 600 - v podstatě též alkylpolyglykozid jako výše zmíněný výrobek 625, ale vyznačující se rozdílným průměrným stupněm polymerace.
6. Plantaren™ 2000 - C₈₋₁₄ alkylpolyglykozid
7. Plantaren™ 1300 - C₁₂₋₁₄ alkylpolyglykozid
8. Plantaren™ 1200 - C₁₂₋₁₄ alkylpolyglykozid

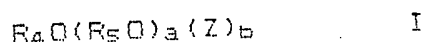
Další příklady obsahují alkylglykozidová povrchově aktivní činidla čisticích prostředků, které se skládají ze směsi sloučeniny charakterizované vzorcem I, kde Z představuje skupinu odvozenou z nižšího sacharidu obsahujícího 5-6 atomů uhlíku, a je nula, b nabývá hodnoty od 1,8 do 3,0, a R⁴ je alkylový radikál mající 8-20 atomů uhlíku.

Čisticí prostředek je charakteristický vzrůstem povrchově aktivních vlastností a rozsahem HLB od 10 do 16 a non-flory distribucí glykozidů, kde je obsažena směs alkylmonoglykozidů a směs alkylpolyglykozidů majících odlišné stupně polymerace (dimér až vyšší n-polymer) při postupném snižování množství, jestliže hmotnost polyglykosidu majícího stupeň polymerace 2, anebo jeho směsi s polyglykozidem majícím stupeň polymerace 3, převládá v poměru k množství monoglykozidu. Zmíněný čisticí prostředek je tedy charakteristický průměrným stupněm polymerace nabývajícím hodnot od 1,8 do 3,0. Takové prostředky jsou připravovány oddělením monoglykozidu z původní reakční směsi alkylmonoglykozidů a alkylpolyglykozidů po odstranění alkoholu. Tato separace může být prováděna molekulární destilací a běžným výsledkem je odstranění 70-95 % hmotnosti alkylmonoglykozidu. Po odstranění alkylmonoglykozidu se poměrná distribuce odlišných složek, mono- a polyglykozidů, ve výsledném produktu mění a koncentrace produkovaných polyglykozidů v poměru k monoglykozidům vzrůstá, stejně tak jako koncentrace individuálního (konkrétního) polyglykozidu k celku, to jest frakce DP₂ a DP₃ v poměru k souhrnu všech DPfrakcí. Tyto čisticí prostředky jsou předkládány v měřicí aplikační sérii pod číslem 07/810, 588, jsou zapsány jako 12/19/91 a jejich úplné a celistvé obsahy jsou začleněny do těchto odkazů. Množství použitého

alkylpolyglykozidu se odlišuje od množství borového oleje a je předurčeno obyčejnou dovedností a obratností v této činnosti. Množství bude typické pro alkylpolyglykozid: poměr hmotnosti borového oleje se pohybuje v rozmezí od 1:10 do 10:1.

Terpeny, které jsou používány v prostředcích podle vynálezu, jsou monoterpenové uhlovodíky a oxidované monocyklické a bicyklické terpeny. Příklady monocyklických monoterpenových uhlovodíků zahrnují, ale samozřejmě nevyčerpávají, -pinen, -fenchen, kamfen, Δ -pinen, d-limonen, l-limonen, d,l-limonen a podobné. Příklady oxidovaných mono- a bicyklických terpenů zahrnují, ale rovněž nevyčerpávají, fenchon, α -fenchol, camphor, borneol, izoborneol, citronellol a podobně. Výhodným terpenem je d-limonen. Borový olej se používá v prostředcích podle vynálezu v kombinaci s uhlovodíkovými monoterpeny anebo oxidovanými mono- a bicyklickými terpeny.

Jediné výhodné provedení čistícího prostředku podle vynálezu je prostředek čistící pevný povrch skládající se z: (a) alkylpolyglykozidu tvořícího 1-40 % hmotnostních charakterizovaného vzorcem I



kde R_4 představuje jednovazný organický radikál obsahující 6-30 atomů C; R_5 představuje dvou vazný alkylenový radikál obsahující 2-4 atomy uhlíku; Z tvoří sacharidový zbytek obsahující 5-6 atomů uhlíku; a je číslo nabývajících hodnoty v rozmezí 0-12; b je číslo nabývajících hodnoty v rozmezí 1-6; (b) z 2-50% borového oleje; (c) z 2-40 % hmotnostních z kyseliny dikarboxylové obsahující 3-40 atomů uhlíku.

Jiné výhodné provedení prostředku podle vynálezu je prostředek čistící pevný povrch skládající se z: (a) 1-40 % hmotnosti z APG* 225; (b) 2-50 % hmotnosti z borového oleje; (c) 2-40 % hmotnosti z přípravku WestvacotTM H240.

Příklady provedení vynálezu

Následující příklady k představě o vynálezu, ale vynález pochopitelně nevyčerpávají.

Příklad 1

Data sestavená do seznamu v Tabulce 1 představují vliv a účinek na rozpustnost borového oleje v prostředku čistícím pevný povrch začleněním dikarboxylové kyseliny, takové jako APG* 225 a neobsahující alkoholy nebo glykolové

ethery. Prostředky obsahující dikarboxylové kyseliny a alkylpolyglykozid poskytují čiré kapaliny v obou formách, koncentrované i ředěné.

Tabulka 1

| # | COMPOSITION ⁹ | | | | | | | | App ¹⁰ | |
|---|--------------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------|---|
| | PO ¹ | CDEA ² | APG ³ | SLS ⁴ | SXS ⁵ | DCA ⁶ | 257 ⁷ | LR ⁸ | C | D |
| 1 | 40 | 20 | 20 | --- | --- | --- | --- | --- | M | - |
| 2 | 25 | 25 | 25 | --- | --- | --- | --- | --- | G | - |
| 3 | 33 | 33 | 17 | --- | --- | --- | --- | --- | G | - |
| 4 | 42 | 8 | 21 | --- | --- | --- | --- | 8 | M | - |
| 5 | 15 | --- | 10 | 10 | 6 | 6 | --- | --- | C | C |
| 6 | 23 | --- | 13 | --- | --- | 15 | 13 | --- | C | C |

- 1 - Borový olej
- 2 - NitreneTM 11230, kokoydiethanolamid
- 3 - APG* 225, 50% roztok
- 4 - Laurylsulfát sodný (29% aktivita)
- 5 - Xylensulfonát sodný (40% aktivita)
- 6 - Westvaco H-240 (40% aktivita)
- 7 - N-25-27 je Neodol-25-7
- 8 - LR je LorolTM 1214
- 9 - Hmotnostní složky
- 10 - Vysvětlivky: C - koncentrovaný; D - vodou ředěný; M - jemný; G - gelový; C - čirý. Ředění prostředku bylo provedeno pouze v případě, že jeho koncentrovaná forma byla průzračná a čirá.

Příklad 2

Čistící prostředek charakterizovaný sestavou 7, daný hmotnostními podíly každé ze složek, obsahoval v sestavě čistící pevný povrch oba, borový olej a d-limonen a znázorňuje účinek začlenění dikarboxylové kyseliny, takové, jakou je WestvacoTM H240 a APG* 225, na rozpustnost, a tudíž i na čirost a průzračnost sestavy. Tento prostředek, který zahrnoval dikarboxylovou kyselinu a alkylpolyglykozid, ale neobsahoval alkoholy nebo glykolové ethery, dal vzniknout čiré kapalině v obou, koncentrované i ředěné, formách.

Sestava 7

28,0 borový olej

5,5 d-limonen

17,0 AFG* 225

5,5 Neodol 25-7

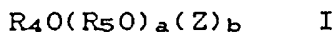
44,0 Westvaco H-240

P/537-95

| | | |
|----------|--------------|-------------|
| 18 IX 95 | DOŠLO | 058015 |
| ORAVO | HECZAROVENHO | VIASZÉKÉNYI |
| 18 IX | 95 | |

P A T E N T O V É N Á R O K Y

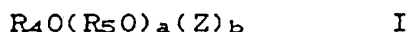
1. Prostředek čistící pevný povrch, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jsou složeny z: (a) alkylpolyglykosidu mající obecný vzorec I



ve kterém skupina R₄ představuje jednovazný organický radikál mající 6-30 atomů uhlíku; skupina R₅ představuje dvou vazný alkylenový radikál mající 2-4 atomy uhlíku; Z tvoří sacharidový zbytek obsahující 5-6 atomů uhlíku; a je číslo nabývající hodnot od 0 do 12; b je číslo nabývající hodnot od 1 do 6; (b) z borového oleje; a (c) z dikarboxylové kyseliny obsahující 3-40 atomů uhlíků.

2. Prostředek čistící pevný povrch podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že alkylpolyglykosidem je alkylpolyglykosid, ve kterém alkylová skupina obsahuje 8 až 10 atomů uhlíku,
3. Prostředek čistící pevný povrch podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že dikarboxylovou kyselinou v nich obsaženou je dimér kyseliny.

4. Prostředek čistící pevný povrch, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje: (a) 1-40 % z celkové hmotnosti alkylpolyglykosid obecného vzorce I



ve kterém skupina R₄ představuje jednovazný organický radikál mající 6-30 atomů uhlíku; skupina R₅ představuje dvou vazný alkylenový radikál mající 2-4 atomy uhlíku; Z představuje sacharidový zbytek mající 5-6 atomů uhlíku; a tvoří číslo nabývající hodnot od 0 do 12; b tvoří číslo nabývající hodnot od 1 do 6; (b) 2-50 % z celkové hmotnosti borový olej a (c) 2-40 % z celkové hmotnosti dikarboxylovou kyselinu mající 3-40 atomů uhlíku.

5. Prostředek čistící pevný povrch, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje: (a) 1-40 % z celkové hmotnosti APG^x 225; alkylpolyglykosid, ve kterém alkylová skupina obsahuje 8 až 10 atomů uhlíku
(b) 2-50 % z celkové hmotnosti borový olej; a (c) 2-40 % z celkové hmotnosti dimér kyseliny.