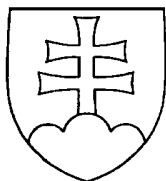


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD  
PRIEMYSELNÉHO  
VLASTNÍCTVA  
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA  
VYNÁLEZU

(21) Číslo dokumentu:

392-99

(22) Dátum podania: 23.09.97

(31) Číslo prioritnej prihlášky: 196 39 118.0, 196 48 107.4

(32) Dátum priority: 24.09.96, 21.11.96

(33) Krajina priority: DE, DE

(40) Dátum zverejnenia: 12.07.99

(86) Číslo PCT: PCT/EP97/05218, 23.09.97

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:

C 11D 7/06  
C 11D 17/00  
C 11D 7/26  
C 11D 7/32

(71) Prihlasovateľ: HENKEL-ECOLAB GMBH & CO. OHG, Düsseldorf, DE;

(72) Pôvodca vynálezu: Hemm Dieter, Hilden, DE;  
Hellmann Günter, Dr., Hilden, DE;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Tuhý čistiaci prostriedok s obsahom vody, spôsob jeho výroby a jeho použitie**

(57) Anotácia:

Tuhý čistiaci prostriedok s obsahom vody na použitie v priemyselných umývačkách riadu založený na báze vodného roztoku hydroxidu alkalického kovu. Na zvýšenie viskozity sa použije vodný alkalický lúh zmiešaný spolu so zlúčeninou, ktorá má vzorec (I):  $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{R}^1)\text{OR}^2$ , v ktorom  $\text{R}^1$  znamená vodíkový atóm alebo metylovú skupinu a  $\text{R}^2$  nezávisle znamená vodíkový atóm,  $\text{C}_1$  až  $\text{C}_4$ -alkylovú skupinu, skupinu  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^3)\text{OR}^4$  alebo skupinu  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^5)\text{OCH}_2\text{CH}(\text{R}^6)\text{OR}^7$ , pričom  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^5$  a  $\text{R}^6$  znamenajú vodíkové atómy alebo metylové skupiny a  $\text{R}^4$  a  $\text{R}^7$  znamenajú vodíkové atómy alebo  $\text{C}_1$  až  $\text{C}_4$  alkylové skupiny, a/alebo so zlúčeninou vzorca (II)  $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{R}^8)_{3-x}\text{NH}_x$ , v ktorom  $\text{R}^8$  znamená vodíkový atóm alebo metylovú skupinu a  $x$  znamená 0, 1 alebo 2 v celkovom množstve od 0,5 do 40 % hmotn., výhodne 1 až 10 % hmotn.; všetky percentuálne údaje sa vzťahujú na celkové množstvo čistiaceho prostriedku, a potom sa pridajú prípadne inhibítory penenia a pomocné látky a/alebo parafínový olej, a/alebo tenzidy, a/alebo polyhydroxyzlúčeniny, výhodne glycerol, a/alebo alkalický hydroxid, výhodne hydroxid draselný, a/alebo hydroxid sodný ako tuhá látka.

Tuhý čistiaci prostriedok s obsahom vody, spôsob jeho výroby a jeho použitie

#### Oblasť techniky

Vynález sa týka vodu obsahujúceho, čistiaceho prostriedku na báze hydroxidu alkalického kovu so zvýšenou, kontrolovanou a meniteľnou dobou tuhnutia. Na dosiahnutie vyžadovanej vhodnej tuhej konzistencie bude čistiaci prostriedok obsahovať glykol, deriváty glykolu a/alebo určité alkanolamíny a ďalej hydroxid alkalického kovu v tuhej forme. Určitou postupnosťou pridávania parafínového oleja a/alebo tenzidov a ďalších zložiek zo skupiny polyhydroxy-zlúčenín možno oddialiť stuhnutie čistiaceho prostriedku, obsahujúceho vodu.

#### Doterajší stav techniky

Vysoko zásaditý čistiaci prostriedok je v súčasnosti na trhu dosażiteľný v najrôznejších spotrebiteľských formách, napríklad ako prášok, ako granulát, ako tekutina, ako tavené bloky, alebo ako tablety, vyrábané lisovaním.

Každá spotrebiteľská forma výrobku má pre určitý spôsob upotrebenia výrobku celkom špecifické výhody ale aj nedostatky. Na čistenie textilných povrchov alebo na ručné mechanické čistenie tvrdých povrchov sa osvedčili prášky, granuláty, alebo tekuté prostriedky, zatiaľ čo na strojné čistenie/umývanie tvrdých povrchov, napríklad na strojné umývanie riadu, možno popri práškoch, granulátoch alebo tekutých prostriedkoch použiť navyše aj lisovaním vyrábané tablety, alebo tavením a následným vychladnutím pripravené kusové čističe (v blokoch rôznych tvarov, tavené bloky). Na rozdiel od práškov majú tablety a tavené bloky výhodu v ich cielenom, presnom a jednoduchom dávkovaní, neprášia a ľahko sa s nimi narába. Tieto výhody sa využívajú napríklad v domácich umývačkách riadu, predovšetkým však v nepretržite pracujúcich priemyselných umývačkách riadu, v ktorých umývaný riad prechádza rôznymi umývacími oddeleniami celého zariadenia.

Teraz sa ukázalo, že veľmi tvrdé tablety a veľmi tvrdé tavené bloky majú aj nedostatky. Tak napríklad sa tvrdé tablety môžu odlamovať; týmto spôsobom poškodené tablety prirodzene strácajú uvedenú výhodu presného dávkovania. Ďalší problém s tabletami je v tom, že nie vždy sa dá zaručiť ich vyžadovaná rozpustnosť vo vode, to znamená, že tablety sa rozpúšťajú buď veľmi rýchlo, alebo pomaly. U tavených blokov možno pri doprave očakávať ich výhodnú veľkú tuhosť, ale pri väčších rozmeroch blokov nastávajú ťažkosti pri dávkovaní týchto veľmi tvrdých a tuhých čistiacich prostriedkov. Ďalej, ako tablety, tak aj tavené bloky doteraz vyžadujú nákladný spôsob výroby, ktorý priamo pri spracovaní alkalických tavenín má vysoké nároky na používané materiály a podmienky spracovania sú tiež náročné.

U vyrobeného čistiaceho prostriedku sa vyžaduje tiež vysoká rovnorodosť, ktorú však u tuhých čistiacich prostriedkov možno často dosahovať iba veľmi ťažko. Tento nedostatok odpadá u tekutých čistiacich prostriedkov, ktoré sa môžu ľahko miešať. Bolo by teda želateľné, aby prostriedok mal homogenitu kvapalného prostriedku, viskózne kvapaliny alebo miešateľnej pasty, ktorý by kontrolovateľne do určitého stupňa stuhol a v tomto stave si zachoval svoje prednosti aj pri doprave a skladovaní. Bolo by pritom výhodné, aby sa zachovala najmä miešateľnosť pri teplotách do 40 °C, aby sa mohli primiešavať aj také zložky kompozície, ktoré sú teplotne menej stábe. Z hľadiska techniky použitia bude výhodné, ak sa počas výroby zabráni predčasnemu stuhnutiu vo výrobných zariadeniach. Mimoriadne výhodná bude možnosť ovládania parametrov, ktoré významne vplývajú na proces tuhnutia výrobku.

Cieľom tohto vynálezu je získať vysoko zásaditý, na hydroxide alkalického kovu, výhodne na hydroxide draselnom alebo sodnom, výhodnejšie na hydroxide sodnom, založený čistiaci prostriedok bežného druhu, určený na textilné povrchy, výhodne ale taký prostriedok, ktorý je určený na tvrdé povrchy, napríklad na povrchy riadov, a predovšetkým prostriedok na priemyselné umývanie najmä riadu, ktorý na jednej strane spája výhody čistiacich práškov a tekutých prostriedkov s výhodami tabliet a tavených kusových výrobkov na druhej strane. Znamená to

poskytnúť čistiaci prostriedok, ktorý má definovanú rozpustnosť pri používaní v rôznych podmienkach, ktorý je ale stály pri doprave a skladovaní a pritom je navyše rýchlo, jednoducho a presne dávkovateľný, ktorý nepráši a ktorý je vyrobiteľný s nízkymi nákladmi a ktorý je jednoducho plniteľný do obalov. Pri výrobe a skladovaní treba brať v úvahu veľké výhody najmä miešateľnosti prostriedku pri výrobe, kontrolovateľnú a meniteľnú tuhosť prostriedku a spomalené tuhnutie. Na tento účel sa vyvinul spôsob výroby, ktorý dovoľuje spracovanie aj menej teplotne stálych látok, v prípade potreby aj pod teplotou 42 °C, bez ďalších ochranných opatrení.

Súčasne musia byť samozrejme splnené požiadavky, ktoré sú kladené na čistiaci prostriedok, ako sú čistiaca schopnosť, schopnosť rozpúšťať mastnoty a podobné.

V súčasnom stave techniky sú známe a opisované nielen vysoko viskózne až pastovité čistiace prostriedky ale aj tuhé čistiace prostriedky vo forme tabliet alebo v kusových tvaroch.

Napríklad v nemeckom zverejnenom spise DE-OS-31 38 425 sa opisujú reologické vlastnosti v spise opísaného čistiaceho prostriedku tak, že gélovitá pasta sa dá vytláčať účinkom mechanických síl, napríklad účinkom pretrepania, alebo účinkom tlaku na deformovateľnú zásobnú nádobku, napríklad na tubu, alebo sa uvedená pasta pomocou dávkovacieho čerpadla môže stekúť a ľahko vytlačiť cez výtokový otvor.

Patentový spis USA 3 607 764 opisuje tuhý čistiaci prostriedok na sklo, ktorý je zriadený na rozstrekovateľný roztok. Tento čistiaci prostriedok okrem iných zložiek obsahuje hydroxid sodný alebo hydroxid draselný, tripolyfosforečnan sodný alebo draselný, pyrofosforečnan sodný alebo pyrofosforečnan draselný, pomocnú látku na báze hydroxykarboxylovej kyseliny, vo vode rozpustný neiónový tenzid, alkylénglykoléter a prípadne uhličitan sodný. Z pohľadu tohto súčasného vynálezu uvedený patent USA neopisuje ovládanie viskozity alebo tuhosti.

Japonský patentový spis JA 84/182 870 opisuje roztoky alkalických hydroxidov v glykolech alebo alkoholoch, ktoré neutralizáciou karboxylovými kyselinami s dlhými reťazcami poskytujú viskózne roztoky a účinkom silikónového

oleja poskytujú pastovitú konzistenciu a preto sa môžu použiť ako masné krémy na topánky.

Japonský patentový spis JA 86/ 296 098 opisuje bezvodý tuhý čistiaci prostriedok, založený na alkalických hydroxidoch. Patentový spis uvádza, že nosná alkalická zložka sa zmieša s alkanolamínom a vo vode rozpustným glykoléterom, pričom sa získa tuhý čistiaci prostriedok. Technický návod na meniteľné zníženie tuhosti a na ovládanie procesu tuhnutia/tvrdnutia patentový spis neobsahuje.

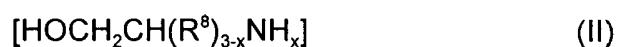
### Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu tuhý čistiaci prostriedok s obsahom vody s predĺženou, ovládateľnou a meniteľnou dobou tuhnutia (vytvrdzovania) po pridaní všetkých zložiek, pripraviteľný zmiešaním:

- a) vodného roztoku hydroxidu alkalického kovu, výhodne hydroxidu draselného alebo hydroxidu sodného, výhodne 42 až 55%-ného roztoku, v množstve od 21 do 70 % hmotnostných, výhodne 35 až 55 % hmotnostných, a na dosiahnutie vyššej viskozity zmiešaním so
- b) zlúčeninou vzorca (I)



v ktorom  $\text{R}^1$  znamená atóm vodíka, alebo metylovú skupinu a  $\text{R}^2$  nezávisle od predchádzajúceho znamená atóm vodíka,  $\text{C}_1$ - až  $\text{C}_4$ - alkylovú skupinu, skupinu  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^3)\text{OR}^4$ , alebo skupinu  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^5)\text{OCH}_2\text{CH}(\text{R}^6)\text{OR}^7$ , v ktorých  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^5$  a  $\text{R}^6$  znamenajú vodíkové atómy alebo metylové skupiny a  $\text{R}^4$  a  $\text{R}^7$  znamenajú atómy vodíka, alebo  $\text{C}_1$ - až  $\text{C}_4$ - alkylové skupiny, a/alebo so zlúčeninou vzorca (II)



v ktorom R<sup>8</sup> znamená vodíkový atóm, alebo metylovú skupinu a x znamená číslo 0, 1 alebo 2,

v celkovom množstve 0,5 až 40 % hmotnostných, výhodne 1 až 10 % hmotnostných, pričom všetky údaje v % sa vzťahujú na celkové množstvo čistiaceho prostriedku, a

c) ak sa vyžaduje, pridá sa odpeňovač alebo pomocné látky a/alebo parafínový olej a/alebo tenzid a/alebo polyhydroxylúčenina, výhodne glycerol, a/alebo hydroxid alkalického kovu, výhodne hydroxid sodný alebo hydroxid draselný, výhodnejšie hydroxid sodný, vo forme tuhej látky.

Spomalenie doby tuhnutia/tvrdnutia sa pritom meria tak, že po pridaní všetkých zložiek sa pokračuje v miešaní až do zastavenia miešadla v dôsledku stuhnutia zmesi. Z čisto fenomenologického hľadiska je konzistencia zmesi v tomto čase, ktorý sa označuje ako doba tuhnutia a ktorý sa môže riadiť, taká, že zmes už nemôže vytekať výtokovým potrubím z výrobného reaktora - kotla, alebo tak, že nevyteká z preklopenej kadičky.

Čistiaci prostriedok podľa tohto vynálezu má napríklad takú konzistenciu, pri ktorej pri 20 °C až 40 °C nemôže vyteciť z nádoby, napríklad z preklopenej otvorenej kadičky. Vhodnú konzistenciu podľa tohto vynálezu možno napríklad vyjadriť tiež ako tuhosť, ktorá je vhodná na krájanie. Mnohé z čistiacich prostriedkov podľa tohto vynálezu možno v priebehu spracovania a skladovania tvarovať tlakom.

Výhodné prostriedky podľa tohto vynálezu sa získajú, keď sa po zamiešaní zlúčeniny, ktorá má vzorec I a/alebo II najprv pridajú odpeňovače a pomocné látky, potom tenzid a/alebo parafínový olej a/alebo polyhydroxylúčeniny a až nakoniec až do 35 % hmotnostných, výhodne 2 až 25 % hmotnostných tuhého alkalického hydroxidu, výhodne hydroxidu sodného alebo hydroxidu draselného, najvýhodnejšie hydroxidu sodného; percentuálne údaje sú vzťahované na celkové množstvo prostriedku.

Vynález ďalej zahŕňa spôsob výroby prostriedkov podľa vynálezu a použitie uvedených prostriedkov na strojové umývanie riadov.

Na dosiahnutie vyžadovanej konzistencie alebo na dosiahnutie spomaleného tuhnutia je rozhodujúci súlad obsahov zložiek podľa tohto vynálezu, poradie pridávania zložiek a na dosiahnutie špecifických znakov ich vzájomné koncentrácie.

Tak sa napríklad ukázalo, že v patente USA 3 607 764 opísané tuhé zmesi nemožno jednoducho postupným riedením vodou premeniť na čistiaci prostriedok podľa tohto vynálezu s vyžadovanými ovládateľnými reologickými vlastnosťami.

Ďalej sa zistilo, že pridanie roztoku NaOH v alkohole alebo glykole a pridanie ďalšieho tuhého NaOH neposkytlo pri skúškach homogénny čistiaci prostriedok a nedosiahlo sa ani ovládateľné tuhnutie/vytvrdzovanie.

Aby sa vo vodnom roztoku hydroxidu sodného dosiahol vyžadovaný spevňujúci účinok podľa tohto vynálezu nie sú pri voľbe látkového zloženia potrebné žiadne ďalšie prísady mimo zahusťovadla a napríklad tuhého alkalického hydroxidu, výhodne hydroxidu draselného alebo hydroxidu sodného, najmä tuhého hydroxidu sodného a prídavku parafínového oleja a/alebo tenzidov a/alebo polyhydroxylúčenín, výhodne glycerolu. Z uvedeného vyplýva, že na vyžadovanú a ovládateľnú tuhosť/pevnosť produktu postačuje prídavok látok so vzorcom (I) a/alebo (II) spolu so samotným alkalickým hydroxidom. Počas technicky vhodného časového úseku na miešanie pri vymedzených teplotách možno túto tuhosť podľa vynálezu opäť dosahovať postupnosťou pridávania a koncentráciou parafínového oleja, tenzidov, polyhydroxylúčenín, výhodne glycerolu, a tuhého NaOH, to znamená, že možno dosiahnuť ovládateľné spomalenie stuhnutia uvedeného materiálu.

Kritickým parametrom je ďalej obsah vody, ktorý je podľa tohto vynálezu medzi 10 a 35 % hmotnostnými, výhodne medzi 20 a 30 % hmotnostnými.

Nakoľko čistiaci prostriedok podľa tohto vynálezu má vysoký obsah NaOH, je hodnota pH prostriedku tiež vysoká a je vyše 13.

Čistiaci prostriedok podľa tohto vynálezu možno tiež použiť v kombinácii s inými prostriedkami bez toho, že by sa stratila výhoda nastaviteľnej tuhosti/pevnosti produktu podľa tohto vynálezu. Z tohto hľadiska účinkuje tento čistiaci prostriedok, pripravený z alkalického hydroxidu, výhodne hydroxidu draselného a hydroxidu sodného, výhodnejšie hydroxidu sodného, látky (I) a/alebo (II) a z tuhého

alkalického hydroxidu, výhodne z hydroxidu sodného ako aj z tenzidov a/alebo parafínového oleja a/alebo polyhydroxyzlúčenín, výhodne glycerolu, ako nosná fáza pre iné zložky, bežné v oblasti čistenia.

Ako tenzidy možno použiť ako aniónové tenzidy, tak aj katiónové tenzidy, amfotérne tenzidy a neiónové tenzidy. Od ich koncentrácie závisí predovšetkým doba tuhnutia po pridaní všetkých zložiek. Môžu byť prítomné tiež málo penivé tenzidy, predovšetkým neiónové tenzidy v množstve až do 10 % hmotnostných, výhodne 1 až 5 % hmotnostných a najvýhodnejšie 2 až 4 % hmotnostné. Na strojné umývanie riadu možno podobne použiť mimoriadne málo penivé zlúčeniny. Medzi také zlúčeniny sa s výhodou počítajú C<sub>12</sub>- C<sub>18</sub>- alkylpolyglykolpolypropylénglykol-étery vždy s až 8 molmi etylénoxidových a propylénoxidových jednotiek v molekule. Možno použiť tiež ďalšie neiónové tenzidy, známe ako nízkopenivé tenzidy, ako je napríklad C<sub>12</sub>- až C<sub>18</sub>- alkylpolyetylénglykolpolybutylénglykoléter vždy s až 8 etylénoxidovými- a butylénoxidovými jednotkami v molekule ako aj alkylpolyalkylénglykolový zmesný éter s uzavretými koncovými skupinami.

Na použitie zmesí podľa tohto vynálezu na pranie bielizne v pračkách sa odporúča, aby prostriedok obsahoval vyšší podiel tenzidu, spravidla do 20 % hmotnostných. Popri neiónových, katiónových a amfotérnych tenzidoch možno použiť najmä aniónové tenzidy zo skupiny alkylbenzénsulfonátov, síranov mastných alkoholov, étersíranov mastných alkoholov a iné známe aniónové tenzidy.

Podľa tohto vynálezu obsahuje prostriedok do 10 % hmotnostných parafínového oleja; výraz parafínový olej znamená uhľovodíky s dlhým reťazcom, ktoré môžu byť rozvetvené, alebo nerozvetvené. Vo výhodnom uskutočnení prostriedkov podľa tohto vynálezu sa použije 0,1 až 8 % hmotnostných, najmä 0,5 až 5 % hmotnostných parafínového oleja.

Výrazom organická polyhydroxyzlúčenina sa rozumejú najmä alkoholy s viacerými hydroxylovými skupinami, výhodne glycerol. Účinok podľa tohto vynálezu sa dosahuje ale tiež použitím iných polyhydroxyzlúčenín, ako je napríklad glukóza. Funkčné skupiny spravidla nenarúšajú účinok podľa tohto vynálezu. Možno použiť aj menej výhodné zlúčeniny, ako je napríklad kyselina glykolová, alebo tiež aldehydy alebo dialdehydy, ako je napríklad glyoxal, ktoré v silne alkalickom



prostredí prechádzajú na substituované mono- alebo polyhydroxyzlúčeniny, ako je napríklad kyselina glykolová.

Pomocná látka, ktorá tvorí súčasť čistiacich prostriedkov podľa tohto vynálezu môže byť v podstate akákoľvek látka, ktorá je podľa doterajšieho stavu techniky známa v najširšom rozsahu pre pracie a čistiace prostriedky ako vhodná pomocná látka; výhodne sa môžu použiť vo vode rozpustné pomocné látky; ešte výhodnejšie sú také vo vode rozpustné pomocné látky, ktoré môžu účinkovať spolu s bielidlami, obsahujúcimi zlúčeniny chlóru.

Ako pomocné látky možno použiť na príklad fosforečnany alkalických kovov vo forme sodných alebo draselných solí. Ako príklady možno uviesť: tetranátriumdifosfát, pentanátriumpentafosfát, takzvaný hexametafosfát sodný, ako aj príslušné draselné soli, prípadne zmes hexametafosforečnanu sodného a príslušnej draselnej soli, prípadne zmesi sodných a draselných solí.

Ďalej možno uviesť chelatačné prostriedky, ako sú napríklad nitrilotriacetát, alebo etyléndiamintetraacetát. K pomocným látkam v rozsahu tohto vynálezu patria tiež sóda (uhličitan sodný) a borax (tetraboritan disodný).

Ďalšími možnými zložkami vo vode rozpustných pomocných látok sú napríklad organické polyméry prírodného alebo syntetického pôvodu, najmä polykarboxyláty. Do úvahy prichádzajú polyakrylové kyseliny a kopolyméry anhydridu kyseliny maleínovej s kyselinou akrylovou, ako aj sodné soli uvedených polymérnych kyselín. Známe obchodné značky týchto výrobkov sú napríklad Sokalan® CP 5 a PA 30 firmy BASF, Alcosperse® 175 a 177 od firmy Alco, LMW® 45 N a SPO2 ND od firmy Norsohaas. Medzi vhodné prírodné polyméry patria napríklad oxidované škroby (napríklad DE 4 228 786) a polyaminokyseliny, ako je kyselina polyglutámová alebo kyselina polyasparágová, napríklad od firmy Cygnus, Bayer, Rohm & Haas, Rhône-Poulenc, alebo SRCHEM.

Ďalšie použiteľné pomocné látky sú v prírode sa nachádzajúce hydroxykarboxylové kyseliny, ako je napríklad mono-, di- hydroxyjantárová kyselina,  $\alpha$ -hydroxypropiónová kyselina, kyselina citrónová, kyselina glukónová a ich soli. Citráty sa použijú výhodne vo forme dihydrátu citranu trisodného.

Ako ďalšie pomocné látky možno uviesť amorfné metakremičitany alebo vrstevnaté kremičitany. Vhodnými pomocnými látkami sú tiež kryštalické metakremičitany, pretože sú vysoko stále v alkalickom prostredí; kryštalické metakremičitany sú na trhu dostupné od firmy Hoechst AG (BRD) pod obchodnými názvami Na-SKS, napríklad Na-SKS-1 ( $\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , kenyaít), Na-SKS-2 ( $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , magadiit), Na-SKS-3 ( $\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ), Na-SKS-4 ( $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , makatit), Na-SKS-5 ( $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ), Na-SKS-7 ( $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , natrosilit), Na-SKS-11 ( $\tau\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) a Na-SKS-6 ( $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ).

Výhodné sú najmä pomocné látky, ktoré sa vyberú zo skupiny, ktorá zahŕňa pentanátriumtrifosfát, trinátriumcitrát, nitriloacetát, etyléndiamíntetraacetát, prípadne ich zmesi.

Prostriedky podľa tohto vynálezu môžu tiež obsahovať bežné bielidlá, výhodne s obsahmi medzi 0,5 až 10 % hmotnostnými, výhodnejšie medzi 1,5 a 10 % hmotnostnými. Výhodné budú bielidlá zo skupiny bielidiel na báze kyslíka, ako je napríklad perboritan sodný, tiež vo forme hydrátu, alebo peruhličitan sodný, alebo zo skupiny bielidiel na báze chlóru, ako je napríklad amid kyseliny N-chlór-p-toluénsulfónovej, trichlórizokyanurová kyselina, alkalický dichlórizokyanurát, alkalický chlórnan a prostriedok uvoľňujúci alkalický chlórnan, pričom výhodné sú najmä také zloženia bielidiel, ktoré sú stále v alkalickom prostredí. Môžu to byť nielen látky stále v alkalickom prostredí, ale aj vhodným spôsobom stabilizované zložky, napríklad pomocou povlakov na ich povrchoch, alebo pomocou pasivácie povrchov.

Ďalšie možné zložky prostriedkov podľa tohto vynálezu môžu byť odpeňovače. Môžu sa použiť v koncentráciách medzi 0,1 a 5 % hmotnostnými, výhodne 0,5 až 3 % hmotnostnými, keď použitý tenzid v daných podmienkach silne pení, prípadne potláčajú penenie v umývačkách riadu, ktoré pochádza zo zvyškov potravín. Pod výrazom odpeňovače sa rozumejú pri doterajšom stave techniky známe látky, ktoré potláčajú penenie, výhodne také látky, ktoré sú na báze silikónového oleja a na báze parafínov, výhodnejšie na báze parafínov, ako sa napríklad opisujú v patentovom spise DE 3 400 008, DE 3 633 518, DE 3 000 483,

DE 4 117 032, DE 4 323 410, WO 95/04 124 a v ešte nezverejnenej prihláške nemeckého patentu Az 196 20 249. Možno však použiť aj iné odpeňovače.

Voliteľnými zložkami prostriedkov podľa tohto vynálezu sú ďalšie bežné zložky čistiacich prostriedkov, ako sú napríklad farbivá alebo parfumy, stále v alkalickom prostredí. V podstate môžu byť prítomné aj abrazívne pôsobiace látky; podľa tohto vynálezu však sú výhodné čistiace prostriedky bez abrazívne pôsobiacich látok.

Hoci sa na úpravu tuhosti/pevnosti môžu voliteľne použiť zahusťovacie prostriedky, ako sú napríklad napúčavé vrstevnaté kremičitany typu smektitov, bentonit, kaolín, mastenec alebo karboxymetylcelulóza, nie sú však na dosiahnutie vyžadovaných a ovládateľných pevnostných vlastností a konzistencie čistiaceho prostriedku podľa tohto vynálezu nevyhnutné, to znamená, že uvedené zahusťovacie prostriedky možno v zmesi vynechať.

Podobne, na tuhnutie zmesí nie je nutné použitie parafínov s vysokou teplotou tavenia alebo polyetylénglykolov s vysokou teplotou tavenia, ale ich použitie nie je vylúčené.

Podobne na dosiahnutie tuhosti podľa tohto vynálezu nie je potrebné použitie mastných kyselín s dlhým reťazcom a solí mastných kyselín s dlhým reťazcom, aké sa používajú v priemysle mydla (dĺžky reťazcov medzi  $C_{12}$  a  $C_{18}$ ). Využitie tekutých kryštálových štruktúr na stuhnutie tiež nie je nevyhnutné.

Vynález ďalej zahŕňa spevňujúci účinok zlúčenín, ktoré majú vzorec (I) a (II), v kombinácii s tuhým alkalickým hydroxidom, výhodne hydroxidom draselným alebo hydroxidom sodným, najmä hydroxidom sodným, v porovnaní s roztokmi alkalických hydroxidov, výhodne roztokmi hydroxidu draselného a hydroxidu sodného, najmä roztokom hydroxidu sodného, s nasledujúcim spomalením tuhnutia vplyvom prídavku tenzidov a/alebo parafínových olejov.

Predmetom vynálezu je taktiež použitie zlúčenín, ktoré majú vzorec (I) a/alebo (II), na prípravu vodu obsahujúcich čistiacich prostriedkoch na strojové umývanie riadov, ktoré obsahujú alkalický hydroxid, výhodne hydroxid sodný, a následne postupne pridané rôzne zložky, najmä parafínový olej a/alebo tenzidy

a/alebo polyhydroxyzlúčeniny, výhodne glycerol, v kombinácii s následne pridaným tuhým NaOH ako prostriedkom na zlepšenie tuhnutia.

Ďalej predmetom vynálezu je spôsob tuhnutia vodného 42 až 55%-ného (hmotnostne) roztoku alkalického hydroxidu, výhodne roztoku hydroxidu draselného a roztoku hydroxidu sodného, najmä roztoku hydroxidu sodného. Uvedený spôsob spočíva v tom, že sa za miešania do takého roztoku NaOH pridá zlúčenina, ktorá má vzorec (I) a/alebo zlúčenina, ktorá má vzorec (II), čím sa získa pastovitá zmes, do ktorej sa potom pridajú viaceré, alebo všetky zložky zo skupiny parafínových inhibítorov peny, pomocných látok, parafínový olej a/alebo tenzidy, a/alebo polyhydroxyzlúčeniny, výhodne glycerol, tuhý alkalický hydroxid, výhodne hydroxid draselný alebo hydroxid sodný, najmä hydroxid sodný, alebo zmes uvedených látok, aby sa dosiahlo spomalené ovládateľné a nastaviteľné tuhnutie čistiaceho materiálu. Vo všeobecnosti sa tento spôsob vykonáva pri 20 °C až 50 °C, výhodne pri 30 °C až 48 °C, najmä pri 38 °C až 42 °C. Nakoľko so zvyšovaním teploty rozpustnosť NaOH vo vode stúpa, môže byť pri vyššej teplote obsah NaOH vo vodnom roztoku tiež vyšší ako 55 % hmotnostných. Pri nižších teplotách môže byť obsah NaOH v roztoku tiež pod 42 % hmotnostnými. Ohraničenie koncentrácií na 42 až 55 % hmotnostných obmedzuje potom v podstate teplotný rozsah na 20 až 25 °C. Do čistiaceho prostriedku sa výhodne použijú tenzidy, ktoré sa vyberú zo všetkých hlavných skupín tenzidov, najmä kationových, aniónových, amfotérnych a neiónových tenzidov, v koncentráciách medzi 0,1 a 5 % hmotnostnými a najmä medzi 0,5 až 3,7 % hmotnostnými. Parafínové oleje sa použijú v koncentráciách do 10 % hmotnostných, výhodne medzi 0,1 a 8 % hmotnostnými, najmä medzi 0,5 a 5 % hmotnostnými, najvýhodnejšie medzi 0,9 a 4,1 % hmotnostnými. Polyhydroxyzlúčeniny, s výhodou glycerol, sa použijú v koncentráciách do 10 % hmotnostných, výhodne medzi 0,1 a 8 % hmotnostnými, najmä medzi 0,5 a 5 % hmotnostnými. Použitie pomerné koncentrácie parafínu a/alebo tenzidu a/alebo polyhydroxyzlúčenín, výhodne glycerolu, závisia od vyžadovanej doby tuhnutia.

Významná výhoda tohto vynálezu záleží v tom, že miešateľnosť a s tým spojené výhody je možná pri teplote miestnosti. V mnohých prípadoch, napríklad pri

zvýšenej viskozite zahusteného roztoku alkalického hydroxidu, výhodne roztoku hydroxidu draselného a roztoku hydroxidu sodného, najmä však hydroxidu sodného, môže byť pred pridaním tuhých zložiek výhodné znížiť viskozitu malým zvýšením teploty. Konzistencia podľa tohto vynálezu sa však môže v takmer všetkých prípadoch dosiahnuť pod 42 °C, výhodne medzi 38 °C a 42 °C; potom sa môžu využiť do čistiaceho prostriedku aj teplotne menej stále zložky, ako sú napríklad bielidlá s obsahom chlóru.

Skoré tuhnutie čistiaceho prostriedku v dôsledku prídavku tuhého alkalického hydroxidu nastáva až po pridaní ďalších zložiek, napríklad inhibitorov penenia, pomocných látok, parafínového oleja a/alebo tenzidov a/alebo polyhydroxylúčenín, najmä glycerolu.

Podľa vyžadovanej doby tuhnutia sa vždy môžu pridávať všetky alebo iba niektoré látky z hore uvedených skupín. Najdlhšia doba vytvrdzovania sa dosiahne vtedy, keď sa všetky hore uvedené látky pridajú v uvedenom poradí prv, než sa na stuhnutie zmesi primieša tuhý alkalický hydroxid. V jednom výhodnom uskutočnení sa po skončení pridávania zlúčenín, ktoré majú vzorec (I) a/alebo (II) zmes ešte najmenej 3 minúty domiešava pred tým, ako sa pridajú ďalšie zložky; po ich prídavku sa opäť mieša najmenej 3 minúty.

Tuhý čistiaci prostriedok podľa tohto vynálezu sa môže použiť takým spôsobom, že čistiaci prostriedok s nastavenou pevnosťou, nachádzajúci sa v jednom zväzku (s obsahom napríklad 0,5 až 10 kg prostriedku) sa v umývačke riadu postrekuje vodou; rozpustený čistiaci prostriedok sa tak dávkuje do cyklu umývania, kde sa využije jeho účinok. Na tento účel môže slúžiť vyrábané dávkovacie zariadenie napríklad firmou Henkel Hygiene GmbH pod označením Topmator® P40, alebo firmou Henkel Ecolab vyrábaný dávkovač tuhých látok V/VT-2000.

Výroba čistiaceho prostriedku sa môže vykonávať napríklad v nádrži/kotli s miešadlom pri teplote 20 až 50 °C, výhodne pri 30 až 48 °C, najmä však pri teplote 38 až 42 °C. Z výrobnotechnického hľadiska má výroba čistiaceho prostriedku postupným a následným pridávaním parafínového oleja a/alebo tenzidov výhodu v

tom, že sa tuhnutie čistiaceho prostriedku môže tak spomaľovať, že vo výrobnom zariadení nemôže dochádzať k nijakému ukladaniu tuhých podielov. Následne sa potom čistiaci prostriedok pri približne 40 °C môže plniť do spotrebiteľských obalov a ochladiť napríklad v chladiacom tuneli na približne 20 °C, aby sa dosiahla konzistencia podľa tohto vynálezu. Možné sú aj iné spôsoby plnenia a spätného uvedenia výrobku na teplotu miestnosti.

Čistiaci prostriedok podľa tohto vynálezu tuhne podľa postupu pridávania látok v závislosti od času, čo možno sledovať meraním časovej závislosti tuhnutia, ktoré bude silne ovplyvňované tiež v závislosti od obsahu tenzidov a/alebo parafínových olejov v celkovej zostave čistiaceho prostriedku.

#### Príklady uskutočnenia vynálezu

Pripravil sa čistiaci prostriedok s rôznym zložením (označeným 1 až 9), pričom rozdiely boli v poradí pridávania zložiek a v celkovom zložení. V kadičke objemu 2 dm<sup>3</sup> sa predložil 50%-ný vodný roztok hydroxidu sodného a zohrial sa na 38 až 40 °C. Za pomalého miešania sa primiešal 1,2-propylénglykol (60 otáčok za minútu) a teplota stúpla na približne 45 °C. Po 15 minútach ďalšieho miešania sa potom pridal parafínový imhibitor peny a zmes sa opäť miešala po dobu 10 minút. Potom sa teplota znížila na 38 až 40 °C a udržiavala sa na tejto hodnote. Zamiešali sa ďalšie zložky zmesi, pričom sa dodržiavalo poradie, uvedené v tabuľke. Zmes sa po pridaní vždy 10 minút miešala. Po prídavku poslednej zložky (nosič/zdroj chlóru) sa zmes miešala po dobu stanovenú odborníkom, až sa dosiahol taký stupeň stuhnutia zmesi, že miešanie pri 38 až 40 °C bolo už veľmi ťažké, alebo prevážne nie možné. Z čisto fenomenologického hľadiska mala zmes po tomto čase takú konzistenciu, že nemohla vytiecť výtokovým potrubím, umiesteným na dne miešacej nádrže, alebo nemohla vytiecť z preklopenej kadičky.

Údaje o množstvách v ďalej uvedenej tabuľke vyjadrujú percentá hmotnosti uvedených zložiek. Vzájomným porovnávaním doby tuhnutia sa hodnotil vplyv poradia pridávania jednotlivých zložiek na tuhnutie.

Všetky zmesi sú homogénne miešateľné a plniteľné do obalov. Proces tuhnutia má ale rozdielnu rýchlosť.

Rôzne zložky, respektíve ich poradie pri primiešavaní a v obmedzenej miere tiež ich koncentrácie pôsobia rôzne na meniteľnú dobu tuhnutia materiálu. V krátkosti to bude vysvetlené v ďalšom texte.

Zložka	B1	Zložka	B2	Zložka	B3
Vodný roztok hydroxidu sodného, 50 %	42,1	Vodný roztok hydroxidu sodného, 50 %	41,1	Vodný roztok hydroxidu sodného, 50 %	41,1
1,2-propylénglykol	6	1,2-propylénglykol	6	1,2-propylénglykol	6
Parafínový odpeňovač	1,5	Parafínový odpeňovač	1,5	Parafínový odpeňovač	1,5
NaOH (tuhý) ("Microprills")	20	NaOH (tuhý) ("Microprills")	20	NaOH (tuhý) ("Microprills")	20
Parafínový olej	-	Parafínový olej	1	Parafínový olej	3,6
Tenzid	2,6	Tenzid	2,6	Tenzid	-
Tripolyfosforečnan sodný	22	Tripolyfosforečnan sodný	22	Tripolyfosforečnan sodný	22
Nosič/zdroj chlóru (obaľovaný)	5,8	Nosič/zdroj chlóru (obaľovaný)	5,8	Nosič/zdroj chlóru (obaľovaný)	5,8
Približná doba miešania, max.	5 minút	Približná doba miešania, max.	5 minút	Približná doba miešania, max.	5 minút

Porovnanie pokusov B1, B2 a B3 ukazuje, že vo všetkých sa dosiahla pomerne krátka doba miešania, približne okolo 5 minút. V príklade 2 sa to ukazuje na prípade, keď sa po prídavku propylénglykolu, parafínového odpeňovača potom pridal tuhý NaOH a nakoniec parafínový olej a potom tenzid. Pri rovnakom poradí je pre dobu tuhnutia nepodstatné, či sa pridal parafínový olej (B1) alebo tenzidy (B3).

Zložka	B4	Zložka	B5	Zložka	B6
Vodný roztok hydroxidu sodného, 50 %	42,1	Vodný roztok hydroxidu sodného, 50 %	41,1	Vodný roztok hydroxidu sodného, 50 %	41,1
1,2-propylénglykol	6	1,2-propylénglykol	6	1,2-propylénglykol	6
Parafínový odpeňovač	1,5	Parafínový odpeňovač	1,5	Parafínový odpeňovač	1,5
Tripolyfosforečnan sodný	20	Tripolyfosforečnan sodný	20	Tripolyfosforečnan sodný	20
Parafínový olej	-	Parafínový olej	1	Parafínový olej	3,6
Tenzid	2,6	Tenzid	2,6	Tenzid	-
NaOH (tuhý) ("Microprills")	22	NaOH (tuhý) ("Microprills")	22	NaOH (tuhý) ("Microprills")	22
Nosič/zdroj chlóru (obaľovaný)	5,8	Nosič/zdroj chlóru (obaľovaný)	5,8	Nosič/zdroj chlóru (obaľovaný)	5,8
Približná doba miešania, max.	30 minút	Približná doba miešania, max.	90 minút	Približná doba miešania, max.	90 minút

V príklade B4 sa podobne ako aj v nasledujúcich pokusoch zmenilo poradie tak, že po prídavku inhibítora peny sa primiešali zložky pomocnej látky. Potom v príklade B5 nasledoval prídavok parafínového oleja (v príklade B4 parafínový olej nebol pridávaný), tenzidov a nakoniec tuhého NaOH a zdroja chlóru. Poradia tuhého NaOH a pomocnej látky sú tiež vymenené. Pri tomto poradí pridávania sa predĺžila doba pre stuhnutie na 30 minút bez pridania parafínového oleja, alebo až na 90 minút, ak sa parafínový olej pridal (pozri príklad B5).

V príklade B6 sa v porovnaní s príkladom B5 bližšie objasnil vplyv tenzidovej zložky zmesi tým, že sa tenzid nepridal (B6). Uvedené zloženie a uvedená postupnosť pridávania zložiek vedú k dobe tuhnutia zmesi na úrovni 90 minút.



Zložka	B7	Zložka	B8	Zložka	B9
Vodný roztok hydroxidu sodného, 50 %	44,7	Vodný roztok hydroxidu sodného, 50 %	43,7	Vodný roztok hydroxidu sodného, 50 %	41,1
1,2-propylénglykol	6	1,2-propylénglykol	6	1,2-propylénglykol	6
Parafínový odpeňovač	1,5	Parafínový odpeňovač	1,5	Parafínový odpeňovač	1,5
Tripolyfosforečnan sodný	20	Tripolyfosforečnan sodný	20	Tripolyfosforečnan sodný	20
Parafínový olej	-	Parafínový olej	1	Parafínový olej	-
Tenzid	-	Tenzid	-	Tenzid	3,6
NaOH (tuhý) ("Microprills")	22	NaOH (tuhý) ("Microprills")	22	NaOH (tuhý) ("Microprills")	22
Nosič/zdroj chlóru (obaľovaný)	5,8	Nosič/zdroj chlóru (obaľovaný)	5,8	Nosič/zdroj chlóru (obaľovaný)	5,8
Približná doba miešania, max.	5 minút	Približná doba miešania, max.	5 minút	Približná doba miešania, max.	45 minút

V pokuse B7 sa na porovnanie vynechal prídavok parafínového oleja ako aj tenzidov. Ukázalo sa, že skutočne ani zmena poradia pridávania zložiek neprinesla v tomto prípade žiadne predĺženie doby vytvrdzovania. Doba tuhnutia, podobne ako v príkladoch B1, B2 a B3 bola približne 5 minút. Tým sa pokusmi 4, 5, 6 a 7 ukázalo, že ako parafínový olej, tak aj tenzidy, pridávané v poradí na 5. a 6. mieste prispievajú k predĺženiu doby tuhnutia. V príklade B8 sa do zmesi neprimiešali tenzidy a v porovnaní s pokusom B6 sa znížil podiel parafínovej zložky na 1 % hmotnostné. Aj v tomto prípade bola doba tuhnutia iba 5 minút.

V príklade B9 sa nepridal parafínový olej a sledoval sa prípadný kompenzačný účinok zvýšením obsahu tenzidov. Doba tuhnutia sa pri obsahu tenzidov 3,6 % hmotnostných skutočne predĺžila na 45 minút v porovnaní s príkladom B4 (30 minút).

Zložka	R1 (%, hmotn.)	R2 (%, hmotn.)	R3 (%, hmotn.)	R4 (%, hmotn.)	R5 (%, hmotn.)	R6 (%, hmotn.)
Hydroxid sodný, 50%-ný vodný roztok	43	39	40	39	38,8	38,8
1,2-propylénglykol	5	6	5	6	6	6
Tripolyfosfát sodný (obaľovaný)	23	23	23	23	18,5	23
Sóda (kalcinovaná)	7	7	5	7	6	6
Parafinový olej	-	-	5	-	-	-
glycerol	-	-	-	3	-	3
glyoxal (40%-ný)	-	-	-	-	7,5	-
Tenzid/protipenivý	1	4	1	1	1,2	1,2
NaOH (tuhý, "Micropills")	21	21	21	21	22	22
približná doba miešania, max:	cca 10 minút	cca 40 minút	cca 90 minút	cca 180 minút	cca 120 minút	cca 180 minút

Zahustené miešateľné pasty podľa základného zloženia (napríklad zmesi R1, R2 a R3) sa môžu v závislosti od množstva pridaného glycerolu vzhľadom k ostatným zložkám upraviť tak, že majú predĺženú dobu tuhnutia, ako je napríklad u zmesi R4 a R6, na úroveň približne 180 minút.

Prídavok vodného roztoku glyoxalu (ktorý sa v silne zásaditom prostredí prostriedku spontánne premieňa na glykolovú kyselinu, resp. 3-hydroxypropánovú kyselinu) tiež spôsobuje spomalené tuhnutie (v príklade 5 to je na 120 minút). Jeho prídavok však vedie k významnému skokovému nárastu teploty zmesi, čo neumožňuje použitie teplotne nestálych látok v zmesi s týmto spomaľovačom tuhnutia. Polyhydroxylúčeniny typu glukózy spôsobujú pri vysokých hodnotách pH medzi iným aj hnedé sfarbenie zmesi a preto nie sú veľmi výhodné. Pri použití etylénglykolu vznikajú pri vyšších koncentráciách nehomogenity. Silne zásadité

podmienky vedú k zrazenine, čo rovnako nevyhovuje požiadavkám na homogénny predajný produkt.

Na záver možno zhrnúť, že ako poradie tak aj koncentrácia primiešaných zložiek k zmesi ovplyvňujú dobu tuhnutia. Najdlhšie doby tuhnutia sa dosiahli, keď sa ako prídavky použili tak parafínový olej ako aj tenzidy a polyhydroxyzlúčeniny, výhodne glycerol, a až po ich prídavku sa primiešal tuhý NaOH.

## PATENTOVÉ NÁROKY

1. Tuhý čistiaci prostriedok s obsahom vody, s predĺženou, ovládateľnou a meniteľnou dobou tuhnutia po pridaní všetkých zložiek, pripraviteľný zmiešaním

a) vodného roztoku alkalického hydroxidu, výhodne roztoku hydroxidu draselného a/alebo roztoku hydroxidu sodného, výhodne 42 až 55%-ného roztoku, v množstve od 21 do 70 % hmotnostných, výhodne 35 až 55 % hmotnostných, vzťahované na celkové zloženie čistiaceho prostriedku,

a na vytvorenie vyššej viskozity zmiešaním so

b) zlúčeninou vzorca (I)



v ktorom  $\text{R}^1$  znamená vodíkový atóm alebo metylovú skupinu a  $\text{R}^2$  nezávisle znamená vodíkový atóm,  $\text{C}_1$  až  $\text{C}_4$ -alkylovú skupinu, skupinu  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^3)\text{OR}^4$ , alebo skupinu  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^5)\text{OCH}_2\text{CH}(\text{R}^6)\text{OR}^7$ ,

pričom  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^5$  a  $\text{R}^6$  znamenajú vodíkové atómy alebo metylové skupiny a  $\text{R}^4$  a  $\text{R}^7$  znamenajú vodíkové atómy alebo  $\text{C}_1$ - až  $\text{C}_4$ -alkylové skupiny,

a/alebo so zlúčeninou vzorca (II)



v ktorom  $\text{R}^8$  znamená vodíkový atóm alebo metylovú skupinu a  $x$  znamená jedno z čísiel 0, 1 alebo 2,

v celkovom množstve od 0,5 do 40 % hmotnostných, výhodne 1 až 10 % hmotnostných; všetky percentuálne údaje sa vzťahujú na celkové množstvo čistiaceho prostriedku,

c) a potom sa pridajú prípadne inhibítory penenia a pomocné látky a/alebo parafínový olej a/alebo tenzidy a/alebo polyhydroxyzlúčeniny, výhodne glycerol, a/alebo alkalický hydroxid, výhodne hydroxid draselný a/alebo hydroxid sodný ako tuhá látka.

2. Tuhý čistiaci prostriedok s obsahom vody podľa nároku 1, v y z n a č u j ú - c i s a t ý m, že po zamiešaní zlíčeniny vzorca (I) a/alebo (II) sa najprv pridajú inhibítory penenia a pomocné látky, potom tenzidy a/alebo parafínový olej a/alebo polyhydroxyzlíčeniny, výhodne glycerol, a nakoniec až do 35 % hmotnostných, výhodne 2 až 25 % hmotnostných tuhého alkalického hydroxidu, vzťahované na celkové množstvo prostriedku.

3. Tuhý čistiaci prostriedok s obsahom vody podľa nároku 1 alebo 2, v y - z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa tenzidy pridajú v množstvách od 1 do 5 % hmotnostných, výhodne medzi 2 a 4 % hmotnostnými, vzťahované na celkové množstvo prostriedku.

4. Tuhý čistiaci prostriedok s obsahom vody podľa nároku 1, 2 alebo 3, v y - z n a č u j ú c i s a t ý m, že tenzidy môžu pochádzať zo skupiny aniónových, katiónových, amfotérnych alebo neiónových tenzidov.

5. Tuhý čistiaci prostriedok s obsahom vody podľa niektorého z nárokov 1 až 4, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa parafínový olej pridá v množstve medzi 0,5 a 3 % hmotnostnými, vzťahované na celkové množstvo prostriedku.

6. Tuhý čistiaci prostriedok s obsahom vody podľa niektorého z nárokov 1 až 5, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa pridajú polyhydroxyzlíčeniny, výhodne glycerol, v množstvách do 10 % hmotnostných, výhodne medzi 0,1 a 8 % hmotnostnými, vzťahované na celkové množstvo prostriedku.

7. Tuhý čistiaci prostriedok s obsahom vody podľa niektorého z nárokov 1 až 6, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že po pridaní látok vzorca (I) a/alebo (II) sa pridajú parafínové inhibítory penenia, potom sa pridá pomocná látka alebo viac zložiek pomocnej látky, potom parafínový olej, potom jeden alebo viac tenzidov, potom tuhý NaOH a nakoniec bielidlo.

8. Tuhý čistiaci prostriedok s obsahom vody podľa niektorého z nárokov 1 až 7, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa pomocná látka pridá v množstve až do 50 % hmotnostných, výhodne v množstve 15 až 40 % hmotnostných, vzťahované na celkové množstvo prostriedku.

9. Tuhý čistiaci prostriedok s obsahom vody podľa nároku 8, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa pomocná látka vyberie zo skupiny, ktorá zahŕňa pentanátriumtrifosfát, trinátriumcitrát, nitriloacetát, etyléndiaminotetraacetát, sódu, alkalický kremičitan, prípadne ich zmesi.

10. Tuhý čistiaci prostriedok s obsahom vody podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že ako zlúčeninu vzorca (I) prostriedok obsahuje etylénglykol, 1,2-propylénglykol, butylglykol a/alebo butyldiglykol, a ako zlúčeninu vzorca (II) prostriedok obsahuje etanolamín, dietanolamín a/alebo trietanolamín.

11. Spôsob výroby tuhých čistiacich prostriedkov s obsahom vody podľa nárokov 1 až 10, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že za miešania sa do vodného roztoku NaOH pridá zlúčenina vzorca (I) a/alebo zlúčenina vzorca (II), ako aj 0,1 až 35 % hmotnostných hydroxidu sodného ako tuhej látky, a parafín a/alebo tenzidy.

12. Spôsob podľa nároku 11, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že po pridaní zlúčeniny vzorca (I) a/alebo (II) sa zmes mieša najmenej 3 minúty, výhodne 10 až 20 minút.

13. Spôsob podľa nároku 11 alebo 12, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že po pridaní každej ďalšej látky sa zmes mieša najmenej 3 minúty, výhodne 8 až 15 minút.

14. Použitie tuhého čistiaceho prostriedku s obsahom vody podľa niektorého z nárokov 1 až 9 na čistenie povrchov.