

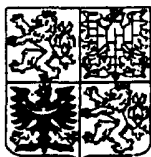
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

281 716

ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **533-93**

(22) Přihlášeno: 25. 09. 91

(30) Právo přednosti:
28. 09. 90 GB 90/9021217

(40) Zveřejněno: 19. 10. 94

(47) Uděleno: 04. 11. 96

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 11. 12. 96

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl. ⁶:

C 11 D 17/00

C 11 D 1/65

C 11 D 1/52

C 11 D 3/32

(73) Majitel patentu:

The Procter and Gamble Company,
Cincinnati, OH, US;

(72) Původce vynálezu:

Dyet Julie Anne, Newcastle Upon Tyne, GB;
Foley Peter Robert, Newcastle Upon Tyne,
GB;

(54) Název vynálezu:

Kapalný nebo gelový čisticí prostředek

ně mastnou špínu a je proto vhodný pro mytí
nádobí a pevných povrchů.

(57) Anotace:

Kapalný nebo gelový čisticí prostředek prostý builde-
rů ve formě fyzikálně stálého vodného roztoku, obsa-
hující hmotnostně 15 až 65 %, vztaženo na prostře-
dek jako celek jádrové povrchové aktivní směsi obsa-
hující hmotnostně

a) 40 až 70 % směsí alespoň jedné ve vodě rozpustné
solí antiontového povrchové aktivního činidla ze sou-
boru zahrnujícího C₁₀₋₁₆ alkylethoxysulfáty obsahu-
jící středně až 8 mol ethylenoxidových jednotek na mol
alkylethoxysulfátu, C₁₀₋₁₈alkylglyceryl ethersulfonáty,
C₁₀₋₁₆parafinsulfonáty, C₉₋₁₇acyl-N-C₁₋₄alkylglu-
kamínsulfáty a jejich směsí,

b) 60 až 30 % směsí alespoň jedné sloučeniny obecné-
ho vzorce



Z

kde znamená

Z polyhydroxyuhlovodíkový podíl s lineárním uhlovo-
díkovým řetězcem s alespoň třemi hydroxyuhlovo-
díkovými řetězci s alespoň třemi hydroxylovými
skupinami spojenými přímo s řetězcem, odvozený
od glukozy a od jejich směsí s maltózou, přičemž
hmotnostní obsah maltózy je nejvýše 33 %, vztaženo
na směs,

R podíl volený ze souboru zahrnujícího nasycenou
nebo nenasycenou C₈₋₁₆alkylovou skupinu nebo je-
jích směs a

R₁ C₁₋₄alkyl nebo hydroxyC₂₋₄alkyl, odstraňuje účin-

CZ 281 716 B6

Kapalný nebo gelový čisticí prostředek

Oblast techniky

Vynález se týká obecně vodných kapalných nebo gelových čisticích prostředků a především kapalných čisticích prostředků, určených k odstraňování špíny mastného charakteru z tvrdých povrchů, jako jsou talíře, mísy a jiné předměty, používané při přípravě jídla a při konzumaci jídel.

Dosavadní stav techniky

Kapalné čisticí prostředky, určené pro mytí nádobí, mají zpravidla formu vodných roztoků, obsahujících směs jednoho nebo několika sulfátových a sulfonátových aniontových čisticích činidel, tvořících "jádro" povrchově aktivních činidel spolu s činidly podporujícími nebo stabilizujícími pění. Činidla pro stabilizaci pění mohou mít nejrůznější formu, zpravidla jde však o amidové deriváty, aminoxid, ethoxylovaný alifatický alkohol, obojetná povrchově aktivní činidla, například betain nebo o směs několika takových činidel. Používaná množství takových typů materiálů jsou zpravidla hmotnostně 2 až 8 %, zvláště 3 až 5 %, vztaženo na hmotnost čisticího prostředku jako celku.

Jedním typem amidových derivátů, které jsou vhodné pro podporu a pro stabilizaci pěny jsou N-alkanoyl-N-alkyl-glukaminy. Tyto sloučeniny jsou odvozeny od glukózy a mohou se připravovat reakcí nižšího alkylaminu s glukózou za vytvoření glukaminu a pak reakcí tohoto glukaminu s methylesterem mastné kyseliny s požadovanou délkou řetězce za získání N-alkanoyl-N-alkylglukaminu.

Sloučeniny tohoto typu jsou známy například z amerického patentového spisu číslo US-A-2 703798, ze světového patentového spisu WO83/04412 a z britského patentového spisu číslo GB-A-809060. Tento britský patentový spis popisuje čisticí prostředky, obsahující alespoň jednu ve vodě rozpustnou sůl organického sirného reakčního produktu majícího ve své molekulové struktuře skupinu kyseliny sírové nebo kyseliny sulfonové a derivát amidu shora uvedeného typu ve hmotnostním množství 5 až 60 %, vztaženo na organický sírový reakční produkt, rozpustný ve vodě. Uvádí se, že deriváty amidu zlepšují charakteristiky pění čisticích prostředků při teplotách pod 37 °C, přičemž obzvláště v zemích Latinské Ameriky se myje nádobí při teplotách lázně tak nízkých, jako třeba 16 °C. Jakkoliv se v tomto patentovém spise uvádí, že se povrchově aktivní směsi může používat samotné, podle výhodných a příklady doložených provedení jde o granulované prostředky se včleněnými fosfátovými buildery (výrazu "builder" se zde používá pro složky čisticích prostředků) a natriumsulfátovými plnidly.

Podle evropské zveřejněné přihlášky vynálezu číslo 285768 se používá některých sloučenin jako podle vynálezu. Používá se amidů mastných kyselin jakožto zahušťovadel avšak v mnohem menším množství než podle vynálezu a nic se neuvádí o tom, že by byly obzvláště výhodné jako detergentní činidla. Definováním množství těchto sloučenin je doložen jasný rozdíl ve srovnání se známým stavem techniky. V evropské zveřejněné přihlášce vynálezu číslo

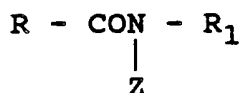
285768 se doporučují polyhydroxyalkylamidy mastné kyseliny jakožto zahušťovadla pro kosmetické nebo detergentní prostředky, které jsou na bázi sekundárních parafinsulfonátů a zvláště pro šamponové gely nebo pro gely na holení. Uvádí se, že jsou mnohem účinnější než diethanolamidy mastných kyselin a alkoxylované mastné kyseliny pro tento účel. Nic se však neuvádí o tom, že by mohla zajišťovat lepší čisticí účinek směs polyhydroxyamidu mastné kyseliny s aniontovým sulfátovým nebo sulfonátovým povrchově aktivním činidlem jako podle vynálezu. Příklad 1 dokládá význam použití směsi polyhydroxyamidu mastné kyseliny (alkylglukaminu) s jedním z definovaných aniontových povrchově aktivních činidel. Přednosti definovaného oboru jsou jasně doloženy v 5. a 6. sloupci tabulky podle příkladu 1 a výsledky dosaženými podle příkladu 2 s prostředky B, C, D a E. Nic z dosavadního stavu techniky nenaznačuje, že by bylo možno takové výsledky očekávat. Příklady podle evropské zveřejněné přihlášky vynálezu číslo 285768 dokládají použití pouze malého množství polyhydroxyamidu mastných kyselin (například příklad 1, kde se jich používá hmotnostně 3 až 5 %).

Nyní se s překvapením zjistilo, že kapalně nebo gelovité čisticí prostředky, prosté builderů, obsahující jako jádrová povrchově aktivní činidla směsi určitých N-alkanoyl-N-alkylglukaminů se sulfatovanými nebo sulfonovanými povrchově aktivními činidly se vyznačují výrazným zlepšením při odstraňování mastné špíny z tvrdých povrchů za současného zvýšeného pění a za současného mírného působení na pokožku v porovnání se známými prostředky k takovým účelům. Jakkoliv směsi aniontových sulfátových nebo sulfonátových povrchově aktivních činidel a N-alkanoyl-N-alkylglukaminů byly navrženy ke zlepšení pění produktů s buildersy pro nízké teploty mycí lázně, účinnost se zřetelem na odstraňování mastné špíny a mírné působení na pokožku, jako v případě prostředku podle vynálezu, nebyly dosud známy.

Podstata vynálezu

Kapalný nebo gelový čisticí prostředek prostý builderů ve formě fyzikálně stálého vodného roztoku spočívá podle vynálezu v tom, že obsahuje hmotnostně 15 až 65 %, vztaženo na prostředek jako celek, jádrové povrchově aktivní směsi obsahující hmotnostně

- a) 40 až 70 % směsi alespoň jedné ve vodě rozpustné soli aniontového povrchově aktivního činidla ze souboru zahrnujícího alkylethoxysulfáty s 10 až 16 atomy uhlíku v alkylovém podílu, obsahující středně až 8 mol ethylenoxidových jednotek na mol alkylethoxysulfátu, alkylglycerylethersulfonáty s 10 až 18 atomy uhlíku v alkylovém podílu, parafinsulfonáty s 10 až 16 atomy uhlíku, acyl-N-alkylglukaminsulfáty s 9 až 17 atomy uhlíku v acylovém podílu a s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylovém podílu a jejich směsi,
- b) 60 až 30 % směsi alespoň jedné sloučeniny obecného vzorce



kde znamená

- Z polyhydroxyuhlovodíkový podíl s lineárním uhlovodíkovým řetězcem s alespoň třemi hydroxyuhlovodíkovými řetězci s alespoň třemi hydroxylovými skupinami spojenými přímo s řetězcem, odvozený od glukózy a od jejích směsí s maltózou, přičemž hmotnostní obsah maltózy je nejvýše 33 %, vztaženo na směs,
- R podíl volený ze souboru zahrnujícího nasycenou nebo nenasyčenou alkylovou skupinu s 8 až 16 atomy uhlíku nebo jejich směs a
- R₁ alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo hydroxyalkylovou skupinu s 2 až 4 atomy uhlíku,

přičemž hmotnostně 0,12% vodný roztok povrchově aktivní směsi tohoto složení má ve vodě o Clarkově minerální tvrdosti 2 ° (poměr vápníku k hořčíku 3 :1) a o teplotě 48 °C

- i) pokles mezifázového napětí (IFT) menší než přibližně 0,2 Pa cm za použití trioleinové špíny o čistotě 99,7 %,
- ii) hodnotu odstraňování mastné špíny při polypropylenové kalíškové zkoušce (PPC) alespoň přibližně 1,4 násobnou se zřetel na hodnotu, získanou při téže zkoušce za stejných podmínek za použití 0,12% roztoku samotné alespoň jedné aniontové povrchově aktivní složky.

Výrazem "fyzikálně stálý" se zde vždy míní zachování jednofázového stavu bez vysrážení po třech měsících skladování při teplotě 21 °C. Pokud prostředek obsahuje přísadu k dosažení zkalení, nemá docházet k žádnému nebo jen k minimální usazování této přísady, způsobující opacitu. Kromě toho pro účely IFT & PPC zkoušebních měření podle vynálezu je kationt nebo mají být kationty ve vodě rozpustných aniontových sulfátových nebo sulfonátových povrchově aktivních činidel takové, aby odpovídaly kationtu nebo kationtům čisticího prostředku a pokud jsou obsaženy směsí kationtů ve hmotnostních podílech, odpovídajících obsah u každého kationtu obsaženého ve směsi.

Výhodné prostředky podle vynálezu používají jakožto složky (b) sloučenin, ve kterých jsou polyhydroxyuhlovodíkové podíly odvozeny od glukózy nebo od jejích směsí s maltózou, přičemž taková směs obsahuje méně než hmotnostně 25 % maltózy. Obchodně dostupná technická glukóza obsahuje maltózu jakožto nečistotu ve hmotnostním množství až 5 %. Pro účely vynálezu se glukaminy míní materiály obsahující hmotnostně až 5 % složek odvozených od maltózy.

Vhodná aniontová sulfátová nebo sulfonátová povrchově aktivní činidla zahrnují alkylethoxysulfáty s 10 až 16 atomy uhlíku v alkylovém podílu, obsahující středně až 6 mol ethylenoxidu na mol alkylethoxysulfátu, parafinsulfonáty s 10 až 18 atomy uhlíku a N-acyl-N-alkylglukaminsulfáty s 9 až 17 atomy uhlíku v acylovém podílu a s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylovém podílu.

Výhodné čisticí prostředky podle vynálezu obsahují aniontový povrchově aktivní systém obsahující hmotnostně 9 až 18 %, vztaže-

no na prostředek jako celek, primárního alkylethoxysulfátu s 12 až 14 atomy uhlíku v alkylovém podílu a se středně 0,4 až 4,0 ethylenoxidovými skupinami na mol alkylethoxysulfátu s 12 až 14 atomy uhlíku v alkylovém podílu, s výhodou s 0,3 až 3,0 ethoxy-skupinami, spolu s hmotnostně 9 až 15 %, vztaženo na čisticí prostředek jako celek, N-kokoacyl-N-methylglukaminu.

Ve výhodných čisticích prostředcích podle vynálezu je hmotnostní poměr aniontového povrchově aktivního činidla ke glukaminu 2 : 1 až 1 : 1. Obzvláště výhodné čisticí prostředky podle vynálezu obsahují hmotnostně 10 až 18 % alkylethoxysulfátu s 12 až 14 atomy uhlíku v alkylovém podílu a hmotnostně 7 až 15 % glukaminového povrchově aktivního činidla. Alkylethoxysulfáty samotné obsahují směs materiálu obsahujícího středně přibližně 0,8 mol ethylenoxidu na mol a materiál obsahující středně přibližně 3,0 mol ethylenoxidu na mol za hmotnostního poměru 2 : 1 až 5 : 1, s výhodou přibližně 4 : 1.

Výhodné čisticí prostředky podle vynálezu také obsahují hmotnostně 1 až 8 %, s výhodou 2 až 7 % činidla zesilujícího pění ze souboru zahrnujícího alkylmonoalkanolamidy a alkyl-di-alkanolamidy vždy s 10 až 16 atomy uhlíku v alkylovém podílu a vždy se 2 až 3 atomy uhlíku v alkanolovém podílu, alkylbetainy nebo alkylamidobetainy vždy s 12 až 14 atomy uhlíku v alkylovém podílu, alkylsulfobetainy s 12 až 14 atomy uhlíku v alkylovém podílu, alkylalkylaminoxidy s 10 až 16 atomy uhlíku v prvním alkylovém podílu a s 1 až 4 atomy uhlíku ve druhém alkylovém podílu nebo alkylhydroxyalkylaminoxidy s 10 až 16 atomy uhlíku v alkylovém podílu a se 2 až 4 atomy uhlíku v hydroxyalkylovém podílu, primární alkoholethoxyláty s 9 až 12 atomy uhlíku v alkoholovém podílu a se středně 7 až 12 ethylenoxidovými skupinami na mol alkoholu a jejich směsi.

Výhodná činidla, podporující pění, obsahují směsi alkylbetainu s 12 až 14 atomy uhlíku v alkylovém podílu, ve hmotnostním množství 1 až 5 %, s výhodou 1,5 až 3 %, vztaženo na hmotnost čisticího prostředku jako celku, spolu s primárním alkoholethoxylátem s 9 až 12 atomy uhlíku v alkoholovém podílu (s výhodou s 10 atomy uhlíku a s 8 ethoxyskupinami) ve hmotnostním množství 6 až 8 %, vztaženo na čisticí prostředek jako celek.

Jinou výhodnou složkou takových čisticích prostředků jsou hořčnaté ionty ve hmotnostním množství až 1,5 % a zvláště 0,5 až 1,0 %, vztaženo na čisticí prostředek jako celek. Obzvláště výhodné čisticí prostředky obsahují také vápník přidavne k hořčikovým iontům ve hmotnostním množství 0,3 až 0,5 %.

Čisticí prostředky podle vynálezu tedy obsahují směs jádrových povrchově aktivních činidel ve hmotnostním množství 15 až 65 %, vztaženo na čisticí prostředek jako celek, s výhodou 20 až 50 % a především 22 až 40 %. Tato směs obsahuje hmotnostně 5 až 95 %, vztaženo na hmotnost této směsi, alespoň jedné ve vodě rozpustné soli aniontového sulfátového nebo sulfonátového povrchově aktivního činidla spolu s hmotnostně 95 až 5 % směsi N-acyl-N-alkylglukaminového neiontového povrchově aktivního činidla s 8 až 16 atomy uhlíku v acylovém podílu a s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylovém podílu. S výhodou směs obsahuje hmotnostně 20 až 80 % aniontového povrchově aktivního činidla a 80 až 20 % al-

kylglukaminu a především 40 až 70 % aniontového povrchově aktivního činidla a 60 až 30 % alkyglukaminu.

Aniontovým povrchově aktivním činidlem může být v podstatě jakákoliv organická sulfátová nebo sulfonátová povrchově aktivní sůl, zpravidla se však aniontové povrchově aktivní činidlo volí ze souboru zahrnujícího alkybenzensulfonáty s 11 až 15 atomy uhlíku v alkylovém podílu, alkylsulfáty s 10 až 16 atomy uhlíku v alkylovém podílu a jejich ethoxyanalogy obsahující až 6 mol ethylenoxidu na mol alkylethoxysulfátu, parafinsulfonáty s 13 až 18 atomy uhlíku, olefinsulfonáty s 10 až 16 atomy uhlíku, alkylglycerylersulfonáty s 10 až 20 atomy uhlíku v alkylovém podílu, acyl-N-alkylglukaminsulfáty s 9 až 17 atomy uhlíku v acylovém podílu a s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylovém podílu, acylhydroxyalkylglukaminsulfáty s 9 až 17 atomy uhlíku v acylovém podílu a s 2 až 4 atomy uhlíku v hydroxyalkylovém podílu a jejich jakékoliv směsi. Zvláště výhodná aniontová povrchově aktivní činidla se volí ze souboru zahrnujícího alkylethoxysulfáty, alkylglycerylersulfonáty a parafinsulfonáty.

Alkybenzensulfonáty, vhodné pro čisticí prostředky podle vynálezu, mají s výhodou alkylovou skupinu v podstatě lineární, obsahující 10 až 16 atomů uhlíku, s výhodou 11 až 13 atomů uhlíku, přičemž nejvýhodněji je střední délka uhlíkového řetězce 11,8. Rozdělení fenylového izomeru, to je místo vázání alkylového řetězce na benzenovém jádru, nemá rozhodujícího významu, avšak alkybenzeny s vysokým obsahem 2-fenylového izomeru jsou výhodné.

Vhodnými alkylsulfáty jsou primární alkylsulfáty, jejichž alkylový podíl obsahuje 10 až 16 atomů uhlíku, s výhodou středně 12 až 14 atomů uhlíku, s výhodou v lineárním řetězci. Alkoholy s 10 až 16 atomy uhlíku, odvozené od přírodních tuků, nebo z Zieglerovy olefinové syntézy nebo z OXO syntézy jsou vhodnými zdroji takových alkylových skupin. Jakožto příklady synteticky odvozených materiálů se uvádějí Dobanol 23 (RTM = obchodní registrovaná značka) společnosti Shell Chemicals (UK) Ltd., Ethyl 24 společnosti Ethyl Corporation, směs alkoholů s 13 až 15 atomy uhlíku v poměru 67 % C₁₃, 33 % C₁₅, prodávaná pod obchodním názvem Lutensol společnosti BASF GmbH a Synperonic (RTM) společnosti ICI Ltd. a Lial 125 společnosti Liquichimica Italiana. Jakožto příklady přírodně se vyskytujících materiálů, od kterých se takové alkoholy mohou odvodit, se uvádějí olej kokosových ořechů a palmojádrový olej a odpovídající mastné kyseliny.

Alkylethoxylátová povrchově aktivní činidla zahrnují primární alkylethoxysulfát, odvozený od kondenzačního produktu alkoholu s 10 až 16 atomy uhlíku se středně až 6 ethylenoxidovými skupinami. Alkohol s 10 až 16 atomy uhlíku samotný se může získat z jakéhokoliv zdroje shora uvedeného pro alkylsulfátovou složku. Výhodnými jsou alkylethersulfáty s 12 až 13 atomy uhlíku v alkylovém podílu.

Běžný zásaditě katalyzovaný ethoxylační proces vede ke střednímu stupni ethoxylace 6 za rozdělení jednotlivých ethoxylátů 1 až 15 ethoxyskupin na mol alkoholu, takže se žádaná střední hodnota může získat nejrozumnějším způsobem. Mohou se připravovat směsi s různými stupni ethoxylace a/nebo s různými rozděleními

ethoxylátu v souvislosti se specifickými ethoxylačními postupy a při následném zpracování destilací. Například se zjistilo, že rovnocenné pění a charakteristiky odstraňování mastné špíny pro danou směs alkylsulfátu a alkyltriethoxyethersulfátu se může získat snížením obsahu alkylsulfátu a použitím alkylethersulfátu se středně přibližně dvěma ethoxyskupinami na mol alkoholu. Ve výhodném čisticím prostředku podle vynálezu se používá směs alkyl-ethoxysulfátů, materiál mající střední stupeň ethoxylace 0,4 až 1,0, s výhodou přibližně 0,8 kombinovaný s materiálem majícím střední stupeň ethoxylace 2,0 až 4,0, s výhodou přibližně 3,0.

Sekundární alkansulfonáty, vhodné pro čisticí prostředky podle vynálezu, mají 13 až 18 atomů uhlíku v molekule, zvláště 13 až 15 atomů uhlíku v molekule. Tyto sulfonáty se s výhodou připravují podrobováním parafinového řezu odpovídající délky řetězce, jak shora uvedeno, působení oxidu siřičitého a kyslíku o sobě známým sulfoxidačním procesem. Reakčním produktem je sekundární sulfonová kyselina, která se potom neutralizuje vhodnou zásadou za získání ve vodě rozpustného sekundárního alkylsulfonátu. Podobně se sekundární alkylsulfonáty mohou získat jinými způsoby, například sulfochloračním způsobem, při kterém se chlor a oxid siřičitý nechávají reagovat s parafiny v přítomnosti aktivního světla, přičemž se získané sulfonylchloridy hydrolyzují a neutralizují se za vzniku sekundárních alkylsulfonátů. Ať se již použije jakéhokoliv způsobu, je zpravidla žádoucí připravovat sulfonát jako monosulfonát, prostý nezreagovaných výchozích uhlovodíků nebo majícího toliko jejich omezený obsah a nepatrné množství anorganických solí jakožto vedlejší produkt nebo prosté anorganické soli. Podobně podíl disulfonátu nebo výše sulfonovaného materiálu se minimalizuje, může ho však být nějaké množství obsaženo. Monosulfonát má být na konci sulfonován nebo sulfonátová skupina se může vázat na uhlík 2 nebo na jiném uhlíku lineárního řetězce. Podobně jakýkoliv doprovodný disulfonát, zpravidla produkován při použití nadbytku sulfonačního činidla, může mít sulfonátové skupiny rozděleny na různých atomech uhlíku parafinové báze a směsi monosulfonátů a disulfonátů mohou být obsaženy.

Směsi monoalkansulfonátů, přičemž alkany mají 14 až 15 atomů uhlíku jsou zvláště výhodnými, přičemž sulfonáty jsou obsaženy ve hmotnostním poměru parafinů s 14 až 15 atomy uhlíku v oboru 1 : 3 až 3 : 1.

Olefinsulfonáty, užitečné pro čisticí prostředky podle vynálezu, jsou směsi alken-1-sulfonátů, alkenhydroxysulfonátů, alken-disulfonátů a hydroxydisulfonátů a jsou popsány v americkém patentovém spise číslo US-A-3 332880 (P. F. Pflaumer & A. Kessler, uděleno 25. 7. 1967).

Vhodné alkylglycerylethersulfonáty jsou odvozeny od etherů kokosového oleje a loje.

Jakožto jiná sulfátová povrchově aktivní činidla se uvádějí N-acyl-N-alkylglukaminsulfáty s 9 až 17 atomy uhlíku v acylovém podílu a s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylovém podílu, s výhodou s 9 až 17 atomy uhlíku v acylovém podílu, odvozené od kokosového nebo palmojádrového oleje. Tyto materiály se mohou připravit způsobem podle amerického patentového spisu číslo US-A-2 717894.

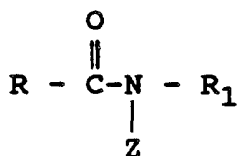
Protiiontem pro aniontovou povrchově aktivní složku může být jakýkoliv kationt ze souboru zahrnujícího kationt sodíku, draslíku, hořčíku, amonia nebo alkanolamonia a jejich směs. Pro kapalně čisticí prostředky podle vynálezu je výhodným protiiontem sodík, ještě výhodnější je však draslík v případech, kdy je důležité, aby byly prostředky podle vynálezu dokonale čiré a měly vysokou odolnost k vytváření sraženiny.

V gelovitých čisticích prostředcích podle vynálezu je sodík výhodnější než draslík nebo amonium pro vytváření gelu. Výhodné kapalně čisticí prostředky podle vynálezu mají teplotu bodu zákalu nižší než 8 °C, s výhodou nižší než 5 °C a jsou alespoň částečně neutralizovány amoniiovými ionty. (Teplotou bodu zákalu se miní teplota, při které se anorganické soli vysráží ve formě krystalů v kapalině.)

Pokud jsou obsaženy vápenaté a/nebo hořečnaté ionty, mohou se zavádět buď ve formě oxidu, nebo hydroxidu k neutralizaci povrchově aktivní kyseliny nebo se mohou přidávat do prostředku ve formě soli rozpustné ve vodě. Přidání značného množství takových solí do prostředků na mytí nádobí podle vynálezu však zvyšuje teplotu, při které se vytvářejí krystaly anorganických solí v čisticím prostředku po ochlazení a přidávané množství takových solí se proto má minimalizovat.

Ve výhodných čisticích prostředcích podle vynálezu se mohou přidávat směsi vápenatých a hořečnatých iontů k dosažení hmotnostně až 1 % vápenatých iontů, vztaženo na čisticí prostředek jako celek zvláště 0,3 až 0,5 % vápenatých iontů a až hmotnostně 1,5 % hořečnatých iontů, zvláště 0,5 až 1,0 % hořečnatých iontů. Výhodné směsi jsou bohaté hořčíkem a výhodnější hmotnostní poměr vápenatých a hořečnatých iontů je 1 : 1 až 1 : 4. Čisticí prostředky, se včleněnými hořečnatými a vápenatými ionty jsou zvláště vhodné pro podmínky velmi nízké tvrdosti vody (méně než odpovídá obsahu 28,5 mg ekvivalentu uhličitanu vápenatého na litr) a také pro koncentrace produktu větší než hmotnostně 0,5 %.

Druhou jádrovou povrchově aktivní složkou kapalných čisticích prostředků, prostých builderů, je sloučenina obecného vzorce



kde znamená

Z polyhydroxyuhlovodíkový podíl s lineárním uhlovodíkovým řetězcem s alespoň třemi hydroxylovými skupinami, vázanými přímo na řetězec, přičemž je tento podíl odvozený od glukózy a od jejích směsí s maltózou, přičemž hmotnostní obsah maltózy je nejvýše přibližně 33 %, vztaženo na směs,

R podíl volený ze souboru zahrnujícího nasycené a nenasycené alkylové skupiny s 8 až 16 atomy uhlíku a jejich směsí a

R₁ podíl volený ze souboru zahrnujícího alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a hydroxyalkylovou skupinu s 2 až 4 atomy uhlíku.

Skupina symbolu R může být odvozena od jakéhokoliv zdroje uhlovodíkových skupin shora uvedeného v souvislosti s aniontovým povrchově aktivním činidlem, s výhodou je však přírodního původu. Skupina symbolu R má s výhodou střední délku řetězce 12 až 14 atomů uhlíku a je odvozena od oleje kokosových ořechů nebo od palmojádrového oleje. S výhodou znamená symbol R_1 methylovou skupinu.

Příprava glukaminových sloučenin je v oboru známa a není součástí tohoto vynálezu. Jak shora uvedeno reprezentativní způsob přípravy N-alkanoyl-N-alkylglukaminů, který má dva hlavní stupně, je popsán v americkém patentovém spise číslo US-A-2 703798. První stupeň zahrnuje reakci glukózy a primárního alkylaminu v přítomnosti vodíku a hydrogenačního katalyzátoru za zvýšené teploty a za zvýšeného tlaku za vzniku glukaminu. Tento glukamin se potom nechává reagovat s esterem při zvýšené teplotě za vzniku N-alkanoyl-N-alkylglukaminu. Jako výhodné se jeví přidávat nízké množství methoxidu sodného jakožto katalyzátoru v tomto druhém stupni.

Výhodnou koncentrací N-alkanoyl-A-alkylglukaminu v kapalných nebo v gelovitých čisticích prostředcích podle vynálezu je hmotnostně 8 až 25 %, zvláště 9 až 18 % a především 10 až 15 %.

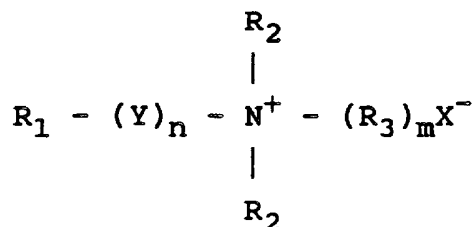
Fyzikálně stálé čisticí prostředky podle vynálezu se mohou formulovat s vápenatými ionty v nepřítomnosti hořečnatých iontů, vyžadují však použití N-alkanoyl-N-alkylglukaminů vysoké čistoty, ve kterých je koncentrace nezreagovaných výchozích látek, nečistot a vedlejších produktů, zvláště mastných kyselin, minimalizována.

Vyvážení kapalných čisticích prostředků podle vynálezu je možné vodou nebo v případě gelovitých prostředků gelovacím činidlem a vodou. Avšak výhodné čisticí prostředky podle vynálezu mohou obsahovat také další funkční složky a hmotnostní obsah směsi aniontového povrchově aktivního činidla nebo aniontových povrchově aktivních činidel a glukaminových složek je 20 až 40 %, zvláště 22 až 30 %.

Vysoce žádoucí složkou je jeden nebo několik modifikátorů nebo promotorů pěnění, zpravidla obsažených ve hmotnostním množství 1 až 8 %, vztaženo na hmotnost čisticího prostředku jako celku.

Některé z těchto látek mají také přidavný funkční význam, jako například suspenzační činidla pro špinu. Jedním z takových činidel podporujících pěnění je alkylmonoalkanolamid nebo alkyl-dialkanolamid vždy s 10 až 16 atomy uhlíku v alkylovém podílu a s 2 až 3 atomy uhlíku v alkanolovém podílu. Jakožto příklady se uvádějí kokosový alkylmonoethanolamid, kokosový alkyl-diethanolamid a palmojádrový a kokosový alkylmonoisopropanolamid a alkyl-diisopropanolamid. Palmojádrový nebo kokosový alkylový zbytek může být buď "plným řezem" včetně frakcí s 10 a se 16 atomy uhlíku, nebo to může být tak zvaný "úzký řez" s frakcí s 12 až 14 atomy uhlíku. Syntetické zdroje alkylových skupin s 10 až 16 atomy uhlíku se mohou také použít.

Jinými užitečnými činidly podporujícími pěnění jsou obojetná povrchově aktivní činidla obecného vzorce



kde znamená

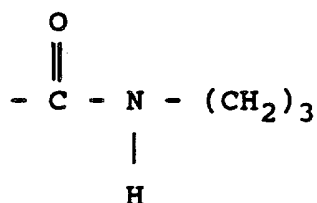
R₁ alkylovou skupinu s 10 až 16 atomy uhlíku,

R₂ alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku,

R₃ skupinu vzorce
 $-(CH_2)_3$ nebo $-(CH_2-CH-CH_2)$



Y skupinu vzorce



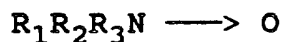
m & n nulu nebo 1 a

 x^- skupinu CH_2COO^- nebo SO_3

za podmínky, že v případě, kdy X^- znamená skupinu CH_2COO^- , znamená m nulu a když X^- znamená SO_3 , znamená n nulu a m znamená 1.

Především znamená R_1 skupinu se střední délkou uhlíkového řetězce 12 až 16 atomů uhlíku, která může být odvozena ze syntetických zdrojů, přičemž potom může mít řetězec určité rozvětvení nebo z přírodních tuků a olejů, přičemž potom je řetězec lineární a může zahrnovat menší množství podílů s 8 až 10 atomy uhlíku a se 14 až 18 atomy uhlíku. Syntetické zdroje pro skupinu R_1 mohou být stejné, jak uvedeno shora pro alkylovou skupinu aniontové povrchově aktivní složky.

Další třídou činidel podporujících pěnění, vhodných pro čisticí prostředky podle vynálezu, jsou aminoxidy obecného vzorce



kde znamená

R₁ alkylovou skupinu s 10 až 16 atomy uhlíku

R₂ a R₃ na sobě nezávisle vždy alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku a hydroxyalkylovou skupinu s 2 až 3 atomy uhlíku.

Jakožto výhodné členy tohoto souboru se uvádějí dimethyldodecylaminoxidová, dimethyltetradecylaminoxidová, bis-(2-hydroxyethyl)dodecylaminoxidová skupina a jejich analogy, přičemž jsou jejich dodecylový nebo tetradecylový podíl odvozeny od přírodních zdrojů, jako například z oleje kokosových ořechů nebo z palmojádrového oleje.

Výhodnými činidly pro modifikaci pěnění jsou ethoxylovaný alkohol nebo směsi ethoxylovaných alkoholů definovaného složení.

Ethoxylovaný alkohol zahrnuje alifatický alkoholethoxylát s 6 až 13 atomy uhlíku, obsahující středně 1,5 až 25, především 2 až 15 a nejvýhodněji 6 až 10 mol ethylenoxidu na mol alkoholu. Alifatický alkoholethoxylát obsahuje ne více než hmotnostně 1 % neethoxylovaného alkoholu, když ethoxylovaný alkohol obsahuje středně méně než 8 mol ethylenoxidu a ne více než hmotnostně 2 % neethoxylovaného alkoholu, když ethoxylovaný alkohol obsahuje středně 8 až 25 mol ethylenoxidu na mol alkoholu.

Výchozím alkoholem může být primární nebo sekundární alkohol, s výhodou je to však primární alkohol, který může být odvozen od přírodních nebo od syntetických zdrojů. Může se použít přírodních tuků nebo olejů, nebo produktů Zieglerovy olefinové syntézy nebo OXO syntézy jakožto zdrojů uhlovodíkového řetězce, který může být lineární nebo rozvětvený.

Výhodnou je délka alkoholového řetězce 9 až 11 atomů uhlíku, protože se zjistilo, že objem pěny a charakteristiky pěny čistících prostředků podle vynálezu jsou optimální při začlenění ethoxylátů z takových alkoholů. Je také žádoucí pro užitkové charakteristiky, aby hydrofilně-lipofilní rovnováha (HLB) ethoxylovaného alkoholu byla 8,0 až 17,0, zvláště 11,0 až 17,0 a především 11,0 až 15,0. Výhodným alkoholethoxylátem je primární alkoholethoxylát, obsahující středně 10 atomů uhlíku v alkylovém řetězci, kondenzovaný se středně 8 ethylenoxidovými skupinami na mol alkoholu.

Jak shora uvedeno v souvislosti s alkylethoxysulfátem jakožto aniontovým povrchově aktivním činidlem, normální (zásaditě katalyzovaný) ethoxylační proces pro produkování středního stupně ethoxylace E_{av} 6 vede k rozdělení ethoxylovaných podílů 1 až 15 mol ethylenoxidu na mol alkoholu. Vzrůst E_{av} způsobuje určitou změnu rozdělení, v zásadě snížení koncentrace neethoxylovaného materiálu, avšak vzrůst E_{av} ze 3 na 5 stále ponechává přibližně 5 až 10 % takového materiálu v ethoxylovaném produktu.

V kapalném čistícím prostředku na mytí nádobí podle vynálezu tento obsah neethoxylovaného materiálu zvyšuje problémy se stabilitou fáze a s teplotou bodu tuhnutí a/nebo vede k produktu se zápachem mastného alkoholu, který je pro spotřebitele nepřijatelný a nemůže být maskován běžnými parfemy pro čistící prostředky. Zjistilo se, že maximální přípustný obsah neethoxylovaného alkoholu v ethoxylované alkoholové složce je hmotnostně 1 %. Především má být obsaženo nejvýše 0,7 % a nejvýhodněji nejvýše 0,5 % neethoxylovaného alkoholu, vztaženo na ethoxylovanou alkoholovou složku.

K odstranění nežádoucího materiálu se používá vakuové destilace, čímž se také odstraní část monoethoxylované frakce za vzrůstu hodnoty E_{av} zbylého materiálu. Podle výhodného provedení vynálezu není hmotnostní obsah monoethoxylátu vyšší než 5 %, vztaženo na hmotnost ethoxylovaného alkoholu.

Ve výhodných čisticích prostředcích podle vynálezu se používá směsí modifikujících a podporujících pění ve hmotnostním množství každé složky 1 až 10 %, s výhodou 2 až 8 %. Jednou takovou výhodnou směsí je směs alkyldimethylbetainu s 12 až 14 atomy uhlíku v alkylovém podílu a alkoholu s 9 až 11 atomy uhlíku, kondenzovaného se středně 7 až 9 mol ethylenoxidu na mol alkoholu, přičemž každá z těchto složek je obsažena ve hmotnostním množství 2 až 8 %, vztaženo na čisticí prostředek jako celek.

Ve výhodných čisticích prostředcích podle vynálezu se pro vyvážení používá systému hydropotropní složka - voda, přičemž hydropotropní složkou může být močovina, alifatický alkohol s 1 až 3 atomy uhlíku nižší alkylbenzensulfonátová nebo nižší dialkylbenzensulfonátová sůl, například toluensulfonát, xylensulfonát nebo kumensulfonát nebo jejich směsi. Zpravidla je jedna hydropotropní sloučenina dostatečná k dosažení požadované stálosti fáze, avšak čisticí prostředky podle vynálezu s výhodou obsahují směs močovina-alkohol-voda, alkohol-nižší alkylbenzensulfonát-voda, močovina-nižší alkylbenzensulfonát-voda k dosažení žádané viskozity za udržení stability čisticího prostředku a vhodných charakteristik lití. V případě čisticích prostředků s koncentrací organických aktivních látek hmotnostně nižší než přibližně 40 %, je výhodným hydropotropním činidlem ethanol, kterého se používá ve hmotnostním množství 3 až 10 %, vztaženo na hmotnost čisticího prostředku jako celku, s výhodou ve hmotnostním množství 4 až 8 %, zpravidla ve směsi s močovinou. V případě čisticích prostředků s koncentrací organických aktivních látek hmotnostně vyšší než přibližně 40 %, jsou výhodnými směsí ethanolu s močovinou a/nebo s nižším alkylbenzensulfonátem. Směsí hydropotropních činidel se ostatně může používat z ekonomických důvodů bez zřetele na úvahy týkající se stability a viskozity čisticích prostředků podle vynálezu.

Jakožto případné složky kapalných čisticích prostředků podle vynálezu se uvádějí činidla dodávající opacitu, jako je například ethylenglykoldistearát, zahušťovadla, jako je například guarová klovatina, antibakteriální činidla, jako je například glutaraldehyd a Bronopol (RTM), protimatovací činidla, jako je například benzoxotriazol, chelatační činidla pro těžké kovy, jako je například ethylendiamintetraoctová kyselina (EDTA) nebo ETDMP, parfemy a barviva. Hodnota pH čisticích prostředků podle vynálezu může být jakákoliv v rozmezí 6,0 až 8,5, avšak po přípravě mají čisticí prostředky zpravidla hodnotu pH 6,5 až 7,3, která se potom dodatečně upravuje k dosažení žádané hodnoty pH hotového čisticího prostředku. V případě zabarvených čisticích prostředků je výhodnou hodnotou pH 6,5 až 7,2 k udržení stálosti barvy.

Čisticí prostředky podle vynálezu se mohou vyrábět nejruznějším způsobem, je však výhodné jakákoliv obojetná povrchově aktivní činidla vnášet na konci výrobního procesu jakožto poslední přidávanou složku. Tím se minimalizuje nebezpečí jakéhokoliv

odbourání obojetného povrchově aktivního činidla za kyselých podmínek, které jsou na začátku výrobního procesu a také se usnadňuje řízení viskozity konečného čistícího prostředku. Glukaminové povrchově aktivní činidlo nemá být vystaveno působení hodnoty pH nižší než 4 nebo vyšší než 10 k předcházení hydrolyzy tohoto povrchově aktivního činidla.

Aniontová povrchově aktivní činidla se tak mohou připravovat jakožto vodné roztoky soli alkalického kovu nebo amoniové soli o hodnotě pH 4 až 10, které se mísí spolu s N-alkanoyl-N-alkylglukaminem, následně s jakýmkoliv ethoxylovaným neiontovým povrchově aktivním činidlem a s jinými látkami podporujícími pění a s hydrotropním činidlem, potom se mohou zavádět jakékoliv vápenaté nebo hořečnaté ionty ve formě soli rozpustné ve vodě, jako jsou například chlorid nebo sulfát. Jakékoliv obojetné povrchově aktivní činidlo a složky, přidávané v malém množství, se potom přidávají současně s nastavením hodnoty pH a viskozity. Tento způsob má výhodu používání o sobě známých technik a zařízení, ovšem dochází k zavedení přídavných chloridových a sulfátových iontů, které mohou zvyšovat teplotu zákalu (to je teplotu, při které se anorganické soli vysráží ve formě krystalů v kapalině).

V případě výhodných čistících prostředků podle vynálezu, obsahujících alkylethoxysulfát jakožto aniontové povrchově aktivní činidlo, se mohou žádaný alkohol a alkoholethoxylát mísit spolu a jedna sulfatace a neutralizace se potom může provádět na těchto dvou materiálech. Za tímto účelem se alkohol a alkoholethoxylát mají mísit ve hmotnostním poměru 4 : 3 až 1 : 6. Podle nejvýhodnějšího způsobu se připravuje jediná alkoholethoxylátová ná sada, ve které se řídí koncentrace alkoholu a ethoxylovaného alkoholu k dosažení žádaného poměru těchto výchozích látek.

Pro sulfataci nebo sulfonaci alkoholu a alkoholethoxylátu se může používat jakéhokoliv sulfatačního nebo sulfonačního činidla, jako je například oxid siřový nebo chlorsulfonová kyselina. Neutralizace alkylethersírové kyseliny a alkylsírové kyseliny se potom provádí použitím vhodné alkalie nebo hořčíku nebo vápníku nebo oxidu hořečnatého/vápenatého nebo hydroxidové suspenze. Pokud množství aniontového povrchově aktivního činidla není dostatečné k umožnění přísady žádaného množství vápenatých a hořečnatých iontů touto cestou, mohou se zbylé hořečnaté a vápenaté ionty přidat ve formě soli rozpustné ve vodě.

Gelové čistící prostředky podle vynálezu se mohou připravovat způsobem obecně popsáním v americkém patentovém spise číslo 4 615819.

Čistící prostředky podle vynálezu jsou charakterizovány nízkým mezifázovým napětím (IFT), které je indikací schopnosti emulgovat mastnou a olejovitou špínu, vysoké hmotnostní ztráty při zkoušce s polypropylenovým kalíškem (PPC), která dokládá schopnost odstraňovat mastnou špínu z povrchu a suspendovat špínu v roztoku spolu s mírným působením na pokožku. Spojení těchto vlastností tekuté čistící prostředky, známé ze stavu techniky, nevykazují.

Kromě toho čisticí prostředky podle vynálezu vykazují vyšší pění jak ve tvrdé, tak v měkké vodě ve srovnání s čisticími prostředky známými ze stavu techniky.

Používané zkušební postupy pro posuzování uvedených parametrů, jsou dále popsány.

1) Mezifázové napětí (IFT)

Mezifázové napětí je indikací schopnosti vzorku povrchově aktivního činidla emulgovat špínu za definovaných podmínek zkoušky. Pro stanovení mezifázového napětí se používá tenzometru "spinning drop tensiometer" a tenzometru texaské univerzity Model 500, vyrobeného na univerzitě v Texasu Austin, Texas, Spojené státy americké. Používá se dvou zařízení, Model Site 04 společnosti Krüss GmbH, Wissenschaftliche Laborgeräte, Borsteler Chaussees 85-99a, D2000 Hamburg 6.1 FRG za podmínek, odpovídajících evropskému způsobu mytí nádobí. Provádějí se měření za použití vzorku při teplotě 48 ± 1 °C za použití čisticího prostředku o koncentraci hmotnostně 0,12 % ve vodě o tvrdosti odpovídající obsahu buď 28,5, nebo 254,5 mg ekvivalentu uhličitánu vápenatého na litr za hmotnostního poměru vápníku k hořčíku 3 : 1, vztaženo na molární bázi. Jakožto modelové špíny se používá trioleinu o čistotě 99,7% (zbylých 0,3 % je směs volných mastných kyselin) společnosti Aldrich Chemical Company Ltd, New Road, Gillingham, Dorset, Anglie. Výsledky se zaznamenávají v Pa cm (1 Pa cm = 10 dyn/cm).

2) Zkouška hmotnostní ztráty polypropylenového kalíšku (PPC)

Zkouška hmotnostní ztráty polypropylenového kalíšku (PPC) je mírou celkové schopnosti čisticího prostředku odstraňovat tuky za podmínek napodobujících ruční mytí nádobí. Zkouška zahrnuje měření množství odstraněných pevných tuků ze dna polypropylenového kalíšku při teplotě pod teplotou tání tuků.

Mastná špína se připravuje míšením následujících tuků (procenta jsou míněna hmotnostně):

70 % pevného 100% rostlinného tuku (Spry CRISP'N'DRY, společnosti Van den Berghs, Burgess Hill, W. Sussex, Anglie) a

30 % kapalného 100% kukuřičného oleje (Mazzola společnosti CPC(UK) Ltd., Claygate House, Esher, Surrey, Anglie).

Směs se zahřívá tak dlouho, až je mísitelná, potom se ochladí a uloží při teplotě pod 0 °C. Pro použití se přibližně 150 ml tohoto tuku roztaví ve skleněné kádince a udržuje se na teplotě 70 až 75 °C. Patnáct čistých, suchých polypropylenových kalíšků o obsahu 250 ml se odváží a do každého se vlije přímo na dno kalíšku $6,00 \pm 0,03$ g tuku bez smočení bočních stěn. Po dobu 2 až 3 hodin se kalíšky ponechají při teplotě 21 ± 1 °C ke ztuhnutí tuku.

Připraví se roztok zkoušeného čisticího prostředku o koncentraci 0,12 % a o teplotě 50 až 55 °C a $100 \pm 0,1$ g se ho vnese do každé z pěti skleněných nádob, které se utěsní víčkem. Utěsněné nádoby se umístí do vodní lázně v místnosti s konstantní teplotou

a teplota vodní lázně se nastaví na 45 až 46 °C, takže teplota roztoku v každé nádobě je $43,8 \pm 0,1$ °C. Podobně se postupuje v případě každého zkoušeného čisticího prostředku a v případě standardního čisticího prostředku, kterého se používá pro porovnání.

Obsah skleněné nádoby se potom vlije do kalíšku po boční stěně a pečlivě se dbá na to, aby se nenarušil tuk na dně a potom se nechá kalíšek vodorovně stát 1/2 hodiny při 21 °C než se přenesed do ledové lázně, kde se podrží 10 minut. Po vychlazení se vytvoří na hladině roztoku v kalíšku čára úsady. Tato kombinace přelévání a následného ochlazování se provede pro každou kombinaci kalíšku a skleněné nádoby. Po 10 minutách se každý kalíšek rychle vyprázdní a vnitřek kalíšku se vysuší k vyjmutí veškerého materiálu ulpělého na stěnách kalíšku mezi okrajem a tukovou čarou. Kalíšek se potom postaví dnem vzhůru na kuchyňský absorpční svitkový materiál k vyprázdnění po dobu 10 až 15 minut před vysušením v pícce po dobu dvou hodin při teplotě 30 °C a po dobu další hodiny při teplotě 50 °C. Potom se kalíšky znovu zvaží. Průměrný rozdíl hmotnosti mezi původní hmotností tuku a hmotností zbývající po zkoušce se potom vypočte pro pět vzorků. Tento rozdíl se podělí rozdílem hmotnosti získaným u standardního výrobku, čímž se získá hodnota, jež vyjadřuje součinitel účinnosti mezi zkoušeným a standardním výrobkem. Výrobky podle vynálezu vykazují součinitel účinnosti větší než asi 1,3, výhodně nejméně asi 1,4.

Pro účely zkoušky má mít standardní výrobek účinnost odstraňování tuku v téže obecné úrovni jako zkoušený výrobek při téže koncentraci. Toho lze dosáhnout nastavením hmotnostního poměru tekutého a pevného tuku sloužícího za složení špíny tak, že standardní (referenční) výrobek zajišťuje 20 až 35% odstraňování tuku za podmínek zkoušky, zatímco zkoušený vzorek může mít odstraňování tuku od 20 do 80 %. Pro zkušební a referenční výrobky musí být použito tuku stejné šarže.

3) Celkové pění a pěnivost

Celkové pění je celkový objem pěny, vytvořené při standardní zkoušce mytí nádobí a je měřítkem pozorované schopnosti čisticího prostředku vytvářet pěnu. Pěnivost ("suds mileage") je mírou dávky špíny, potřebné pro redukování pěny zkoušeného roztoku na definované minimum za standardních podmínek koncentrace výrobku, teploty a tvrdosti vody. Vyjadřuje pozorovanou užitečnou životnost roztoku pro ruční umývání nádobí. Pěnivost čisticího prostředku za identických zkušebních podmínek byla získána pomocí připravené směsi potravinového zašpinění a připravované tukové špíny v popsané mechanické metodě zkoušky pěnivosti.

Zkušební podmínky:

koncentrace výrobku	0,12%
teplota vody	45 °C
tvrdost vody	odpovídající obsahu buď 28,5, nebo 254,5 mg ekvivalentu uhličitanu vápenatého na litr

Směs potravinového zašpinění
rýže/sekaná/vejce "skutečné jídlo"

- 1 x 392 g masové pečeně s cibulí¹
- 1 x 439 g rýžového pudinku²
- 1 vejce
- 25 ml 2% směsné mastné kyseliny (MFFA) v kukuřičném oleji*
- 25 ml kukuřičného oleje

Mastná špína
koláčová směsná suspenze

- 30 g piškotové směsi³
- 60 g 2 MFFA v kukuřičném oleji*

- ¹ produkt společnosti Master Foods, Kings Lynn, Norfolk, Anglie
- ² produkt společnosti Ambrosia Creamery, Lifton, Devon, Anglie
- ³ produkt společnosti McDougalls Catering Foods Ltd, Imperial Way, Warton Grange, Reading, Anglie
- * 4 g kyseliny olejové, 4 g kyseliny linolové, 2 g kyseliny stearové, 5 g kyseliny palmitové, 735 g čistého kukuřičného oleje

Zkušební způsob

Při zkoušce se používá čtyř válců o délce 300 mm a o průměru 100 mm, uspořádaných vedle sebe a otáčejících se kolem středové osy 24 otáčkami za minutu. Každý válec je naplněn 500 ml produkováného roztoku o koncentraci 0,12% a o teplotě 48 °C. Vnější dva válce slouží pro jeden z porovnávaných výrobků a vnitřní dva válce pro jiný výrobek.

Válce se nechají otáčet po dobu 2 minut, zastaví se a měří se počáteční pěna a potom se přidá dávka špíny typicky ve 2 ml podílech. Po 1 minutě se otáčení válců opět obnoví a válce se nechají otáčet 1 minutu. Výška pěny se zaznamená a do každého válce se přidají 2 ml špíny. Po 1 minutě se otáčení válců opět spustí. Tento postup pokračuje dokud výška pěny ve válci nepoklesne pod 6 mm. Součet všech naměřených výšek pěny při každé zkoušce (tj. dokud výška pěny nepoklesne pod 6 mm) tvoří celkovou naměřenou pěnu.

Jeden výrobek je označen za kontrolní a hodnoty indexu pěny a pěnivosti se vypočtou pro ostatní výrobky ve vztahu k výrobku kontrolnímu následovně:

Index pěny zkoušeného výrobku =

$$= \frac{\text{celková pěna zkoušeného výrobku}}{\text{celková pěna kontrolního výrobku}} \times 100$$

Pěnivost (Suds Mileage) zkoušeného výrobku =

$$= \frac{\text{počet přísad špíny do zkoušeného výrobku ke snížení výšky pěny pod 6 mm}}{\text{počet přísad špíny do kontrolního výrobku ke snížení výšky pěny pod 6 mm}} \times 100$$

Vynález blíže objasňují, nijak však neomezují následující příklady praktického provedení.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Připraví se řada jádrových povrchově aktivních systémů obsahujících směs alkylethoxysulfátového povrchově aktivních činidla a N-lauroyl-N-methylglukaminu. Alkylethoxysulfát je odvozen od primárního alkoholu s 12 až 14 atomy uhlíku kondenzovaného se středně 0,8 mol ethylenoxidu na mol alkoholu a neutralizovaného směsí amoniových a hořečnatých iontů na obsah 0,22 mol hořčíku na mol alkylethoxysulfátu. Simulovaný produkt o koncentraci 30 % jádrového povrchově aktivního činidla se nejdříve připraví v destilované vodě. Hmotnostně 0,12% roztok tohoto produktu se potom vytvoří buď v měkké vodě (tvrdost odpovídá obsahu 28,5 mg ekvivalentu uhličitanu vápenatého na litr), nebo ve tvrdé vodě (tvrdost odpovídá obsahu 254,5 mg ekvivalentu uhličitanu vápenatého na litr) a zkouší se se zřetelem na IFT a ve vodě o tvrdosti odpovídající obsahu 28,5 mg ekvivalentu uhličitanu vápenatého na litr se zřetelem na PPC odstraňování mastné špíny za použití shora popsaných způsobů. Tento postup se provádí pro poměry alkylethoxysulfátu (AES) k alkylglukaminu (GA) 100 : 0, 75 : 25, 65 : 35, 50 : 50, 25 : 75 a 0 : 100, přičemž jsou výsledky uvedeny v následující tabulce.

IFT (Pa.cm)	Hmotnostní poměr AES : GA					
Tvrdost vody	100:0	75:25	65:35	50:50	25:75	0:100
28,5 mg CaCO ₃	0,35	0,22	0,12	0,14	0,16	0,10
254,5 mg CaCO ₃	0,21	0,09	0,07	0,12	0,06	0,07
PPC						
28,5 mg CaCO ₃	1,00	-	1,60	1,50	-	1,30

Z uvedených hodnot je zřejmé, že přísada alkylglukaminu do aniontového povrchově aktivního činidla podstatně zlepšuje emulgování tuků, jak dokládají hodnoty IFT a zpracování mastné špíny, jak dokládají zlepšené hodnoty odstraňování špíny při zkoušce PPC.

Shora uvedené směsi ko-povrchově aktivních činidel se také hodnotí se zřetelem na celkovou výšku pěny a na pěnivost ("suds mileage") za použití shora popsaných způsobů. Výsledky se však

neporovnávají se srovnávacím produktem, nýbrž se přímo uvádějí jakožto celkové pění/pěnívost ("total suds/suds mileage").

V prvním odstavci mají písmena tento význam:

- A tvrdost odpovídající 28,5 mg ekvivalentu uhličitanu vápenatého na litr, skutečná špina z potravin
- B mastná špina
- C tvrdost odpovídající 256,5 mg ekvivalentu uhličitanu vápenatého na litr, skutečná špina z potravin
- D mastná špina

Hmotnostní poměr AES : GA

	100:0	95:5	90:10	75:25	65:35	50:50	0:100
A	260/5,0	344/6,5	416/7,5	567/10	657/10	604/10,5	458/10,0
B	250/4,5	277/4,8	333/5,5	407/8,0	528/8,5	355/6,5	100/2,0
C	300/5,5	415/6,8	498/8,0	595/9,5	600/9,7	621/10	400/10,0
D	302/4,8	316/5,0	369/6,0	380/6,0	348/5,5	283/4,7	64/1,0

Z posouzení hodnot jak odstraňování mastné špiny tak pění za podmínek zatížení mastnou špinou je zřejmé, že výhodným poměrem směsi jak se zřetelem na odstraňování mastné špiny, tak se zřetelem na pění je poměr 75 : 25 alkylethoxysulfátu : alkylglukaminu a 50 : 50 alkylethoxysulfátu : alkylglukaminu s optimálními výsledky při vzájemném poměru 65 : 35. 100% alkylglukaminový systém poskytuje srovnatelné hodnoty odstraňování tuků avšak závažný deficit celkového pění a pěnívosti zvláště za podmínek mastné špiny.

Příklad 2

Připravují se následující čisticí prostředky A až E: prostředek A je srovnatelný obchodní kapalný čisticí prostředek na nádobí, zatímco prostředky B, C, D a E jsou podle vynálezu.

	A	B	C	D	E
C _{11,8} lineární alkylbenzensulfonát	6,5	-	-	-	-
N-kokoalkanoyl-N-methylglukamin	-	12,5	10,0	8,0	12,8
C ₁₂₋₁₃ alkyl(EO) _{0,8} sulfát	20,5	11,0	15,0	16,0	10,0
C ₁₂₋₁₃ alkyl(EO) ₃ sulfát	-	-	-	-	2,7
primární alkoholethoxylát ¹	4,0	6,0	4,0	8,0	7,0
hořečnaté ionty	0,35	0,20	0,25	0,5	-
C ₁₂₋₁₄ alkyldimethylbetain	1,5	4,0	3,0	2,0	2,0

kokomonoethanolamid	3,8	-	-	-	-
C ₁₂₋₁₄ alkyldimethylaminoxid	-	-	4,0	-	-
natriumkumensulfonát	1,0	1,0	2,0	2,0	2,0
ethanol	4,5	5,0	5,0	5,0	5,0
močovina	0,5	-	-	-	-
voda		do 100			

¹ převážně lineární směs s 9 až 11 atomy uhlíku, obsahující středně 10 ethylenoxidových jednotek na mol alkoholu a obsahující méně než hmotnostně 2 % neethoxylovaného alkoholu

Pro všechny čisticí prostředky se stanovily hodnoty IFT, PPC a pěnivosti a jsou dále uvedeny:

IFT (Pa.cm)

Tvrдост vody	A	B	C	D	E
28,5 mg CaCO ₃	0,15	0,08	0,08	0,09	0,08
254,5 mg CaCO ₃	0,11	0,06	0,06	0,07	0,09
PPC					
28,5 mg CaCO ₃	1,00	1,60	1,70	1,70	N/A

celková pěnivost směsná špína

Tvrдост vody	A	B	C	D	E
28,5 mg CaCO ₃	100/000	189/167	186/170	135/128	142/129
254,5 mg CaCO ₃	100/100	145/140	177/153	121/119	138/150

mastná špína

28,5 mg CaCO ₃	100/100	132/129	130/132	123/122	150/150
254,5 mg CaCO ₃	100/100	95/113	98/115	108/107	102/99

Průmyslová využitelnost

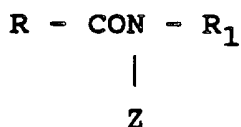
Vodný, účinný a silně pěnicí kapalný nebo gelový čisticí prostředek prostý builderů ve formě fyzikálně stálého vodného roztoku, vhodný pro mytí nádobí a pevných povrchů.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Kapalný nebo gelový čisticí prostředek prostý builderů ve formě fyzikálně stálého vodného roztoku, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje hmotnostně 15 až 65 %, vztaženo na prostředek jako celek, jádrové povrchově aktivní směsi obsahující hmotnostně

a) 40 až 70 % směsi alespoň jedné ve vodě rozpustné soli aniontového povrchově aktivního činidla ze souboru zahrnujícího alkylethoxysulfáty s 10 až 16 atomy uhlíku v alkylovém podílu, obsahující středně až 8 mol ethylenoxidových jednotek na mol alkylethoxysulfátu, alkylglycerylethersulfonáty s 10 až 18 atomy uhlíku v alkylovém podílu, para-finsulfonáty s 10 až 16 atomy uhlíku, acyl-N-alkylglukaminsulfáty s 9 až 17 atomy uhlíku v acylovém podílu a s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylovém podílu a jejich směsi,

b) 60 až 30 % směsi alespoň jedné sloučeniny obecného vzorce



kde znamená

Z polyhydroxyuhlovodíkový podíl s lineárním uhlovodíkovým řetězcem s alespoň třemi hydroxyuhlovodíkovými řetězci s alespoň třemi hydroxylovými skupinami spojenými přímo s řetězcem, odvozený od glukózy a od jejich směsí s maltózou, přičemž hmotnostní obsah maltózy je nejvýše 33 %, vztaženo na směr,

R podíl volený ze souboru zahrnujícího nasycenou nebo nenasyčenou alkylovou skupinu s 8 až 16 atomy uhlíku nebo jejich směr a

R₁ alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo hydroxyalkylovou skupinu s 2 až 4 atomy uhlíku.

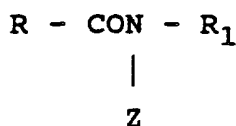
2. Kapalný nebo gelový čisticí prostředek prostý builderů ve formě fyzikálně stálého vodného roztoku podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že polyhydroxyuhlovodíkový podíl složky b) je odvozen od glukózy a od její směsi s maltózou, přičemž hmotnostní obsah maltózy je nejvýše 25 %, vztaženo na směr.
3. Kapalný nebo gelový čisticí prostředek prostý builderů ve formě fyzikálně stálého vodného roztoku podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje hmotnostně 20 až 50 %, vztaženo na hmotnost prostředku jako celku, směsi jádrových povrchově aktivních činidel.
4. Kapalný nebo gelový čisticí prostředek prostý builderů ve formě fyzikálně stálého vodného roztoku podle nároku 3, v y -

z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje hmotnostně 22 až 40 %, vztaženo na hmotnost prostředku jako celku, směsi jádrových povrchově aktivních činidel.

5. Kapalný nebo gelový čisticí prostředek prostý builderů ve formě fyzikálně stálého vodného roztoku podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje hmotnostně 20 až 50 %, vztaženo na prostředek jako celek, jádrové povrchově aktivní směsi obsahující hmotnostně

a) 40 až 70 % směsi alespoň jedné ve vodě rozpustné soli aniontového povrchově aktivního činidla ze souboru zahrnujícího alkylethoxysulfáty s 10 až 16 atomy uhlíku v alkylovém podílu, obsahující středně až 8 mol ethylenoxidových jednotek na mol alkylethoxysulfátu, alkylglycerylethersulfonáty s 10 až 18 atomy uhlíku v alkylovém podílu, parafinsulfonáty s 10 až 16 atomy uhlíku, acyl-N-alkylglukaminsulfáty s 9 až 17 atomy uhlíku v acylovém podílu a s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylovém podílu a jejich směsi,

b) 60 až 30 % směsi alespoň jedné sloučeniny obecného vzorce



kde znamená

Z polyhydroxyuhlovodíkový podíl odvozený od glukózy a od jejich směsí s maltózou, přičemž hmotnostní obsah maltózy je nejvýše 25 %, vztaženo na směs,

R podíl volený ze souboru zahrnujícího nasycenou nebo nenasycenou alkylovou skupinu s 8 až 16 atomy uhlíku nebo jejich směs a

R₁ alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo hydroxyalkylovou skupinu s 2 až 4 atomy uhlíku.

6. Kapalný nebo gelový čisticí prostředek prostý builderů ve formě fyzikálně stálého vodného roztoku podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje hmotnostně 22 až 40 %, vztaženo na hmotnost prostředku jako celku, směsi jádrových povrchově aktivních činidel.

7. Kapalný nebo gelový čisticí prostředek prostý builderů ve formě fyzikálně stálého vodného roztoku podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že složka a) obsahuje primární alkylethoxysulfáty s 12 až 14 atomy uhlíku v alkylovém podílu obsahující středně až 1,5 mol ethylenoxidových jednotek na mol alkylethoxysulfátu.

8. Kapalný nebo gelový čisticí prostředek prostý builderů ve formě fyzikálně stálého vodného roztoku podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že složka a) obsahuje primární alkylethoxysulfáty s 12 až 14 atomy uhlíku v alkylovém

podílu obsahující středně 0,4 až 1,0 mol ethylenoxidových jednotek na mol alkylethoxysulfátu.

9. Kapalný nebo gelový čisticí prostředek prostý builderů ve formě fyzikálně stálého vodného roztoku podle nároku 5, vyznačující se tím, že obsahuje přídatně hořčnaté ionty ve hmotnostním množství 1,5 %, vztaženo na prostředek jako celek.
10. Kapalný nebo gelový čisticí prostředek prostý builderů ve formě fyzikálně stálého vodného roztoku podle nároku 5, vyznačující se tím, že obsahuje přídatně vápenaté ionty ve hmotnostním množství 1 %, vztaženo na prostředek jako celek.
11. Kapalný nebo gelový čisticí prostředek prostý builderů ve formě fyzikálně stálého vodného roztoku podle nároku 5, vyznačující se tím, že obsahuje přídatně pěnění podporující činidlo vybrané ze souboru zahrnujícího alkylmonoalkanolamidy nebo alkylodialkanolamidy vždy s 10 až 16 atomy uhlíku v alkylovém podílu a s 2 až 3 atomy uhlíku v alkanolovém podílu, alkylsulfobetainy s 12 až 16 atomy uhlíku v alkylovém podílu, alkylaminoxidy s 10 až 18 atomy uhlíku, dialkylaminoxidy vždy s 1 až 4 atomy uhlíku a hydroxyalkylaminoxidy se 2 až 4 atomy uhlíku a primární alkoholethoxyláty s 9 až 12 atomy uhlíku a se středně 7 až 12 ethylenoxidovými skupinami na mol alkoholu a jejich směsi.
12. Kapalný čisticí prostředek prostý builderů ve formě fyzikálně stálého vodného roztoku podle nároku 1, vyznačující se tím, že obsahuje hmotnostně 20 až 50 %, vztaženo na prostředek jako celek, jádrové povrchově aktivní směsi obsahující hmotnostně
 - a) 40 až 70 % směsi alespoň jedné ve vodě rozpustné soli aniontového povrchově aktivního činidla ze souboru zahrnujícího alkylethoxysulfáty s 10 až 16 atomy uhlíku v alkylovém podílu, obsahující středně až 6 mol ethylenoxidových jednotek na mol alkylethoxysulfátu, alkylglycerylethersulfonáty s 10 až 18 atomy uhlíku v alkylovém podílu, parafinsulfonáty s 10 až 16 atomy uhlíku, acyl-N-alkylglukaminsulfáty s 9 až 17 atomy uhlíku v acylovém podílu a s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylovém podílu a jejich směsi,
 - b) 60 až 30 % směsi alespoň jedné sloučeniny obecného vzorce



|

Z

kde znamená

Z polyhydroxyuhlovodíkový podíl s lineárním uhlovodíkovým řetězcem s alespoň třemi hydroxyuhlovodíkovými řetězci s alespoň třemi hydroxylovými skupinami spojenými přímo s řetězcem odvozený od glukózy a od jejich směsí s mal-

tózou, přičemž hmotnostní obsah maltózy je nejvýše 5 %, vztaženo na směs,

R podíl volený ze souboru zahrnujícího nasycenou nebo nenasycenou alkylovou skupinu s 8 až 16 atomy uhlíku nebo jejich směs a

R_1 alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo hydroxyalkylovou skupinu s 2 až 4 atomy uhlíku

c) 2 až 8 % pění podporujícího činidla vybraného ze souboru zahrnujícího betain, primární alkohol s 9 až 11 atomy uhlíku kondenzovaný se středně 7 až 9 mol ethylenoxidu na mol alkoholu.

13. Kapalný čisticí prostředek prostý builderů ve formě fyzikálně stálého vodného roztoku podle nároku 12, v y z n a č u j í - c í s e t í m, že obsahuje hydrotropní přísadu ze souboru zahrnujícího alifatický alkohol s 1 až 3 atomy uhlíku, močovinu a nižší sulfonovaný xylen nebo kumensulfonát.

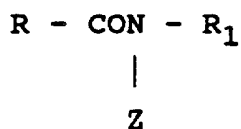
14. Kapalný čisticí prostředek prostý builderů na mytí nádobí ve formě fyzikálně stálého vodného roztoku podle nároku 12, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje činidlo dodávající opacitu.

15. Kapalný čisticí prostředek prostý builderů ve formě fyzikálně stálého vodného roztoku podle nároku 12, v y z n a č u j í - c í s e t í m, že jeho hodnota pH je 6,0 až 8,5.

16. Kapalný čisticí prostředek prostý builderů ve formě fyzikálně stálého vodného roztoku podle nároku 12, v y z n a č u j í - c í s e t í m, že obsahuje hmotnostně 20 až 50 %, vztaženo na prostředek jako celek, jadrové povrchové aktivní směsi obsahující hmotnostně

a) 40 až 70 % směsi ve vodě rozpustných alkylethoxysulfátů s 10 až 16 atomy uhlíku v alkylovém podílu, obsahující středně až 6 mol ethylenoxidových jednotek na mol alkylethoxysulfátu,

b) 60 až 30 % směsi alespoň jedné sloučeniny obecného vzorce



kde znamená

Z polyhydroxyuhlovodíkový podíl odvozený od glukózy a od jejích směsí s maltózou, přičemž hmotnostní obsah maltózy je nejvýše 5 %, vztaženo na směs,

R lineární alkylovou skupinu s 12 až 14 atomy uhlíku,

R_1 methylovou skupinu,

- c) 0,3 až 0,5 % vápenatých iontů a 0,5 až 1,0 % hořečnatých iontů a
- d) 2 až 8 % pění podporujícího činidla vybraného ze souboru zahrnujícího betain, primární alkohol s 9 až 11 atomy uhlíku kondenzovaný se středně 7 až 9 mol ethylenoxidu na mol alkoholu.
17. Kapalný čisticí prostředek prostý builderů ve formě fyzikálně stálého vodného roztoku podle nároku 16, v y z n a č u j í - c í s e t í m, že obsahuje směs neiontových a aniontových detergenčních povrchově aktivních činidel, přičemž neiontovým povrchově aktivním činidlem je amid polyhydroxymastné kyseliny a aniontovým povrchově aktivním činidlem je amid sulfatové polyhydroxymastné kyseliny ze souboru zahrnujícího N-acyl-N-alkylglukaminsulfáty s 9 až 17 atomy uhlíku v acylovém podílu a s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylovém podílu.
18. Kapalný čisticí prostředek prostý builderů ve formě fyzikálně stálého vodného roztoku podle nároku 16, v y z n a č u j í - c í s e t í m, že obsahuje přídatně přísadu podporující pění ze souboru zahrnujícího alkanolamidy, betainová povrchově aktivní činidla, sulfobetainová povrchově aktivní činidla, aminoxidová povrchově aktivní činidla a jejich směsi.
19. Kapalný čisticí prostředek prostý builderů ve formě fyzikálně stálého vodného roztoku podle nároku 16, v y z n a č u j í - c í s e t í m, že obsahuje přídatně vápenaté a/nebo hořečnaté ionty.

Konec dokumentu
