

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

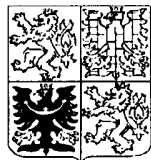
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

3553-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **09. 04. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **11.05.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/9509603**

(33) Země priority: **GB**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **18. 03. 98**
(Věstník č. 3/98)

(86) PCT číslo: **PCT/EP96/01559**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 96/35769**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 11 D 1/66
C 11 D 1/72
C 11 D 3/37
C 11 D 3/50

(71) Přihlášovatel:

UNILEVER N. V., Rotterdam, NL;

(72) Původce:

Finch Timothy David, Wirral, GB;

Maddison Christopher, South Wirral, GB;

Sharples Martin, Wirral, GB;

(74) Zástupce:

Korejzová Zdeňka JUDr., Břehová 1, Praha
1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Vodný čistící prostředek

(57) Anotace:

Řešení se týká parfémovaných prostředků, obsahujících polymer a neiontovou povrchově aktivní látku, se zvláštním odkazem k prostředkům pro odpuzování hmyzu, které jsou upřednostňovány. Jde o vodný čistící prostředek, obsahující neiontovou povrchově aktivní látku, karboxylátový polymer a parfem. S výhodou jde o vodné čistící prostředky o pH 3,5 až 5,5, obsahující: a/ 1 až 10 hmotnostních % ethoxylového alkoholu, b/ 0,1 až 4 hmotnostní % karboxylátového polymeru, c/ 0,2 až 4 hmotnostní % parfémové látky, zvolené ze skupiny, zahrnující limonen, carvon, cineol, linalool, kafrovou klejoprskyřici, citronellal, alfa a beta terpenol, fencholovou kyselinu, borneol, isoborneol, bornylacetát, isobornylacetát a směsi těchto látek, a d/ 82 až 99% vody, přičemž hmotnostní poměr /a/:/c/ nepřesahuje 10:1.

CZ 3553-97 A3

Vodný čistící prostředek

Oblast vynálezu

Předkládaný vynález se týká parfemovaných prostředků, obsahujících polymer a neiontovou povrchově aktivní látku. Vynález bude vysvětlen ve vztahu k prostředkům pro odpuzování hmyzu, které jsou upřednostňovaným ztělesněním vynálezu.

Dosavadní stav techniky

Možnost začlenění repelentních látek odpuzujících hmyz nebo insekticidů do čistících prostředků je již známá. GB 2056859 (rok zveřejnění 1981) předkládá prostředky, sestávající v podstatě z komerčně dostupného čističe oken AJAX VITRE (RTM, registrovaná známka) a insekticidní látky.

PCT/US85/01944 (rok zveřejnění 1986) uvádí, že mono-alkylfosfátové repelenty mohou být přidávány do detergentního činidla a používány k mytí předmětů a zvířat a mít tak repelentní účinek, přetrvávající po určitou dobu.

EP 0367257 předkládá repelenty k odpuzování hmyzu, určené k začlenění do detergentních látek, neboť ty jsou používány pro měkké povrchy (např. pro lidi, zvířata, prádlo či pokrývky), i pro tvrdé povrchy. Množství specifické sloučeniny, ukládané na omývaný povrch, činí 0,2 až 10 (s výhodou 0,5 až 2) g/m². Mohou být upravovány rovněž jako repelentní spreje a podobně, jako disperse nebo roztoky v kapalných médiích. Uvádí se, že sloučeniny jsou zvláště účinné vůči švábům, ale mohou odpuzovat také pavouky, klíšťata, roztoče, létavé mravence a podobně.

EP 0619363 se týká vodných kapalných detergentů, obsahujících povrchově aktivní látku, nejméně 50 % vody a účinné množství repelentního materiálu, odpuzujícího hmyz. Prostředky neobsahují žádné insekticidy. Mezi zmíněnými repelentními materiály jsou látky, které jsou známy jako odpuzující hmyz *per se* (samy o sobě) a také parfémy. V prostředku mohou být přítomné i jiné látky a ty zahrnují činidla podporující uvolnění znečištění, která mohou mít povahu polymeru.

EP 0275085 se týká rozprašovatelných těkavých repelentních prostředků, zahrnujících repelent odpuzující hmyz, propelantní (hnací) látku, rozpouštědlo a specificky polymer maleinového anhydridu a alfa-olefinu. Uvádí se, že polymer zvyšuje zbytkovou aktivitu repelentu vytvořením povlaku s obsahem repelentu odpuzujícího hmyz na předmětech, ošetřených čistým prostředkem. V těchto prostředcích, které vyžadují poměrně vysoká množství přítomného polymeru k vytvoření účinného filmu, nejsou obsaženy žádné povrchově aktivní látky.

JP-A-60 051796 (Lion 1985) předkládá prostředky pro čištění tvrdých povrchů (pro použití například na toaletách), obsahující kationtovou povrchově aktivní látku, 1 až 50 hmotnostních % neiontových povrchově aktivních látek polyoxymethylenového alkylového typu, 0,1 až 5,0 % polymeru (mol. hmotnost 3 000 až 100 000), kterým může být například homopolymer kyseliny maleinové nebo maleinového anhydridu a terpenu nebo terpenového alkoholu (jako citronellol nebo geraniol, jejichž příklady jsou udávány v rozmezí od 0,05 až do 0,5 hmotnostního %.)

US 5336428 (Kaplan: 1994) předkládá čistič pro pobřežní vykládací plošiny (tj. pro čištění zaolejované takeláže, oplachtění), obsahující 5-7 % limonenu (jako rozpouštědlo) a 15 až 21 % neiontové látky a akrylátové zahušťovací plnivo (v příkladu v 1% množství).

EP 0126416 (P&G :1987) předkládá aniontově obohacené aniontově-neiontové systémy, které jsou formovány při alkalickém pH a obsahují jako plnivo polymer (kyselinu polyakrylovou o molekulové hmotnosti 0,5 až 1,5 milionu) a sadu parfemových složek.

Obecnějším problémem než je odpuzování hmyzu je stálost parfemu poté, co byl povrch po delší časové období omýván čistícím prostředkem. Přítomnost parfemu je mnoha zákazníky chápána jako důležitý ukazatel toho, že povrch je čistý. Jak je zde diskutováno, parfemy mají často další funkce, z nichž jednou může být odpuzování hmyzu, dané tím, že ve složení parfemu mohou být začleněny repelentní chemikálie. Parfemy jsou svým založením těkavé látky a budou se s průběhem času z povrchu ztrácet. Často dochází k počátečnímu rychlému úbytku parfemu z povrchu, po němž následuje prodloužené období pouze pomalého úbytku. Je zřejmé, že pokud může být snížen počáteční úbytek parfemu a množství parfemu nad povrchem může být uchováno na vysoké úrovni po delší dobu, pak může být zlepšena účinnost parfemu jak s ohledem na smyslové hodnocení, tak i pokud jde o vztah k odpuzování hmyzu.

V souvislosti s předkládaným vynálezem výraz "parfem" zahrnuje do svého rozsahu těkavé repelentní prostředky k odpuzování hmyzu, ať už jsou lidským nosem rozeznatelné nebo ne. Jiné parfemy, které neodpuzují hmyz, jsou zahrnuty do širšího rozsahu tohoto výrazu.

Podstata vynálezu

Autoři zjistili, že u prostředků, které obsahují neiontovou povrchově aktivní látku, může být profil uvolňování parfemu z povrchů, které byly prostředkem ošetřeny, modifikován použitím karboxylátového polymeru.

Rovněž zjistili, že účinnost odpuzovače hmyzu (repelentu) je zlepšena začleněním karboxylátového polymeru.

V souladu s tím předkládaný vynález poskytuje vodný čistící prostředek o pH 3,5 až 7,5, který zahrnuje:

- a) neiontovou povrchově aktivní látku,
- b) karboxylátový polymer o molekulové hmotnosti vyšší než 100 000, a
- c) 0,2 až 4 hmotnostní % parfemu.

Bez snahy omezit rozsah vynálezu jakoukoli teorií působení se předpokládá, že karboxylátový polymer, ať už v kombinaci s neiontovou látkou, nebo jinak, zachycuje parfem na povrchu a podporuje prodloužené uvolňování parfemu na povrchu nebo z povrchu. Liší se tak od v zásadě bezvodých filmů, neobsahujících povrchově aktivní látku, které byly k zajištění prodlouženého odpuzování hmyzu používány dříve, neboť umožňuje přítomné vodné povrchově aktivní látce v tomtéž prostředku splňovat při zajišťování přínosu zbytkového parfemu i čistící funkci.

Předkládaný vynález se rovněž týká způsobu čištění

povrchu pro poskytnutí výhody zbytkové parfemové látky během čištění, zahrnujícího krok styku povrchu s prostředkem podle předkládaného vynálezu. Nejvýhodněji zahrnuje přínos zbytkového parfemu i přínos odpuzování hmyzu.

Povrchově aktivní látky

Neiontové povrchově aktivní látky jsou základní složkou prostředků podle vynálezu. Povrchově aktivními látkami jsou s výhodou alkoxylované alkoholy nebo aminosydy, ačkoli se předpokládá, že mohou být použity i jiné povrchově aktivní látky jako alkylnpolyglukosidy. Přednost se dává alkoxylovaným alkoholům, zvláště pak ethoxylovaným alkoholům.

Vhodné neiontové detergentně aktivní sloučeniny lze všeobecně popsat jako sloučeniny, vytvářené kondensací alkylenoxidových skupin, majících hydrofilní povahu, s organickou hydrofobní sloučeninou, která může mít alifatickou nebo alkyaromatickou povahu. Délka hydrofilního nebo polyoxyalkylenového radikálu, který kondensuje s jakoukoli specifickou hydrofobní skupinou, může být snadno upravena k poskytnutí vodou rozpustné sloučeniny, mající požadovaný stupeň rovnovážného stavu mezi hydrofilními a hydrofobními prvky.

Konkrétní příklady zahrnují kondenzační produkt alifatických alkoholů o 8 až 22 atomech uhlíku v konfiguraci rovného nebo větveného řetězce, s ethylenoxidem, jako je ethylenoxidový kondenzát z kokosového oleje, mající 1 až 15 molů ethylenoxidu na 1 mol kokosového alkoholu; a kondenzáty alkyfenolů, jejichž alkylová skupina obsahuje 6 až 12 atomů uhlíku, s 1 až 25 moly ethylenoxidu na 1 mol alkyfenolu.

Zvláště upřednostňované neiontové povrchově aktivní látky zahrnují kondenzační produkty C_8 až C_{12} alkoholů s 1 až 12 moly ethylenoxidu.

Množství neiontové detergentně aktivní látky pro použití v prostředcích podle vynálezu bude obecně činit od 0,1 do 30 hmotnostních %, lépe od 1 do 20 hmotnostních % a nejlépe od 2 do 7 hmotnostních % pro nezahuštěné produkty. Zahuštěné produkty budou obsahovat 7 až 20 % neiontové povrchově aktivní látky, zatímco zředěné produkty, vhodné pro sprejový nástřik, budou obsahovat 0,1 až 10 hmotnostních % neiontové povrchově aktivní látky.

Alternativní upřednostňované povrchově aktivní látky zahrnují kokosové ethanolamidové a ethanolaminové ethoxyláty a C_{12} aminoroxid.

Polymery

Polymery jsou základní složkou prostředků podle předkládaného vynálezu. Podstatné je, že tyto polymery jsou karboxylátovými polymery. V souvislosti s předkládaným vynálezem je karboxylátový polymer takovým polymerem, který je tvořen z monomerů, obsahujících karboxylovou funkční skupinu, která je nabitá nebo se může v konečném polymeru stát nabitou. Tato skupina polymerů neobsahuje polymery jako jsou silikonové oleje a minerální oleje.

Upřednostňovanými polymery ve ztělesněních předkládaného vynálezu jsou polymery akrylové nebo metakrylové kyseliny a/nebo maleinového anhydridu, nebo kopolymer jedné nebo více z uvedených látek, buď společný, nebo s jinými monomery.

Zvláště vhodné monomery zahrnují polyakrylovou kyselinu, polymer maleinového anhydridu a kopolymery obou těchto látek s ethylenem, styrenem a methylvinyletherem.

Nejupřednostňovanějšími polymery jsou kopolymery polyakrylových kyselin a maleinového anhydridu, s výhodou takové, které jsou vytvořeny se styrenem, kyselinou akrylovou, methylvinyletherem a ethylenem. Molekulová hmotnost polymerů je s výhodou nižší než 1 000 000 Daltonů.

Zvláště vhodným polymerem je polyakrylová kyselina o molekulové hmotnosti 230 000. Ten je na trhu dostupný od firmy Allied Colloids jako VERSICOL E11™ (zapsaná značka).

Prostředky typicky obsahují nejméně 0,01 hmotnostního % polymeru vzhledem k výrobku. S výhodou činí množství polymeru 0,05 až 5,0 hmotnostního % a ještě lépe je přítomno 0,1 až 4,0 hmotnostního %. Ovšem u velmi koncentrovaných výrobků, které jsou před použitím naředěny, může výchozí množství polymeru činit až 5 hmotnostních %.

Hmotnostní poměr polymeru a neiontové povrchově aktivní látky je s výhodou 0,1 : 1 nebo nižší.

Parfem

Účinné množství parfemu je základní složkou prostředků podle předkládaného vynálezu. Zvláštní přednost se dává tomu, aby parfem byl odpuzovačem hmyzu (repelentní látkou).

Zvláště vhodné odpuzovače hmyzu zahrnují esenciální silice, jako jsou silice rodu *Mentha*, zvláště pak *Mentha*

arvensis, *Mentha piperita*, *Mentha spicata* a *Mentha cardica*; východoindickou silici z traviny *Cymbopogon citratus*, citronovou silici, citronellu (z asijské traviny *Cymbopogon nardus*), cedrovou silici a borovicovou silici; terpenoidy, zvláště limonen, carvon, cineol, linalool, kafrovou klejoprskyřici, citronellal, alfa a beta terpenol, fencholovou kyselinu, borneol, isoborneol, bornylacetát a isobornylacetát.

Nejupřednostňovanějšími repelentními odpuzovači hmyzu jsou terpenoidy, zvláště pak limonen.

Požadované množství odpuzovače hmyzu se bude lišit podle povahy použitého materiálu.

Přednost se dává tomu, aby poměr povrchově aktivní látky a odpuzovače hmyzu nepřekračoval hodnotu (v hmotnostních %) 10:1 a ještě lépe, aby poměr povrchově aktivní látky a odpuzovače hmyzu ležel v rozmezí 8:1 až 2:1.

Přednost se dává tomu, aby poměr odpuzovače hmyzu a polymeru ležel v rozmezí, nedosahujícím hodnoty 5:1, ale převyšujícím hodnotu 0,5 :1. Bylo zjištěno, že účinné byly poměry parfemu s obsahem 54 % odpuzovače hmyzu vůči polymeru o hodnotě 4:1.

Menší složky

Prostředek podle vynálezu může obsahovat další malé přísady, které nejsou nezbytné, ale napomáhají čistící schopnosti a udržují fyzikální a chemickou stálost výrobku.

Prostředek může například obsahovat detergentní buildery

(látky, zvyšující práci schopnost a zabraňující inkrustaci). Obecně, pokud bude builder použit, bude s výhodou tvořit 0,1 až 25 hmotnostních % prostředku.

Volitelně mohou být použita také sekvestrační činidla kovových iontů jako ethylendiamintetraacetáty, aminopolyfosfonáty (jako jsou látky typu DEQUEST®) a fosfáty a široká škála dalších polyfunkčních organických kyselin a solí.

Zvláště je upřednostňován citrát, neboť působí jako pufr, při ředění uchovávající prostředek při pH v rozmezí od 3 do 5. Typická množství citrátu se pohybují od 0,5 do 5,0 %, vyšší množství 5 až 10 % budou užívána v koncentrátech a nižší množství 0,1 až 1 % budou užívána ve sprejem rozprašovaných výrobcích. K udržení hodnoty pH v uvedeném rozmezí může být citrát nahrazen jinými vhodnými pufračními činidly. Citrátu se dává přednost pro ohleduplnost k okolnímu prostředí a nepřítomnost usazenin.

Užitečnými volitelnými složkami jsou hydrotropní látky. Předpokládá se, že použití hydrotropních látek umožňuje zvýšit hodnotu bodu zákalu bez nutnosti přidání aniontových povrchově aktivních látek. Prostředky podle vynálezu s výhodou neobsahují aniontové povrchově aktivní látky, nebo jich obsahují jen malá množství, tj. méně než 50 % množství betainu.

Ke vhodným hydrotropním látkám patří toluensulfonáty alkalického kovu, močovina, xylensulfonáty a kumensulfonáty alkalického kovu, alkoholy a glykoly s krátkým řetězcem, nejlépe C₂-C₅. Největší přednost se z těchto hydrotropních látek dává sulfonátům, zvláště kumensulfonátům a toluensulfonátům.

Typická množství hydrotropní látky se u sulfonátů pohybují od 0 do 5 %. U močoviny a alkoholů jsou vyžadována množství odpovídajícím způsobem vyšší. U zředěných výrobků nejsou hydrotropní látky nezbytné.

Prostředky podle vynálezu mohou rovněž obsahovat, nádavkem k již zmíněným přísadám, různé jiné volitelné přísady, jako rozpouštědla, barviva, optické zjasňovače, činidla suspendující nečistoty, čistící enzymy, slučitelná bělicí činidla, činidla kontrolující pěnovost, činidla řídící gelovitost, stabilizační činidla pro zmrazení a rozmrazení a opacifikační (zneprůhledňující) činidla.

Upřednostňované prostředky

Účinnost prostředků se liší podle poměru přítomných složek. Jak bylo uvedeno dříve, přednost se dává tomu, aby poměr povrchově aktivní látky a parfemu (s výhodou parfemu, odpuzujícího hmyz) nepřekračoval hodnotu 10:1 (v hmotnostních procentech). Hmotnostní poměr povrchově aktivní látky a polymeru s výhodou převyšuje hodnotu 10:1.

Hodnota pH výrobků podle vynálezu bude typicky ležet v rozmezí od 3,5 do 5,5. Hodnota pH zředěného výrobku se od tohoto rozmezí může v závislosti na tvrdosti vody, použité k naředění, odlišovat směrem k neutrálním nebo vyšším hodnotám pH. pH čistého výrobku převyšuje, pro snížení možnosti poškození povrchů, hodnotu 3,0 a pro poskytnutí účinného čištění v kombinaci s neiontovým polymerem je nižší než hodnota 6,0.

Nejupřednostňovanější hodnota pH prostředku leží v rozmezí od 3,5 do 5,0.

15.01.98

- 11 -

Čisté prostředky podle vynálezu s výhodou obsahují nejméně 50 % vody, lépe nejméně 75 % vody a nejlépe 99 až 82 % vody.

Upřednostňované prostředky podle vynálezu mají hodnotu pH od 3,5 do 5,5 a obsahují:

- a) 1 až 10 hmotnostních % ethoxylovaného alkoholu,
- b) 0,1 až 4 hmotn. % karboxylátového polymeru
o molekulové hmotnosti větší než 100 000,
- c) 0,2 až 4 hmotn. % parfemu, a
- d) 82 až 99 % vody,

příčemž hmotnostní poměr (a):(c) nepřesahuje 10:1.

Zvláště upřednostňované prostředky podle vynálezu mají hodnotu pH od 3,5 do 5,5 a obsahují:

- a) 1 až 10 hmotnostních % ethoxylovaného alkoholu,
- b) 0,1 až 4 hmotn. % karboxylátového polymeru
o molekulové hmotnosti větší než 100 000,
- c) 0,2 až 4 hmotn. % terpenoidní látky odpuzující
hmyz, a
- d) 82 až 99 % vody,

příčemž hmotnostní poměr (a):(c) nepřesahuje 10:1.

U nejupřednostňovanějších prostředků podle vynálezu mají přípravky hodnotu pH 4 až 5 a obsahují:

- a) 2 až 5 hmotnostních % ethoxylovaného alkoholu,
- b) 0,1 až 1 hmotn. % polymeru kyseliny polyakrylové o molekulové hmotnosti větší než 100 000,
- c) 0,2 až 2 hmotn. % parfemu, obsahujícího alespoň jednu terpenoidní látku odpuzující hmyz, a
- d) 1 až 2 hmotn.% hydrotropní látky,
- e) zůstatek tvořený vodou a menšími složkami.

Příklady provedení vynálezu

V následujících příkladech označují jednotlivé složky následující látky:

neiontová látka A: DOBANOL™ 23-6,5; ethoxylovaný alkohol,

neiontová látka B: IMBENTIN™ 91-350FA; ethoxylovaný alkohol,

aniontová látka: PETRELAB™ 550; lineární alkylsulfonát sodný,

kationtová látka: CATIGENE™ DC100; myrystyldimethylbenzylamoniumchlorid,

mýdlo: PRIFAC™ 7910; draselné mýdlo,

polyakrylová kyselina: VERSICOL™ E11; polyakrylová kyselina

hydrotropní látka: kumensulfonát sodný,

rozpouštědlo: ButylDigol™; mono-n-butylether diethylen-glykolu,

parfem A: parfem.látka A, obsahující 54 % limonenu,

- parfem B: parfemová látka B, obsahující stejný
 podíl limonenu, linalolu, ionylacetátu,
 diethylftalátu, methyldihydrojasmonátu,
 hexylaminoaldehydu kyseliny skořicové a
 galaxolidu,
- parfem C: parfemová látka A, obsahující 80 %
 limonenu.

1. Příklady, používající parfem A

Prostředky příkladů 1 až 4 byly připraveny smísením složek v poměrech, uvedených níže v Tabulce 1. Stejně jako ve zbývajících částech tohoto popisu, jsou podíly všech složek udávány v hmotnostních procentech, není-li uvedeno jinak.

V typickém příkladu bylo 35 g neiontové povrchově aktivní látky (Imbentin 91-350FA) rozptýleno při laboratorní teplotě za míchání v 800 ml demineralizované vody. K míchanému roztoku povrchově aktivní látky bylo spolu se zbylou vodou (141 ml) přidáno 10 g 25% roztoku kyseliny polyakrylové (Versicol E11), poté 10 g parfemu a 4 g kumensulfonátu sodného.

Pokusy byly prováděny ve vykachlíkované místnosti o rozměru 6 metrů čtverečních, na jednu polovinu jejíž podlahy, rozdělené diagonálně, bylo nanášeno 10 ml čistého prostředku a druhá polovina byla ponechána bez ošetření. Vzduch v místnosti byl během pokusu vyměněn čtyřikrát za hodinu. Hmyz byl umístěn do středu místnosti. Repelentnost (odpuzování hmyzu) je definována jako procentní množství hmyzu (použito bylo 30 exemplářů *Blattella germanica*), které se po 20 minutách nacházelo v neošetřené zóně. Jak je z výše uvedeného

zřejmé, repelentnost ve výši 50 % ukazuje, že prostředek neměl žádný účinek.

Tabulka 1

složky	Příklad			
	1	2	3	4
neiontová látka A	2,92	-	-	-
neiontová látka B	-	2	3,5	3,5
aniontová látka	4,08	-	-	-
kationtová látka	-	0,48	-	-
mýdlo	0,17			
citrát sodný	1,00			
uhličitan sodný	3,00			
polyakrylová kyselina			0,25	0,25
hydrotropní látka			0,4	
rozpouštědlo				2,5
parfem	1,0	1,0	1,0	1,0
voda	do 100 procent			
repelentnost	72	70	100	100

Z výše uvedeného je zřejmé, že Příklady 3 a 4 vykazují značné zlepšení oproti srovnávacím Příkladům 1 a 2. Pokud byl pokus prováděn po 24 hodiny, repelentnost v Příkladech 1 a 2 v zásadě nevzrostla, zatímco repelentnost u Příkladů 3 a 4 zůstala na 100 procentech.

2. Příklady, používající parfem B

Prostředky podle Příkladů 5 a 6 byly připraveny smísením následujících složek v poměrech, uvedených níže v Tabulce 2.

V typickém příkladu bylo 35 g neiontové povrchově aktivní látky (Imbentin 91-350FA) rozptýleno při laboratorní

teplotě za míchání v 800 ml demineralizované vody. K míchanému roztoku povrchově aktivní látky bylo spolu se zbylou vodou (130 ml) přidáno 10 g 25% roztoku kyseliny polyakrylové (Versicol E11), poté 5 g parfemu a 20 g kumensulfonátu sodného.

Tabulka 2

složky	příklad	
	5 (%)	6 (%)
Imbentin™ 91-350 FA	3,5	3,5
kyselina polyakrylová	-	0,25
kumensulfonát sodný	0,8	0,8
parfem B	0,5	0,5
voda	do 100 %	

Jako model povrchu byly použity perličky z čirého skla. Perličky byly přes noc namočeny v 5% roztoku Deconu™, opláchnuty demineralisovanou vodou a vysušeny v čisté troubě. 100 g suchých perliček bylo pak pečlivě odváženo do 100 ml skleněné nádoby a přidáno bylo 40 ml výrobku. Nádoba byla 1 minutu otáčena v otočném mixeru (Luckham Multimix Major™). Poté byl obsah nádoby nalit do polyethylenové dělicí nálevky, uzavřené v krčku zátkou ze skleněné vaty. Po vysušení byly perličky opatrně přeneseny do skleněné misky s plochým dnem. Vzorky perliček o hmotnosti 25 g byly odebrány po 30 minutách, 1 hodině, 2 hodinách a po 4 hodinách.

Parfem, zbývající na skleněných perličkách, byl znovu získán pomocí extrakce rozpouštědlem. Perličky (25 g) byly přeneseny do skleněné zkumavky, přidáno bylo 5 ml isopropylalkoholu a zkumavka byla nejméně 30 minut otáčena v

otočném mixeru. Koncentrace jednotlivých složek parfemu, přítomných v rozpouštědle, pak byla zjišťována pomocí GC/MS analýzy (plynovou chromatografií a hmotnostní spektrofotometrií). Vzorby byly injektovány do přístroje Finnigan™ Magnum GC/MS, vybaveného 25 metrovou SGE BPX-5 skleněnou kapilární kolonou o vnitřním průměru 0,22 mm a tloušťce filmu 0,25 mm. Celková množství parfemu v extraktech jsou uvedena v Tabulce 3 a množství jednotlivých složek parfemu v Tabulkách 4 a 5.

Tabulka 3

Množství celkového parfemu v ppm (díly z milionu),
extrahované ze skleněných perliček v isopropylalkoholu

čas (v hodinách)	příklad 5 (ppm celkového parfemu)	příklad 6 (ppm celkového parfemu)
0,5	16,3	21,1
1,0	14,35	20,2
2,0	7,8	12,95
4,0	3,7	8,7

Výsledky v Tabulkách 3 - 5 ukazují, že vyšší množství parfemu jsou zadržována po delší časový úseku výrobkem s obsahem polymeru (příklad 6, srovnávaný se srovnávacím příkladem 5). Nulové hodnoty znamenají, že parfem nebyl v mezích experimentální chyby nalezen.

Tabulka 4

Příklad 5: Množství jednotlivých složek parfemu v ppm (díly z milionu) v isopropylalkoholových extraktech

čas (hodiny)	limonen	linalol	ionylacetát	diethylftalát	methyldihydro- jasmonát	skořicový hexylaldehyd	galaxolid
0,5	0,005	0	0	3,89	3,73	4,5	4,13
1,0	0,02	0	0	3,27	3,25	4,1	3,71
2,0	0,022	0	0	1,53	1,55	2,57	2,12
4,0	0,073	0	0,005	0,59	0,60	1,38	1,07

Tabulka 5

Příklad 6: Množství jednotlivých složek parfemu v ppm (díly z milionu) v isopropylalkoholových extraktech

čas (hodiny)	limonen	linalol	ionylacetát	diethylftalát	methyldihydro- jasmonát	skořicový hexylaldehyd	galaxolid
0,5	0,023	0,046	0	5,23	4,65	5,65	5,53
1,0	0,018	0	0	4,9	4,39	5,62	5,34
2,0	0,045	0	0	2,7	2,64	3,98	3,62
4,0	0,073	0	0,005	1,6	1,65	2,91	2,49

3. Smyslové stanovení parfemu A

Dva obecné čistící prostředky, uvedené jako příklady 7 a 8, byly připraveny smísením následujících složek v poměrech, které jsou udány níže v Tabulce 6.

V typickém příkladu bylo 35 g neiontové povrchově aktivní látky (Imbentin 91-350 FA) za míchání rozptýleno (dispergováno) za laboratorní teploty v 800 ml demineralisované vody. 100 g 25% roztoku polyakrylové kyseliny (Versicol E11) bylo spolu se zbývajícím vodou (130 ml) přidáno do míchaného roztoku povrchově aktivní látky. Následně bylo přidáno 5 g parfemu a 20 g 40% roztoku kumensulfonátu sodného.

Tabulka 6

složky	příklad	
	7 (%)	8 (%)
Imbentin™ 91-350 FA	3,5	3,5
kyselina polyakrylová	-	0,25
kumensulfonát sodný	0,8	0,8
parfem A	0,5	0,5
voda	do 100 %	

Jako modelové povrchy byla použita čistá skleněná skříčka o rozměru 3 x 2 palce (5 x 7,6 cm). Před použitím byla skříčka přes noc namočená v 5% roztoku Decon, poté byla pečlivě opláchnuta demineralisovanou vodou a vysušena v čisté troubě. Každé skříčko bylo na obou koncích doplněno dvěma malými klipsy typu "Bulldog", umožňující manipulaci se skříčkou bez kontaminování jejich povrchu. Na skříčko bylo

naneseno 0,05 ml výrobku a rozetřeno pipetovací špičkou tak, aby byl pokryt celý svrchní povrch sklíčka. Sklíčka byla ponechána zaschnout po dobu 20 minut. S každým s výrobků byla připravena tři sklíčka a byla hodnocena šesti hodnotícími pomocí srovnávacího párového testu. Hodnotící měli z každého páru zvolit jedno sklíčko, které bylo silněji cítit parfemem.

Tabulka 7

Nejsilnější zbytkový parfem - počet hodnotících

čas (hodiny)	příklad 7	příklad 8
0	5	13
0,5	8	10
1,0	7	11
2,0	4	14
5,0	7	11

Jako čas nula byla brána doba 20 minut po nanesení výrobku. Výsledky uvedené v Tabulce 7 ukazují, že ve všech sledovaných časech se většina hodnotících domnívala, že parfem vydržel déle na výrobku, obsahujícím polymer (příklad 8, srovnávaný se srovnávacím příkladem 7).

4. Další příklady, používající parfem C

Se složkami, udanými v níže uvedené Tabulce 8, byly připraveny dva systémy (příklad 10 a srovnávací příklad 9). Oba systémy obsahovaly 16 % neiontové povrchově aktivní látky a 1% parfem na bázi limonenu. Jeden z nich rovněž obsahoval 1,0 % PAA (polyakrylovou kyselinu), představovanou látkou Versicol E11(™) od firmy Allied Colloids. Oba výrobky byly do

100 % doplněny destilovanou vodou.

Tabulka 8

složky	příklad	
	9 (%)	10 (%)
Imbentin C/95/35	16,0	16,0
kyselina polyakrylová	-	1,0
parfem C	1,0	1,0
voda	do 100 %	

(parfem C obsahuje přibližně 80 % limonenu)

Skleněné povrchy byly ošetřeny oběma produkty, poté byly před smyslovým stanovením (lidskýmnosem) relativní intenzity parfemu ponechány 4 hodiny odstát. Po odstátí následovala extrakce rozpouštědlem a analýza GC/MS. Vzorky A, D a E byly ošetřeny výrobkem 9. Vzorky B, C a F byly ošetřeny výrobkem 10. Údaje získané smyslovým hodnocením jsou uvedeny níže v Tabulce 9.

Tabulka 9

	počet voleb					
srovnání	A vůči B		C vůči D		E vůči F	
silnější parfem	2	7	7	2	1	8

Tyto výsledky ukazují významný počet voleb výrobku 10, majícího největší účinek parfemu.

Pro získání údajů jiného než smyslového hodnocení (GC/MS) byly povrchy ohodnocené smyslovým hodnocením extrahovány isopropylalkoholem a analyzovány GC/MS (plynovou

chromatografií a hmotnostní spektrofotometrií). Monitorovány byly dvě hlavní složky parfemu C; limonen a linalol. Výsledky jsou uvedeny níže v Tabulce 10.

Tabulka 10

Relativní množství složek parfemu, zachycených na ošetřených površích

vzorek	složka parfemu (ppm v roztoku)	
	limonen	linalol
A	0,333	2,652
B	7,082	5,346
C	3,800	6,190
D	0,215	2,302
E	0,178	2,249
F	8,372	6,459

Výsledky v Tabulce 10 ukazují, že mnohem větší množství parfemu bylo zachyceno na površích ošetřených výrobkem 10 (průměrné hodnoty ukazují 2,5 násobné zvýšení u linalolu a 25 násobné zvýšení u limonenu) ve porovnání se srovnávacím výrobkem 9.

K prokázání výhodnosti zředěných výrobků byly výrobky 9 a 10 naředěny s faktorem 1 až 100 a nanášeny na skleněné povrchy. Ty pak byly hodnoceny vzhledem k nejsilnějšímu ovlivnění parfemem, přičemž byly srovnány systémy s polymerem a bez něho smyslovým testováním (lidskýmnosem). Povrchy byly hodnoceny po 1, 2 a 4 hodinách a srovnávány byly v každém intervalu čerstvé vzorky ve dvojím provedení (sadě). Výsledky jsou uvedeny níže v Tabulce 11.

15.01.98

- 22 -

Tabulka 11

doba sušení (hodiny)	počet stanovení			
	první sada		druhá sada	
	bez PAA	s PAA	bez PAA	s PAA
1	1	8	4	5
2	0	7	1	6
4	1	7	0	8

Celkové výsledky v Tabulce 11 udávají poměr 6 : 1 ve prospěch systému s polyakrylovou kyselinou (PAA), vykazujícího nejvyšší ovlivnění parfemem.

~~Zastupuje:~~

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Vodný čisticí prostředek o pH 3,5 až 7,5, v y z n a -
č u j í c í s e t í m, že obsahuje:

- a) neiontovou povrchově aktivní látku,
- b) karboxylátový polymer o molekulové hmotnosti vyšší
 než 100 000, a
- c) 0,2 až 4 hmotnostní % parfemu.

2. Vodný čisticí prostředek podle nároku 1, v y z n a -
č u j í c í s e t í m, že parfemem je parfem odpuzující
hmyz.

3. Vodný čisticí prostředek podle nároku 1, v y z n a -
č u j í c í s e t í m, že neiontová povrchově aktivní
látko je přítomna v množství od 0,1 do 30 hmotnostních %
vzhledem k celkovému výrobku a je kondenzačním produktem
 C_8-C_{22} alkoholů s 2 až 12 moly ethylenoxidu.

4. Vodný čisticí prostředek podle nároku 1, v y z n a -
č u j í c í s e t í m, že karboxylátový polymer je
přítomen v množství 0,01 až 5 hmotnostních % vzhledem k
celkovému výrobku a polymer je polymerem kyseliny akrylové
nebo kyseliny methakrylové nebo maleinového anhydridu, nebo
je kopolymerem jedné nebo více těchto látek buď samotných,
nebo s dalšími monomery.

5. Vodný čisticí prostředek podle nároku 1, v y z n a -
č u j í c í s e t í m, že hmotnostní poměr karboxylátového

15.01.98

- 24 -

polymeru a neiontové povrchově aktivní látky činí 0,1 : 1 nebo méně.

6. Vodný čistící prostředek podle nároku 5, mající pH 3,5 až 5,5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje:

- a) 1 až 10 hmotnostních % ethoxylovaného alkoholu,
- b) 0,1 až 4 hmotnostní % karboxylátového polymeru,
- c) 0,2 až 4 hmotnostní % parfemové látky, a
- d) 82 až 99 % vody,

příčemž hmotnostní poměr (a) : (b) nepřesahuje 10 : 1.

7. Vodný čistící prostředek podle nároku 6, mající pH 3,5 až 5,5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje:

- a) 1 až 10 hmotnostních % ethoxylovaného alkoholu,
- b) 0,1 až 4 hmotnostní % karboxylátového polymeru,
- c) 0,2 až 4 hmotnostní % terpenoidní látky odpuzující hmyz, a
- d) 82 až 99 % vody,

příčemž hmotnostní poměr (a) : (c) nepřesahuje 10 : 1.

8. Vodný čistící prostředek podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že parfem je přítomen v množství 0,1 až 5 % vzhledem k výrobku a je zvolen ze skupiny,

zahrnující limonen, carvon, cineol, linalool, kafrovou klejopryskyřici, citronellal, alfa a beta terpenol, fencholovou kyselinu, borneol, isoborneol, bornylacetát, isobornylacetát a směsi těchto látek.

9. Vodný čisticí prostředek o pH 3,5 až 5,5 v y z n a -
č u j í c í s e t í m, že obsahuje:

- a) 1 až 10 hmotnostních % ethoxylovaného alkoholu,
- b) 0,1 až 4 hmotnostní % karboxylátového polymeru,
- c) 0,2 až 4 hmotnostní % parfemové složky, zvolené ze skupiny, zahrnující limonen, carvon, cineol, linalool, kafrovou klejopryskyřici, citronellal, alfa a beta terpenol, fencholovou kyselinu, borneol, isoborneol, bornylacetát, isobornylacetát a směsi těchto látek, a
- d) 82 až 99 % vody,

příčemž hmotnostní poměr (a) : (c) nepřesahuje 10 : 1.

10. Způsob čištění povrchu k udělení výhody zbytkového parfemu během čištění, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje krok uvedení povrchu do styku s prostředkem podle kteréhokoli z nároků 1 až 9.

~~Zastupuje:~~