

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 83 02 05 (P. 240459)

Pierwszeństwo: 82 02 05 Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 84 06 18

Opis patentowy opublikowano: 89 04 15

Int. Cl.⁴ C11D 3/00

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Albright and Wilson Limited, Oldbury, Warley
(Wielka Brytania)

Środek detergentowy do prania

1

Przedmiotem wynalazku jest nowy, płynny nie sedymentujący środek detergentowy piorący na bazie wody, zawierający skuteczną ilość środka zwiększającego efekt piorący detergentu.

Określenie „środek zwiększający efekt piorący”, stosowane w dziedzinie detergentów, obejmuje każdy środek nie będący środkiem powierzchniowo czynnym, którego obecność w recepturze zwiększa działanie czyszczące detergentu. Częściej jednakże określenie to ogranicza się do typowego środka zwiększającego efekt piorący, który po pierwsze przydatny jest w zapobieganiu lub zmniejszaniu szkodliwego wpływu jonów wapnia i magnezu na pranie, np. przez chelatowanie, wiązanie jonów, wytrącanie lub absorpcję jonów, a po wtóre stanowi źródło alkaliczności i buforowania. Środkiem zwiększającym efekt piorący może być trójpolifosforan sodu i inne fosforany oraz skondensowane sole fosforanowe, takie jak ortofosforany, metafosforany lub tetrafosforany sodu lub potasu, jak również fosfoniany, takie jak aceto-dwufosfoniany, fosfoniany aminotrismetylenowe i fosfoniany etylenodwuaminotetrametylenowe, a także węglany metali alkalicznych, zeolity i takie organiczne środki wiążące jony jak kwas nitrylotrójoctowy, kwas cytrynowy i kwas etylenodwuaminoczeroctowy, polimeryczne kwasy polikarboksylowe, takie jak poliakrylany i kopolimery na bazie bezwodnika maleinowego.

Aby uniknąć niejasności, stosowane tutaj okreś-

2

lenie środek zwiększający efekt piorący obejmuje rozpuszczalne w wodzie krzemiany metali alkalicznych, takie jak krzemian sodowy, ale wyklucza środki takie jak karboksymetyloceluloza, która działa głównie jako środek zawieszający brud i zapobiegający redepozycji brudu oraz wyklucza poliwinylpirolidon, który działa głównie jako środek zagęszczający.

Określenie elektrolit oznacza rozpuszczalny w wodzie środek jonowy, który co najmniej częściowo dysocjuje w roztworze wodnym, dostarczając jony, które mają tendencję obniżenia rozpuszczalności lub micelarnych koncentracji środków powierzchniowo czynnych w takich roztworach, poprzez efekt wysalania. Obejmuje ulegające dysocjacji rozpuszczalne w wodzie sole nieorganiczne, takie jak na przykład siarczany, chlorki, azotany, fosforany, węglany, krzemiany, nadborany i polifosforany metali alkalicznych lub amonu, a także pewne rozpuszczalne w wodzie sole organiczne, które desolubilizują lub wysalają środki powierzchniowo czynne. Nie obejmuje soli kationów, które tworzą nierozpuszczalne w wodzie osady z obecnymi środkami powierzchniowo czynnymi.

Hydrotop oznacza związek rozpuszczalny w wodzie, który ma tendencję zwiększania rozpuszczalności w roztworze wodnym. Typowymi hydrotopami są mocznik i sole amonowe lub metali alkalicznych niższych kwasów alkilobenzenosulfono-

wych, takich jak toluenosulfonian sodowy i ksyleneosulfonian sodowy.

Określenie mydło oznacza co najmniej słabo rozpuszczalną w wodzie sól naturalnego lub syntetycznego alifatycznego kwasu monokarboksylowego, którego sól wykazuje właściwości powierzchniowo czynne. Określenie to obejmuje sodowe, potasowe, litowe i amonowe sole naturalnych i syntetycznych kwasów tłuszczowych, takich jak stearynowy, palmitynowy, olejowy, linoleinowy, rycynolowy, behenowy i undekanokarboksylowy, kwasy żywiczne i monokarboksylowe kwasy o łańcuchu rozgałęzionym.

Zwykle składniki pomniejsze są to składniki inne niż woda, składniki czynne, środki zwiększające efekt piorący detergentu i elektrolity, które mogą być zawarte w kompozycjach detergentu pralniczego, zazwyczaj w ilości do 5% i które łączą się w danym preparacie z płynną, chemicznie trwałą, nie sedymentującą kompozycją. Określenie obejmuje czynniki przeciwdrożdżycowe, środki zapachowe, barwniki, wybielacze optyczne, hydrotopy, rozpuszczalniki, bufor, wybielacze, inhibitory korozji, przeciwutleniacze, czynniki konserwujące, inhibitory osadów, środki nawilżające, enzymy i ich stabilizatory, aktywatory wybielaczy i podobne.

Składniki funkcjonalne są to składniki, które są wymagane dla uzyskania korzystnego efektu w cieczy piorącej. Należą do nich składniki przyczyniające się do skuteczności pralniczej kompozycji, np. środki powierzchniowo czynne, środki zwiększające efekt piorący detergentu, wybielacze, rozjaśniacze optyczne, bufor, enzymy i czynniki przeciwdrożdżycowe, jak również czynniki przeciwwkorozyjne, lecz nie należy do nich woda, rozpuszczalniki, barwniki, środki zapachowe, hydrotopy, chlorek sodu, siarczan sodu, zolubilizatory i stabilizatory, których jedyną funkcją jest nadawanie stabilności, płynności lub innej pożądanej charakterystyki stężonemu preparatowi.

Ładunek czynny oznacza % zawartość składników funkcjonalnych w przeliczeniu na sumaryczną ilość wagową kompozycji. Składniki czynne oznaczają materiały powierzchniowo czynne.

Wirowanie oznacza, jeżeli nie podano inaczej, wirowanie w temperaturze 25°C w ciągu 17 godzin z szybkością równą 800 G.

Faza oddzielająca się oznacza fazę, która w przypadku cieczy lub ciekłego kryształu wydzieli się przy wirowaniu z mieszaniny tworząc wyraźną warstwę, a w przypadku fazy stałej wydzieli się z fazy ciekłej, lecz nie koniecznie oddzieli się od innej fazy stałej. Jeżeli nie wynika inaczej z kontekstu, wszystkie odniesienia do fazy oddzielającej się dotyczą fazy oddzielającej się przez wirowanie, a odniesienia do struktury kompozycji dotyczą kompozycji nie wirowanej.

Określenie faza dyspersjonowana jest stosowane tutaj do opisanie fazy, która jest nieciągłe rozproszona w postaci oddzielnych cząstek lub kropelek w co najmniej jednej innej fazie. Współciągłymi nazywa się dwie lub więcej interpenetrujących się faz, z których każda rozprzestrzenia

się w sposób ciągły we wspólnej objętości lub jest utworzona z odrębnych elementów, które współoddziałują ze sobą, tworząc ciągłą substancję podstawową wykazującą tendencję do utrzymania pozycji i orientacji każdego elementu w stosunku do substancji podstawowej, gdy układ jest w spoczynku. Określenie interspersjonowana opisuje dwie lub więcej faz, które są współciągłe lub z których jedna lub więcej faz jest zdyspersjonowana w innej lub innych.

Odniesienia do faz stałych dotyczą substancji rzeczywiście obecnych w kompozycji w stanie stałym w temperaturze normalnej - obejmuje wodę krystalizacyjną lub hydratacyjną, jeżeli z kontekstu nie wynika inaczej. Odniesienia do materiałów stałych obejmują materiały mikrokryształiczne i kryptokryształiczne, tj. materiały stałe, których kryształy nie są bezpośrednio obserwowane mikroskopią optyczną, lecz których obecność może być jedynie wnioskowana.

Woda sumaryczna oznacza wodę obecną jako woda ciekła w fazie, której składnikiem głównym jest woda, łącznie z jakąkolwiek inną wodą w kompozycji, np. wodą krystalizacyjną lub hydratacyjną lub wodą rozpuszczoną lub w inny sposób obecną w fazie zasadniczo niewodnej. Sucha masa oznacza ilość wagową po usunięciu wody sumarycznej i rozpuszczalników o temperaturze wrzenia poniżej 110°C.

Termin preparat oznacza kombinację składników stanowiących suchą masę kompozycji. Tak więc ten sam preparat może występować w różnych kompozycjach, różniących się % zawartością suchej masy.

Wszystkie odniesienia do lepkości dotyczą, jeżeli nie zaznaczono inaczej, lepkości mierzonej viskozymetrem Contraves „Rheomat 50” przy użyciu układu pomiarowego C i szybkości 30.

Płynny oznacza substancję o lepkości poniżej 11,5 Pa.s.

Faza L jest to ciekły, izotropowy, micelarny roztwór środka powierzchniowo czynnego w wodzie, który zwykle występuje w stężeniu między krytycznym stężeniem micelarnym a pierwszą mezofazą liotropową, w której cząsteczki środka powierzchniowo czynnego łączą się, tworząc kuliste lub pałeczkowate micelle.

Faza C jest fazą ciekłego kryształu, typu znanego w literaturze jako faza czysta lub faza lamelarna, w której cząsteczki środka powierzchniowo czynnego są ułożone równoległymi warstwami o nieokreślonym obszarze, oddzielonymi warstwami wody lub roztworu wodnego. Faza C dla danego środka powierzchniowo czynnego normalnie występuje w wąskim zakresie stężenia. Czyste fazy G normalnie mogą być identyfikowane w mikroskopie polaryzującym, między skrzyżowanymi polaryzatorami. Klasyczne tekstury obserwuje się zgodnie z klasycznym artykułem Reserveara, JAOCs tom 31 strona 628 (1954) lub w J. Colloid and Interfacial Science, tom 30 No. 4, strona 500.

Podane w tekście granice płynności mierzono na przyrządzie RML Series 11 Dear Rheometer w temperaturze 25°C.

Wszystkie ilości w %, jeżeli nie zaznaczono inaczej, oznaczają % wagowe, w przeliczeniu na sumaryczną wagę kompozycji.

Sedymencja oznacza oddzielenie się cząstek stałych ku górze lub ku dołowi. Nie sedymetujący oznacza produkt nie sedymetujący w normalnych warunkach składowania. Zazwyczaj, nie sedymetujący oznacza brak znaczącej sedymentacji po upływie trzech miesięcy w temperaturze pokojowej w normalnych warunkach ciśnienia ziemskiego na poziomie morza. Określenie nie wyklucza kompozycji wykazujących synergię, w których część fazy wodnej oddziela się, tworząc klarowną warstwę zewnętrzną w stosunku do jednorodnego żelu lub dyspersji. Takie częściowo rozdzielone układy zwykle mogą być dyspergowane przez wstrząsanie, w przeciwieństwie do układów sedymetowanych, w których z dyspersji wydzielają się stałe osady, co zwykle stwarza znacznie większe problemy dawkowania produktu.

Dotychczas stosowane już ciekłe detergenty, ale głównie w warunkach niewielkiego obciążenia, jak np. przy zmywaniu naczyń. Rynek detergentów dla warunków dużego obciążenia, np. detergentów pralniczych, jest zdominowany przez proszki, z powodu trudności wprowadzenia skutecznej ilości środka powierzchniowo czynnego, a zwłaszcza środka zwiększającego efekt piorący detergentu do trwałego preparatu ciekłego. Takie ciecz teoretycznie powinny być tańsze niż detergenty w proszku, gdyż można uniknąć konieczności suszenia i w wielu przypadkach można zastąpić wypełniacz siarczanowy, tradycyjnie stosowany w detergentach proszkowych, wodą. Oferują one również możliwość wygodniejszego stosowania i szybszego rozpuszczania w wodzie piorącej niż proszki. Jednakowoż próby sporządzania roztworów składników funkcjonalnych na skalę przemysłową były dotychczas stosunkowo mało udane. Jednym z powodów braku powodzenia jest to, że większość zwykle stosowanych i mających odpowiednią cenę składników funkcjonalnych, np. trójpolifosforan sodu i dodecylobenzenosulfonian sodu są niewystarczająco rozpuszczalne w preparatach wodnych. Pirofosforan potasowy i sole aminowe składników czynnych, które są bardziej rozpuszczalne, były stosowane próbnie, lecz okazały się za drogie.

Na rynku ukazały się przeznaczone dla pralni ciekłe detergenty zawierające wysoki udział środków powierzchniowo czynnych i nie zawierające środków zwiększających efekt piorący detergentu, lecz są one nieodpowiednie dla obszarów posiadających twardą wodę i uzyskały jedynie ograniczone zastosowanie.

Problem sporządzania ciekłych detergentów z pełną ilością środka zwiększającego efekt piorący detergentu próbowano rozwiązać dwójako: przez emulgowanie środka powierzchniowo czynnego w wodnym roztworze środka zwiększającego efekt piorący detergentu lub przez zawieszanie stałego środka zwiększającego efekt piorący detergentu w wodnym roztworze lub emulsji środka powierzchniowo czynnego.

Pierwsze podejście przedstawiono w opisach patentowych St. Zjedn. Ameryki nr 3 235 505, 3 346 503, 3 351 557, 3 509 059, 3 574 122, 3 346 503 i 3 328 309 oraz w kanadyjskim opisie patentowym nr 917 031. W każdym z tych opisów wodny roztwór rozpuszczalnego w wodzie środka zwiększającego efekt piorący detergentu był stężony na tyle, że wysalał środek powierzchniowo czynny (zwykle ciecz typu niejonowego), a ten dyspergowano w wodnym środowisku w postaci koloidalnych kropelek, za pomocą różnych emulgatorów. W każdym przypadku układ był klarowną emulsją, która zwykle zawierała niski poziom środka zwiększającego efekt piorący detergentu i która była niepożądaną drogą, z powodu kosztu stosowania rozpuszczalnego środka zwiększającego efekt piorący detergentu.

Podejście alternatywne przedstawiono w brytyjskich opisach patentowych nr 948 617, 943 271, 2 028 365, europejskim opisie patentowym nr 38 101, austrijskim opisie patentowym nr 522 983, opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 4 018 720, 3 232 878, 3 075 922 i 2 920 045. Przedstawione w tych opisach patentowych preparaty przy wirowaniu rozdzielają się na fazę stałą, zawierającą większość niezbyt rozpuszczalnego środka zwiększającego efekt piorący detergentu i fazę wodną, zawierającą co najmniej większość składników czynnych. Produkty handlowe odpowiadające przykładom z dwóch z tych opisów pojawiły się ostatnio na rynku w Australii i Europie. Stabilność tych kompozycji jest jednakże zwykle wysoce wrażliwa na małe zmiany składu preparatur. Większość z nich wymaga drogich dodatków nie będących składnikami funkcjonalnymi.

Wynalazek, dzięki odkryciu dwóch parametrów, które muszą być brane pod uwagę, jeśli pragnie się uzyskać ciekłą zawiesinę nie ulegającą sedymentacji, rozwiązuje problem jaki stanowiły trudności związane z uzyskaniem rzeczywiście trwałej, ciekłej zawiesiny środka zwiększającego efekt czyszczący detergentu w ciekłej kompozycji detergentowej. Parametrami tymi są zawartość elektrolitu i zawartość wody.

Dotychczas wiadomo było, że wysoka zawartość elektrolitu jest źródłem trudności. Wynikało to z faktu, że elektrolit powodował wysolenie środka powierzchniowo czynnego z roztworu. Przez wiele lat producenci starali się wyeliminować elektrolity z ciekłych środków detergentowych. Starali się również o utrzymanie wsadu użytecznego, którego zawartość jest odwrotnie proporcjonalna do zawartości wody, na stosunkowo niskim poziomie. Naturalne bowiem było przypuszczenie, że zwiększenie wsadu użytecznego może spowodować dodatkowe trudności utrzymania w zawiesinie tej zwiększonej ilości ciał stałych.

Wbrew dotychczasowym przypuszczeniom, nieoczekiwanie stwierdzono, że wprowadzenie elektrolitu i wsadu użytecznego w ilościach na tyle wysokich, żeby elektrolit wysolił z roztworu środek powierzchniowo czynny powoduje, że środek powierzchniowo czynny tworzy w cieczy strukturę zdolną do podtrzymywania zawieszonego środ-

ka zwiększającego skuteczność detergentu. Stwierdzono, że preparat taki nie ulega sedymentacji a ponadto, stwierdzono, że jeśli wsad użyteczny nie przekroczy pewnego krytycznego maksimum kompozycja jest płynna.

Tak więc wynalazek bazuje na stwierdzeniu, wbrew oczekiwaniom na podstawie stanu techniki, że po pierwsze zawartość elektrolitu powinna być dostatecznie wysoka, aby wysolic środek powierzchniowo czynny z roztworu i w ilości wystarczającej do utworzenia struktury podtrzymującej, a po drugie, że ilość wsadu użytecznego powinien być powyżej poziomu krytycznego minimum, poniżej którego kompozycja podlega sedymentacji a poniżej poziomu krytycznego maksimum powyżej którego kompozycja przestaje być płynna. Zaden z tych warunków nie był oczywisty dla fachowca przed dokonaniem niniejszego wynalazku, ponieważ elektrolit uważany był za składnik niepożądany i ponieważ nie spodziewano się, aby kompozycja, która podlega sedymentacji mogła stać się trwała poprzez zwiększenie wsadu użytecznego.

Trwały, płynny, nie sedymentujący środek detergentowy na bazie wody, zawierający wodę, co najmniej 5% wagowych składników aktywnych, co najmniej 15% wagowych wypełniacza aktywnego, który co najmniej częściowo obecny jest w postaci zawieszonych cząstek stałych, środek powierzchniowo-czynny desolubilizujący elektrolit rozpuszczony w fazie wodnej, z tym, że elektrolit może ewentualnie zawierać część rozpuszczonego wypełniacza, według wynalazku zawiera elektrolit w ilości dostatecznej do wysolenia co najmniej część składników aktywnych, które można oddzielić od fazy wodnej zawierającej elektrolit przez odwirowanie, i zapewniającej stężenie 2—4,5 g jonów metalu alkalicznego na 1 litr fazy wodnej i/lub powodującej oddzielenie co najmniej 25% wagowych całkowitej ilości składników aktywnych od fazy wodnej, gdy środek wiruje się z szybkością 800 G przez 17 godzin w temperaturze 25°C, przy czym całkowita ilość suchej masy w środku jest większa od najniższej wartości przy której środek jest trwały, ale mniejsza od najwyższej wartości przy której środek jest płynny.

Jako elektrolit zazwyczaj stosuje się fosforany metali alkalicznych, fosforany skondensowane, chlorki, azotany, fosfoniany, węglany lub krzemiany bądź sole organiczne, które desolubilizują środki powierzchniowo czynne. Jako wypełniacz aktywny na ogół stosuje się trójpolfosforan sodu i/lub zeolit a jako składniki aktywne sulfonowane anionowe środki powierzchniowo czynne, mydła, niejonowe środki powierzchniowo czynne i/lub amfoteryczne środki powierzchniowo-czynne.

Korzystnie aktywny wypełniacz i składniki aktywne stosuje się w stosunku wagowym powyżej 1:1.

Trwały, płynny nie sedymentujący środek detergentowy na bazie wody według wynalazku zawiera wodę, co najmniej 5% wagowych składników aktywnych, co najmniej 15% wagowych wypełniacza aktywnego, który co najmniej częściowo obecny jest w postaci zawieszonych cząstek sta-

łych, środek powierzchniowo czynny desolubilizujący elektrolit rozpuszczony w fazie wodnej, z tym, że elektrolit może ewentualnie zawierać część rozpuszczonego wypełniacza aktywnego i otrzymany jest przez dodanie do niego elektrolitu w ilości dostatecznej do wysolenia co najmniej 25% wagowych składników aktywnych, które oddziela się od fazy wodnej przez odwirowanie z szybkością 800 G. W sporządzonym środku całkowita ilość suchej masy ustala się na poziomie większym od najniższej wartości przy której środek jest trwały ale mniejszym od najwyższej wartości przy której środek jest płynny.

Otrzymywany środek detergentowy ma co najmniej niektóre, lecz nie koniecznie wszystkie spośród następujących właściwości: jest tiksotropowy, zawiera co najmniej jedną głównie wodną fazę ciekłą i jedną lub więcej innych faz dających się oddzielić od głównie wodnej fazy ciekłej przez wirowanie i zawiera składnik czynny obecny w co najmniej jednej spośród innych faz oraz środek zwiększający efekt piorący detergentu obecny w co najmniej jednej spośród innych faz, która to jedna lub więcej innych faz jest interspergowana z głównie wodną fazą, jest żelem, ma ciąglią, co najmniej głównie wodną fazę dającą się oddzielić, zawierającą rozpuszczony elektrolit, stałą lub mającą postać ciekłego kryształu fazę dającą się oddzielić zawierającą znaczną ilość składnika czynnego, interspergowaną z co najmniej głównie wodną fazą, a dyspergowana faza stała składa się co najmniej głównie ze środka zwiększającego efekt piorący detergentu; zawiera organiczny składnik lamelarny; składnik lamelarny zawiera warstwy środka powierzchniowo czynnego i roztworu wodnego; powyższe warstwy powtarzają się w odstępach 2,0—6,5 nm; jedna lub więcej innych faz są głównie niewodne; środek zawiera wysoki ładunek czynny składników funkcjonalnych, zazwyczaj powyżej 20% wagowych, np. 25 do 75%, częściowo co najmniej 30%, korzystnie co najmniej 35%, a najczęściej co najmniej 40% wagowych; za wysoki stosunek środka zwiększającego efekt piorący detergentu do składnika czynnego, np. powyżej 1:1, korzystnie 1,2:1—4:1; zawiera ponad 5, a korzystnie ponad 8% wagowych składników czynnych; głównie wodna faza zawiera powyżej 15%, korzystnie poniżej 8%, np. poniżej 2%, zwykle, w przypadku niejonowego środka powierzchniowo czynnego lub alkilobenzenosulfonianów, poniżej 0,5% wagowych rozpuszczonych składników czynnych; stosunek wagowy składnika czynnego w głównie wodnej fazie do sumy składnika czynnego w całości środka piorącego wynosi poniżej 1:1,5, korzystnie poniżej 1:2, np. poniżej 1:4; co najmniej głównie wodna faza ciekła zawiera elektrolit dający sumaryczne stężenie kationów metalu alkalicznego i/lub amonowych co najmniej 0,8, korzystnie co najmniej 1,2, np. 2,0 do 4,5 gram jonów na litr; środek zawiera co najmniej 15% wagowych, korzystnie ponad 20% wagowych środka zwiększającego efekt piorący detergentu; środkiem zwiększającym efekt piorący detergentu jest co najmniej głównie trójpolfosforan sodowy; śro-

dek zwiększający efekt piorący detergentu zawiera, w mniejszym stosunku, krzemian metalu alkalicznego, korzystnie krzemian sodowy; lepkość środka wynosi 0,1 do 10 Pa·s, korzystnie 0,5 do 5 Pa·s; środek ma granicę plastyczności korzystnie co najmniej 2, np. co najmniej 5, korzystnie poniżej 200, np. 10 do 150 dyn/cm²; w skład fazy zawierającej środek zwiększający efekt piorący detergentu wchodzi cząsteczki stałe o maksymalnej wielkości cząstek poniżej granicy, przy której cząstki mają tendencję do sedimentacji; cząstki mają zaadsorbowany na powierzchni co najmniej jeden inhibitor wzrostu kryształów, wystarczający do utrzymania cząstek stałych poniżej granicy, przy której cząstki wykazują tendencję do sedimentacji; środek zawiera inhibitor aglomeracji, wystarczający do zapobieżenia flokulacji lub koagulacji cząstek stałych.

W jednym z wykonania, wynalazek daje płynny, nie sedimentujący środek detergentowy na bazie wody, mający co najmniej 25% wagowych ładunku czynnego i składający się z pierwszej głównie wodnej fazy ciekłej, zawierającej rozpuszczony elektrolit, co najmniej jednej dyspergowanej fazy stałej zawierającej stały środek zwiększający efekt piorący detergentu i co najmniej jednej innej fazy zawierającej ponad 25% składników czynnych, dającej się oddzielić od pierwszej fazy przez wirowanie z siłą odśrodkową 800 razy większą od normalnej ziemskiej siły ciężenia w ciągu 17 godzin, w 25°C.

W drugim wykonaniu, wynalazek daje płynny, nie sedimentujący środek detergentowy zawierający wodę, co najmniej 25% wagowych środka powierzchniowo czynnego i co najmniej 16% wagowych środka zwiększającego efekt piorący detergentu, który przy wirowaniu z siłą odśrodkową 800 razy większą od normalnej ziemskiej siły ciężenia, w ciągu 17 godzin, w 25°C rozdziela się na głównie wodną fazę ciekłą zawierającą rozpuszczony elektrolit i jedną lub więcej innych faz, zawierających co najmniej część środka zwiększającego efekt piorący detergentu jako dyspergowane ciało stałe i co najmniej zasadniczą część środka powierzchniowo czynnego.

W trzecim wykonaniu, wynalazek daje płynny, nie sedimentujący środek detergentowy na bazie wody, mający organiczny komponent o strukturze lamelarniej i składający się z głównie wodnej fazy ciekłej, dającej się oddzielić i zawierającej rozpuszczony elektrolit, dającej się oddzielić fazy zawierającej co najmniej znaczący udział środka powierzchniowo czynnego, interspergowanej z dającą się oddzielić fazą głównie wodną i z co najmniej jednej fazy stałej, zawierającej, co najmniej w przeważającej ilości, stałe cząstki środka zwiększającego efekt piorący detergentu, dyspergowanej w pozostałych fazach, a zawartość ładunku czynnego w środku wynosi co najmniej 25%.

W czwartym wykonaniu, wynalazek daje nie sedimentujący, płynny środek detergentowy o ładunku czynnym co najmniej 25% wagowych i składający się z co najmniej jednej dającej się wydzielić głównie wodnej fazy ciekłej i jednej

lub więcej innych faz dających się oddzielić, z których co najmniej jedna stanowi metrycę wzdłużu stałego środka powierzchniowo czynnego, która z głównie wodną fazą ciekłą tworzy tiksotropowy żel; oraz z zawieszonych cząstek stałego środka zwiększającego efekt piorący detergentu.

W piątym wykonaniu, wynalazek daje nie sedimentujący, płynny, ciekły środek detergentowy, składający się z co najmniej jednej dającej się oddzielić głównie wodnej fazy ciekłej, co najmniej jednej dającej się oddzielić fazy ciekłego kryształu, zawierającej środek powierzchniowo czynny i z co najmniej jednej dającej się oddzielić fazy głównie niewodnej, którą stanowią cząstki stałego środka zwiększającego efekt piorący detergentu zawieszone w środku piorącym. Korzystnie, faza ciekłego kryształu jest fazą G.

W szóstym wykonaniu, wynalazek daje nie sedimentujący, płynny, zawierający skuteczną ilość środka zwiększającego efekt piorący detergentu środek detergentowy, składający się z co najmniej jednej dającej się oddzielić fazy głównie wodnej i z jednej lub więcej innych faz dających się oddzielić, z których co najmniej jedna składa się z kulek lub pęcherzyków utworzonych z jednej lub kilku warstw środka powierzchniowo czynnego. Warstwy środka powierzchniowo czynnego mogą być ewentualnie przedzielone warstwami wody lub wodnego roztworu, co daje strukturę lamelarną, np. strukturę fazy G. Pęcherzyki mogą zawierać głównie wodną fazę ciekłą i/lub jedną lub więcej kulistych lub pałeczkowatych miceli środka powierzchniowo czynnego i/lub jedną lub więcej cząsteczek stałego środka zwiększającego efekt piorący detergentu.

W siódmym wykonaniu, wynalazek daje nie sedimentujący, płynny, ciekły środek detergentowy składający się z pierwszej dającej się oddzielić, głównie wodnej fazy ciekłej, w której rozpuszczonych jest mniej niż 60% sumarycznej wagi składników czynnych środka; oraz z jednej lub więcej innych faz dających się oddzielić, interspergowanych z fazą pierwszą, gdzie co najmniej jedna spośród innych faz zawiera anionowe i/lub niejonowe składniki czynne, a co najmniej jedna zawiera stały środek zwiększający efekt piorący detergentu.

W ósmym wykonaniu, wynalazek daje nie sedimentujący, płynny, ciekły, zawierający skuteczną ilość środka zwiększającego efekt piorący detergentu środek detergentowy, składający się z co najmniej jednej głównie wodnej ciekłej fazy dającej się oddzielić, zawierającej rozpuszczony elektrolit w ilości dającej co najmniej 0,5, korzystnie co najmniej 0,8, np. 1 do 4 gramów na litr sumarycznie metali alkalicznych, metali ziem alkalicznych i/lub amonowych oraz z jednej lub więcej faz innych, zawierających środek powierzchniowo czynny, interspergowanych w fazie pierwszej oraz zawieszony stały środek zwiększających efekt piorący detergentu, który to środek piorący ma co najmniej 25% wagowych ładunku użytecznego, a elektrolit jest obecny w ilości co najmniej wystarczającej do utrzymania co najmniej zasad-

niczej części sumy składników czynnych środka w co najmniej jednej z innych faz i przez to inhibującą sedimentację środka zwiększającego efekt piorący detergentu.

W dziewiątym wykonaniu, wynalazek daje nie sedimentujący, płynny, ciekły środek detergentowy składający się z co najmniej jednej dającej się oddzielić głównie wodnej fazy ciekłej, zawierającej rozpuszczony elektrolit, co najmniej jednej innej dającej się oddzielić fazy zawierającej składniki czynne; i zawieszonego stałego czynnika zwiększającego efekt piorący detergentu; który to środek ma ładunek czynny zawierający się w zakresie od stężenia minimalnego dającego kompozycję nie sedimentującą do stężenia maksymalnego dającego kompozycję płynną.

Według dalszego wykonania, wynalazek daje nie sedimentujący, płynny, ciekły środek detergentowy składający się z co najmniej jednej dającej się oddzielić fazy głównie wodnej, zasadniczo nasyczonej w stosunku do co najmniej jednego środka powierzchniowo czynnego zdolnego do tworzenia stałego wodzianu lub fazy ciekłego kryształu i co najmniej jednego środka zwiększającego efekt piorący detergentu, gdzie w matrycy stałego wodzianu lub ciekłego kryształu środka powierzchniowo czynnego interspergowanego z głównie wodną fazą zawieszone są cząsteczki co najmniej jednego środka zwiększającego efekt piorący detergentu o wielkości poniżej progu, przy którym następuje sedimentacja i który to środek zawiera inhibitor wzrostu cząstek wystarczający do utrzymania cząstek poniżej tego progu oraz inhibitor aglomeracji wystarczający do zapobieżenia koagulacji i/lub flokulacji tych cząstek. Korzystnie, zawartość suchej masy w tym wykonaniu wynosi ponad 35% wagowych środka, a stosunek środka zwiększającego efektywność detergentu do składników aktywnych jest większy niż 1:1.

Ciekłe detergenty pralnicze na bazie wody zawierające stały środek zwiększający efekt piorący detergentu mogą zwykle dogodnie być klasyfikowane przez wirowanie, jak wyżej określone.

Wyróżnić można trzy podstawowe typy cieczy pralniczych mających ciągłą fazę wodną i zawieszony materiał stały. Dalej nazywa się je zawiesinami grupy I, grupy II i grupy III.

Zawiesiny pralnicze grupy pierwszej są charakterystyczne dla wyżej omówionego dotychczasowego stanu techniki, który dotyczy zawiesin stałego środka zwiększającego efekt piorący detergentu w wodnych roztworach lub emulsjach środka powierzchniowo czynnego. Przy wirowaniu jak wyżej określone kompozycje grupy I rozdzielają się na fazę stałą, składającą się zasadniczo ze środka zwiększającego efekt piorący detergentu i lepką fazę ciekłą, zawierającą wodę i środek powierzchniowo czynny. Czynniki formułujące kompozycje grupy I obejmują stosowanie jednego lub więcej rozpuszczalnego w wodzie środka powierzchniowo czynnego, takiego jak siarczany eterów alkilowych, obecność czynników solubilizujących, takich jak hydrotropy i mieszające się z wodą rozpuszczalniki organiczne, stosunkowo niski po-

ziom elektrolitów i stosunkowo niski ładunek czynny. Preparaty grupy I zwykle wykazują co najmniej pewne spośród następujących typowych właściwości. Lepkość kompozycji jest określona i podobna do lepkości wodnej fazy ciekłej. Faza wodna typowo ma lepkość od 0,1—1,0 Pa·s. Lepkość kompozycji wynosi zwykle również poniżej 1 Pa·s, np. 0,3 do 0,6 Pa·s. Kompozycje mają zwykle granicę plastyczności poniżej 4, często poniżej 1 dyn.cm⁻². Implikuje to kompozycję stosunkowo nie strukturowaną. Potwierdzają to badania rozpraszania neutronów i dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego oraz mikroskopią elektronową. Poddanie działaniu dużych sił ścinających czyni preparaty grupy I niestabilnymi.

Grupa II zasadniczo odróżnia się od grupy I tym, że co najmniej zasadnicza część środka powierzchniowo czynnego jest obecna w fazie dającej się oddzielić, różnej od głównie wodnej fazy ciekłej zawierającej elektrolit. Ta grupa odróżnia się od grupy III tym, że co najmniej zasadnicza część środka powierzchniowo czynnego przy wirowaniu oddziela się w postaci cieczy lub fazy ciekłego kryształu.

Grupa II nie jest reprezentowana w dotychczasowym stanie techniki, lecz jest typowa dla tych detergentów pralniczych według wynalazku, które są sporządzane z niejonowych i mieszanych niejonowo/anionowych środków powierzchniowo czynnych lub z siarczanów eterów alkilowych, siarczanów parafin lub sulfonianów olefin, stanowiących główny składnik substancji czynnej. Kompozycje grupy II przy wirowaniu typowo rozdzielają się na trzy fazy, nielepką ciekłą fazę wodną (np. poniżej 0,1 Pa·s, zwykle poniżej 0,02 Pa·s), która zawiera elektrolit lecz mało lub w ogóle nie zawiera środka powierzchniowo czynnego, lepką fazę ciekłą, która zawiera co najmniej zasadniczą część składników czynnych i fazę stałą, którą stanowi głównie środek zwiększający efekt piorący detergentu. Kompozycje grupy II typowo po sporządzeniu mają bardzo niską granicę plastyczności, lecz przy stażeniu stają się bardziej podobne do żelu. Lepkość kompozycji zawiera się zwykle między 1 a 1,5 Pa·s. Kompozycje tego typu wykazują obecność struktury lamelarnej w badaniach dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego i neutronowego i w mikroskopii elektronowej. W przypadku większości kompozycji grupy II przy wirowaniu faza ciekła lub ciekłego kryształu zawierająca środek powierzchniowo czynny jest fazą pierwszą od góry, lecz nie są wykluczone kompozycje, w których fazą pierwszą od góry jest wodna faza elektrolitu lub z których wydzielają się dwie lub więcej oddzielnych faz stałych, z których co najmniej jedna sedimentuje ku górze w stosunku do jednej lub obu faz ciekłych.

Zasadniczą cechą odróżniającą grupę III od pozostałych jest to, że co najmniej zasadnicza część środka powierzchniowo czynnego jest obecna w postaci stałej. Preparaty grupy III mogą rozwirować się na więcej niż jedną fazę stałą. Normalnie zarówno środek powierzchniowo czynny jak i środek zwiększający efekt piorący detergent-

tu przy wirowaniu sedymentują ku dołowi i obie fazy stałe nie są rozróżnialne. Jednakże pewne preparaty grupy III mogą dawać sedymentującą ku górze fazę środka powierzchniowo czynnego lub więcej niż jedną fazę środka powierzchniowo czynnego, z których co najmniej jedna sedymentuje ku górze. Możliwa jest również sedymentacja ku górze niektórych lub wszystkich spośród zwiększających efekt piorący detergentu.

Trzecia grupa cieczy pralniczych jest typowa dla kompozycji według wynalazku sporządzonych z tych środków powierzchniowo czynnych, które są słabiej rozpuszczalne w fazie wodnej, zwłaszcza anionowe środki powierzchniowo czynne, takie jak alkilobenzenosulfoniany sodowe, siarczany alkilowe, sufoniany estrów karboksylowych i liczne mydła, jak również mieszaniny takich środków powierzchniowo czynnych z mniejszymi ilościami niejonowych środków powierzchniowo czynnych. Preparaty grupy III przy wirowaniu typowo rozdzielają się na dwie fazy. Pierwszą z nich jest nielepka faza wodna (np. poniżej 0,1 Pa·s, a zwykle poniżej 0,02 Pa·s) zawierająca rozpuszczony elektrolit i małą ilość lub w ogóle nie zawierająca środka powierzchniowo czynnego, a druga faza stała, zawierająca środek zwiększający efekt piorący detergentu i środek powierzchniowo czynny.

Właściwości reologiczne grupy III typowo wykazują najsilniejsze przejawy struktury. Lepkość zawiesin jest znacznie większa od lepkości fazy wodnej, np. typowo 1,2 do 2 Pa·s. Kompozycje mają zwykle dość wysoką granicę plastyczności, np. powyżej 10 dyn·cm⁻² i bardzo krótki czas powrotu po poddaniu siłom ścinającym powyżej granicy plastyczności, np. zwykle 20 do 100 minut. Po powrocie po poddaniu bardzo dużym siłom ścinającym preparaty grupy III wykazują zwiększoną lepkość i większą stabilność.

Istnieje stopniowa progresja od grupy I do grupy III, z preparatami mającymi pewne właściwości charakterystyczne dla jednej grupy i pewne charakterystyczne dla drugiej grupy. Preparaty według wynalazku na bazie mydła mogą np. przy wirowaniu wykazywać małą ilość fazy trzeciej, lecz mają właściwości reologiczne charakterystyczne dla grupy III.

Kompozycje na granicy grup I i II są czasami niestabilne, lecz mogą być przeprowadzone w stabilne preparaty grupy II według wynalazku, przez dodanie odpowiedniej ilości elektrolitu i/lub zwiększenie ładunku czynnego. Przez dodanie odpowiedniej ilości elektrolitu można większość preparatów grupy I przeprowadzić w preparaty grupy II. Podobnie, dodanie większej ilości elektrolitu powoduje przeprowadzenie preparatów z grupy II do grupy III. Odwrotnie, przez dodanie hydrotropu można preparaty z grupy III przeprowadzić z grupy III do II i z grupy II do grupy I. Nie wyklucza się możliwości, że pewne preparaty grupy III można przeprowadzić bezpośrednio do grupy I i odwrotnie, przez dodanie odpowiednio hydrotropu lub elektrolitu.

Preparaty według wynalazku i według dotych-

czasowego stanu techniki badano techniką dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego i neutronowego i mikroskopią elektronową.

Próbki do badań dyfrakcji neutronowej sporządzano stosując zamiast wody tlenek deuteru. Wodę utrzymywano na poziomie minimalnym, choć niektóre składniki normalnie dodawane w postaci wodnych roztworów (np. krzemian sodu) nie były dostępne w postaci deuterowanej.

Preparaty na bazie tlenku deuteru badano przy użyciu spektrometru rozpraszania neutronów Harwell o małym kącie. Próbki, na bazie tlenku deuteru i na bazie wody badano również przy użyciu dyfraktometru promieniowania rentgenowskiego o małym kącie. Próbki wodne były zamrażane, trawione na spękaniach, powlekane złotem lub złotem/palladem i badane w niskotemperaturowym przemiatającym mikroskopie elektronowym Uniwersytetu Lancaster. Konkurencyjne preparaty handlowe, które oczywiście nie są dostępne w postaci deuterowanej, nie mogły być badane techniką rozpraszania neutronów.

Jak w przypadku wirowania, trzema wyżej opisanymi technikami uzyskano potwierdzenie istnienia trzech szerokich kategorii ciekłych zawiesin detergentów, które odpowiadają ogólnie kompozycjom grupy I, grupy II i grupy III.

Pierwsza kategoria kompozycji, która obejmuje ogólnie kompozycje należące typowo do grupy I, charakteryzuje się w analizie promieniowania neutronowego i rentgenowskiego małym kątem rozpraszania i nieobecnością wyraźnych pików odpowiadających regularnym powtarzającym się cechom strukturalnym. Niektóre preparaty wykazywały szerokie, niewyraźne przegięcia lub garby, a inne gładką ciągłość.

Rozpraszanie o małym kącie jest rozpraszaniem bardzo bliskim linii promienia padającego i zwykle jest zdominowane przez rozpraszanie z rozcieńczonych dyspersji niejednorodności kompozycji. Przegięcia lub garby obserwowane w przypadku pewnych preparatów grupy I dodatkowo wykazują kształt i przemieszczenie kątowe typowe dla stężonych micelarnych roztworów środka powierzchniowo czynnego (faza L₁).

Pod mikroskopem elektronowym typowe preparaty grupy I wykazywały w znacznym stopniu bezpostaciową, granularną teksturę z kryształami środka zwiększającego efekt piorący detergentu rozdzielonymi oczywiście przypadkowo. Wyniki te są zgodne z hipotezą bazującą na ich właściwościach reologicznych, że preparaty typowe dla grupy I są stosunkowo nie strukturalne i nie mają wykrywalnych właściwości lamelarnych. Jednakże niektóre spośród preparatów grupy I wykazywały w mikroskopie elektronowym obecność struktur kulistych o średnicy około 5 mikronów.

Bardzo różniący się typ wzorca uzyskano z typowymi preparatami grupy II. Takie preparaty wykazują stosunkowo niski poziom rozpraszania o małym kącie w pobliżu promienia padającego, pik typowy dla stężonego roztworu micelarnego (faza L₁) i ostro określony pik lub pik odpowiadające dobrze zdefiniowanej strukturze lamelarnej. Pozy-

cje tych ostatnich pików były w zwykłym stosunku numerycznym, ze zwykle odróżnialnymi pikami pierwszego, drugiego i czasami trzeciego rzędu. Piki te są świadectwem stosunkowo szeroko rozmieszczonych lameli (36–60 Å). Struktury lamelarne były widoczne w mikroskopie elektronowym. W pewnych przypadkach można było obserwować również struktury kuliste, np. o średnicy około 1 mikrona.

Typowe preparaty grupy III dawały stosunkowo wąskie i intensywne rozpraszanie o wąskim kącie, łącznie z wyraźnymi pikami świadczącymi o strukturze lamelarnej. Piki te były szersze niż w przypadku preparatów typowych dla grupy II, a piki drugiego i trzeciego rzędu nie zawsze były oddzielnie wyróżnialne. Ogólnie, przemieszczenie pików wskazuje na strukturę lamelarną z lamelami rozmieszczonymi w mniejszej odległości niż w przypadku typowych preparatów grupy II (np. 26–35 Å). Struktury lamelarne były w mikroskopie elektronowym wyraźnie widoczne.

Powyższe właściwości można najłatwiej wyjaśnić hipotezą, że wynalazek daje nową strukturę materii, w której stały środek zwiększający efekt piorący detergentu jest zawieszony w strukturowanym układzie stałego wodzianu środka powierzchniowo czynnego i/lub w fazie G środka powierzchniowo czynnego związanej z fazą L_1 roztworu micelnego.

Przyjmuje się, że korzystne wykonania wynalazku, a zwłaszcza kompozycje grupy III zawierają płynny układ żelowy, w którym mogą znajdować się dwie lub więcej współciągłych i interspegowanych faz. Właściwości kompozycji grupy III można wyjaśnić na tej podstawie, że są one tiksotropowymi żelami o stosunkowo słabej trójwymiarowej sieci stałego wodzianu środka powierzchniowo czynnego interspergowanego ze stosunkowo nielepka fazą wodną, która zawiera rozpuszczony elektrolit, lecz mało lub w ogóle nie zawiera środka powierzchniowo czynnego. Sieć zapobiega sedimentacji tworzących sieć i wszelkich innych, zawieszonych oddzielnych cząstek. Substancja stała tworząca sieć może być obecna w postaci płytek, warstw o nieokreślonym obszarze lub włókien lub, alternatywnie, w postaci symetrycznych cząstek przyłączonych do lub współdziałających z wytworzeniem losowo rozmieszczonych oczek, interspergowanych w cieczy. Struktura jest wystarczająco stabilna dla inhibitowania lub zapobiegania wytrącaniu przy magazynowaniu i będzie również ograniczać zakres rozprzestrzeniania się żelu na poziomej powierzchni, jednakże struktura jest zbyt słaba na to, by kompozycję można wytawać lub pompować. Struktura stała jest złożona co najmniej głównie z wodzianu środka powierzchniowo czynnego, np. alkilobenzenosulfonianu sodowego lub siarczanu alkilu. Tak więc nie jest wymagany inny czynnik stabilizujący poza wymaganym w końcowym stosowaniu preparatu. Takie żele mogą zwłaszcza wykazywać strukturę podobną do struktury gliny, czasami zwaną „domkiem z kart”, z matrycą z kryształów w kształcie płytek zorientowanych przypadkowo i

zamykających szczeliny, które mieszczą cząstki środka zwiększającego efekt piorący detergentu. Stały środek powierzchniowo czynny może w pewnych przypadkach być związany lub co najmniej częściowo zastąpiony środkiem powierzchniowo czynnym fazy G.

W przypadku preparatów grupy II mogą istnieć cztery termodynamicznie odrębne fazy, z których jedynie trzy są fazami dającymi się oddzielić w określonych tu warunkach.

Fazami odkrytymi w dyfrakcji są faza lamelarna, prawdopodobnie faza G, lecz w pewnych przypadkach ewentualnie wodzian środka powierzchniowo czynnego lub jego mieszanina z fazą G, a głównie wodny micelarny roztwór L_1 , łącznie ze stałym środkiem zwiększającym efekt piorący detergentu. Istnieje również głównie wodny roztwór zawierający elektrolit, lecz mniej niż 75%, zwłaszcza 50%, zwykle mniej niż 40%, a częściej mniej niż 20%, korzystnie mniej niż 10%, a jeszcze korzystniej mniej niż 5%, np. mniej niż 2% sumarycznej wagi składników czynnych.

Środek zwiększający efekt piorący detergentu jest zawieszony w układzie, który może stanowić sieć fazy G i/lub kuleczki lub pęcherzyki, które mogą mieć strukturę podobną do cebuli lub otoczkę zewnętrzną utworzoną z kolejnych warstw środka powierzchniowo czynnego, np. w postaci fazy G i które mogą zawierać co najmniej jedną z głównie wodnych faz, np. roztwór elektrolitu lub bardziej prawdopodobnie roztwór micelarny L_1 . Co najmniej jedna z głównie wodnych faz jest fazą ciągłą. W przypadku kompozycji zawierających sulfonian olefin lub parafin obecność pęcherzyków jest potwierdzona mikroskopią.

Kompozycje według wynalazku korzystnie zawierają co najmniej 5% wagowych środka powierzchniowo czynnego. Korzystnie, środek powierzchniowo czynny stanowi 7 do 35% wagowych kompozycji, np. 10 do 20% wagowych.

Środek powierzchniowo czynny może stanowić np. zasadniczo co najmniej nieco rozpuszczalna w wodzie sól kwasu sulfonowego lub monoestru kwasu siarkowego, np. alkilobenzeno sulfonian, siarczan alkilowy, siarczan eteru, sulfonian olefiny, sulfonian alkanu, siarczan alkilofenyli, siarczan eteru alkilofenylowego, siarczan alkiloetanoloamidu, siarczan eteru alkiloetanoloamidu lub α -sulfokwasy tłuszczowe lub ich estry mające co najmniej jedną grupę alkilową lub alkenylową o 8 do 22, częściej 10 do 20 alifatycznych atomach węgla. Te grupy alkilowe lub alkenylowe korzystnie są pierwszorzędowymi grupami o łańcuchu prostym, lecz ewentualnie mogą być grupami drugorzędowymi lub grupami o łańcuchu rozgałęzionym. Wyżej użyte wyrażenie „eter” dotyczy grup polioksyetylenowych, polioksypropylenowych, glicerylowej i mieszanych polioksyetyleno-oksypropylenowej lub gliceryloksyetylenowej lub gliceryloksypropylenowej, typowo zawierających 1 do 20 grup oksyalkilenowych. Przykładowo, sulfonowane lub siarczanowane środki powierzchniowo czynne obejmują dodecylobenzenosulfonian sodowy, heksadecylobenzenosulfonian potasowy, dodecylodwu-

metylbenzenosulfonian sodowy, laurylosiarczan sodowy, sole sodowe siarczanowanej tallowaminy; oleilosiarczan potasowy, laurylo-monoetoksylsiarczan amonowy lub etoksylowany 10 molami cetylosiarczan monoetanoloaminy.

Inne użyteczne w wynalazku anionowe środki powierzchniowo czynne to sulfobursztyniany alkilowe, etery alkilowe sulfobursztynianów, sulfosukcynamidy alkilowe, etery alkilowe sulfosukcynamidów, sarkozyniany acylowe, tauryniany acylowe, izotioniany, mydła, takie jak stearyniany, palmityniany, żywiczany, oleiniany, linoleiniany i etery alkilowe kwasów karboksylowych. Stosować można również anionowe estry fosforanowe. W każdym przypadku anionowy środek powierzchniowo czynny typowo zawiera co najmniej jeden alifatyczny łańcuch węglowodorowy mający od 8 do 22, korzystnie 10 do 20 atomów węgla, a w przypadku eterów jedną lub więcej grupę glicerylową i/lub 1 do 20 grup etylenoksy i/lub propylenoksy.

Pewne anionowe środki powierzchniowo czynne, takie jak olefinosulfoniany i parafinosulfoniany są dostępne w handlu jedynie w postaci zawierającej pewną ilość dwusulfonianów, powstających jako produkty uboczne w normalnych metodach wytwarzania przemysłowego. Takie związki mają tendencję do solubilizowania środka powierzchniowo czynnego tak, jak czyni to hydrotrop. Jednakże olefino- i parafinosulfoniany łatwo tworzą stabilne kompozycje, które przy wirowaniu zawierają małą część sumy środka powierzchniowo czynnego w fazie wodnej i które wykazują oznaki Struktur kulistych. Te kompozycje są cennymi, nowymi detergentami pralniczymi i w związku z tym stanowią szczególny aspekt wynalazku.

Korzystnymi anionowymi środkami powierzchniowo czynnymi są sole sodowe. Innymi solami o wartości handlowej są sole potasowe, litowe, wapniowe, magnezowe, amonowe, monoetanoloaminowe, dwuetanoloaminowe, trójetanoloaminowe i alkiloaminowe zawierające do siedmiu alifatycznych atomów węgla.

Środek powierzchniowo czynny może ewentualnie zawierać lub składać się z związków niejonowych. Niejonowym środkiem powierzchniowo czynnym może być np. C_{10-22} alkanoloamid mono- lub dwu niższy alkanoloaminy, taki jak monoetanoloamid oleju kokosowego. Innymi niejonowymi środkami powierzchniowo czynnymi, które ewentualnie mogą być obecne są etoksylowane alkohole, etoksylowane kwasy karboksylowe, etoksylowane aminy, etoksylowane alkiloamidy, etoksylowane alkilofenole, etoksylowane estry gliceryny, etoksylowane estry sorbitu, etoksylowane estry fosforanowe i propoksylowane lub etoksylowane i propoksylowane analogi wszystkich powyższych niejonowych, wszystkie mające grupy C_8-22 alkilowe lub alkenylowe i do 20 grup etylenowych lub propylenoksy lub jakiegokolwiek inny niejonowy środek powierzchniowo czynny który dotychczas wprowadzano do proszkowych lub ciekłych kompozycji detergentu, np. tlenki aminy. Te ostatnie typowo mają co najmniej jedną grupę C_8-22 , ko-

rzystnie C_{10-20} alkilową lub alkenylową i do trzech niższych (np. C_{1-4} , korzystnie C_{1-2}) alkilowych.

Korzystnymi w wynalazku niejonowymi środkami powierzchniowo czynnymi są np. mające zakres równowagi hydrofilowej-lipofilowej 7-18, np. 12-15.

Pewne z detergentów według wynalazku mogą zawierać kationowe środki powierzchniowo czynne, a zwłaszcza kationowe zmiekczacze tkanin, zwykle jako mały udział sumy materiału czynnego. Wartościowe w wynalazku kationowe zmiekczacze tkanin obejmują czwartorzędowe aminy mające dwa długie łańcuchy (np. grupy C_{12-22} , typowo C_{16-20} , alkilowe lub alkenylowe) i dwie grupy alkilowe o łańcuchu krótkim (np. C_{1-4}) lub jedną grupę o łańcuchu krótkim i jedną grupę benzylową. Obejmują one również imidazolinę i czwartorzędowe imidazoliny mające dwie długołańcuchowe grupy alkilowe lub alkenylowe i amidoaminy i czwartorzędowane amidoaminy mające dwie długołańcuchowe grupy alkilowe lub alkenylowe. Czwartorzędowanymi zmiekczacami są zwykle sole anionów, które nadają pewien stopień rozpuszczalności w wodzie, takie jak mrówczany, octany, mleczany, winiany, chlorki, matanosiarczany, etanosiarczany, siarczany lub azotany. Środki według wynalazku mające charakter zmiekczaczy tkanin mogą zawierać smektyczne glinki.

Środki według wynalazku mogą również zawierać amfoteryczny środek powierzchniowo czynny, który może być włączony typowo do środka powierzchniowo czynnego mającego kationowy zmiekczacze tkanin lecz również może być włączony, zwykle jako składnik mniejszy ilościowo składników czynnych w jakimkolwiek inny z omawianych wyżej typów detergentu.

Amfoteryczne środki powierzchniowo czynne obejmują betainy, sulfobetainy i fosfobetainy, otrzymywane przez działanie na odpowiedni trzeciorzędowy związek azotowy mający długołańcuchową grupę alkilową lub alkenylową odpowiednim reagentem, takim jak kwas chlorooctowy lub propanosulton. Przykłady odpowiednich trzeciorzędowych związków azotowych obejmują trzeciorzędowe aminy mające jedną lub dwie długołańcuchowe grupy alkilowe lub alkenylowe, ewentualnie grupę benzylową i jakiegokolwiek inny podstawnik z krótkołańcuchową grupą alkilową; imidazolinę mającą jedną lub dwie długołańcuchowe grupy alkilowe lub alkenylowe i amidoaminy mające jedną lub dwie długołańcuchowe grupy alkilowe lub alkenylowe.

Dla fachowców w dziedzinie detergentów jest oczywiste, że wyżej opisane specyficzne typy środków powierzchniowo czynnych są jedynie przykładami częściej stosowanych środków powierzchniowo czynnych odpowiednich do użycia zgodnie z wynalazkiem. Wprowadzać można jakiegokolwiek środek powierzchniowo czynny zdolny do spełniania użytecznej funkcji w płynie pralniczym. Pełniejszy opis zasadniczych typów środków powierzchniowo czynnych jest podany w „Surface Active Agents and Detergents”, autorzy Schwartz, Perry i Berch.

Jak się przyjmuje, środek zwiększający efekt piorący detergentu jest w środku według wynalazku normalnie obecny, co najmniej częściowo, w postaci oddzielnych krystalitów zawieszonych w kompozycji. Krystality typowo mają wielkość do 60, np. 5 do 50 mikronów.

Stwierdzono, że preparaty zawierające jako środek zwiększający efekt piorący detergentu trójpolifosforan sodowy lub co najmniej znaczną ilość trójpolifosforanu sodowego w mieszaninie z innymi środkami zwiększającymi efekt piorący detergentu wykazują stabilność i ruchliwość w szerszym zakresie suchej masy niż odpowiednie preparaty z innymi środkami zwiększającymi efekt piorący detergentu. Takie preparaty są więc korzystne. Wynalazek daje jednakże również kompozycje zawierające inne środki zwiększające efekt piorący detergentu, takie jak trójpolifosforan potasowy, węglany, zeolity, nitrylotrójoctany, cytryniany, metafosforany, pirofosforany, fosfoniany, EDTA i/lub polikarboksylany, ewentualnie lecz korzystnie w mieszaninie z trójpolifosforanem. Obecne mogą być ortofosforany, korzystnie w mniejszej ilości, w mieszaninie z trójpolifosforanem, jak również krzemiany metali alkalicznych.

Te ostatnie są szczególnie korzystne i stanowią cechę korzystnych wykonaw wynalazku, gdyż spełniają kilka korzystnych funkcji. Nadają one wolną alkaliczność, pożądaną dla zmydlenia tłuszczów zawartych w glebie, inhibują korozję powierzchni aluminiowych w maszynach pralniczych i oddziałują jako środek zwiększający efekt piorący detergentu. Ponadto, są one efektywne jako elektrolity „wysalające” składniki czynne z głównie wodnej fazy ciekłej, przez to zmniejszając udział składnika czynnego w roztworze i poprawiając stabilność i płynność kompozycji. Tak więc korzystne kompozycje według wynalazku winny zawierać co najmniej 1% i do 12,3% wagowych, w stosunku do całości, korzystnie co najmniej 2% i do 10%, a najkorzystniej ponad 3% i do 6,5%, np. 3,5 do 5% krzemianu metalu alkalicznego, korzystnie krzemianu sodu, w przeliczeniu na SiO_2 .

Typowo, krzemian stosowany do wytwarzania powyższych kompozycji ma stosunek $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ od 1:1 do 1:2 lub 1:1,5 do 1:1,8. Należy jednak rozumieć, że jako składnik kompozycji można stosować krzemian o jakiegokolwiek wartości stosunku Na_2O (lub innej zasady) do SiO_2 lub nawet sam dwutlenek krzemu, a konieczną dodatkową alkaliczność uzyskać przez dodanie innej zasady, takiej jak węglan lub wodorotlenek sodu. Preparaty nie przeznaczone do użycia w maszynach pralniczych nie wymagają krzemianów, jeżeli zawierają alternatywne źródło alkaliczności.

Środek zwiększający efekt piorący detergentu stanowi normalnie co najmniej 15% wagowych kompozycji, korzystnie co najmniej 20%. Korzystnym stosunkiem środka zwiększającego efekt piorący detergentu do środka powierzchniowo czynnego jest powyżej 1:1, zwłaszcza 1,2:1 do 5:1.

Stężenie rozpuszczonego materiału organicznego, a zwłaszcza składników czynnych w głównie wodnej fazie ciekłej korzystnie jest utrzymywane

na niskim poziomie. Można to uzyskać przez dobór, tak dalece jak to jest możliwe, środków powierzchniowo czynnych które są niezbyt rozpuszczalne w głównie wodnej fazie i utrzymywanie na minimalnym poziomie ilości lepiej rozpuszczalnego środka powierzchniowo czynnego, który jest pożądanym w danym zastosowaniu. Dla danego układu środków powierzchniowo czynnych i ładunku czynnego zwykle możliwe jest stabilizowanie układu, według jednego z wykonaw wynalazku, przez włączenie do co najmniej głównie wodnej fazy odpowiedniej ilości elektrolitu.

Elektrolit ogranicza rozpuszczalność składnika czynnego w co najmniej głównie wodnej fazie, przez co zwiększa udział środka powierzchniowo czynnego dostępnego dla wytworzenia matrycy stałej lub w postaci ciekłego kryształu, która stabilizuje kompozycję według wynalazku. Dalszym efektem obecności elektrolitu jest podniesienie temperatury przejścia środka powierzchniowo czynnego z fazy G do fazy stałej. Konsekwencją wzrostu temperatury przemiany fazowej jest wzrost minimalnej temperatury powyżej której środek powierzchniowo czynny tworzy fazę ciekłą lub ciekłego kryształu. Stąd środki powierzchniowo czynne które w obecności wody normalnie są ciekłymi kryształami lub micelarnymi roztworami wodnymi w temperaturze pokojowej mogą być w obecności elektrolitu więzione, z wytworzeniem matrycy fazy stałej lub fazy G.

Korzystnie, zawartość elektrolitu w co najmniej głównie wodnej fazie jest wystarczająca dla uzyskania stężenia kationów metali alkalicznych, metali ziem alkalicznych i amonowego co najmniej 0,8, korzystnie 1,2, np. 2,0 do 4,5 gramojonów na litr. Stabilność układu można dalej zwiększyć przez wprowadzenie, tak dalece jak to jest możliwe, wymaganych w kompozycji anionów w solach, które mają wspólny kation, korzystnie sodowy. Tak więc np. korzystnym środkiem zwiększającym efektywność detergentu jest trójpolifosforan sodowy, korzystnymi anionowymi środkami powierzchniowo czynnymi są sole sodowe siarczanych lub sulfonowanych anionowych środków powierzchniowo czynnych, czynniki przeciwdrobnoustrojowe, np. karboksymetyloceluloza, krzemiany lub sole zasadowe, np. węglany również korzystnie są obecne w postaci soli sodowych. W celu zwiększenia stężenia elektrolitów i ograniczenia stężenia składników czynnych można dodawać chlorek sodowy, siarczan sodowy lub inne rozpuszczalne sole nieorganiczne do głównie wodnej fazy ciekłej. Jednakże elektrolitem korzystnym jest krzemian sodowy. Metale ziem alkalicznych normalnie są obecne jedynie wówczas, gdy składniki czynne obejmują środki powierzchniowo czynne, takie jak olefinosulfoniany lub niejonowe, które tolerują ich obecność.

Alternatywnie, lecz mniej korzystnie możliwe jest wybranie soli potasu, amonu, niższych amin, alkanoloamin lub nawet mieszanych kationów.

Korzystnie, co najmniej dwie trzecie wagi składników funkcyjnych winno być w fazie dającej się oddzielić od co najmniej głównie wodnej fazy

ciekłej, korzystnie co najmniej 75%, np. co najmniej 80%.

Stężenie składnika czynnego w głównie wodnej fazie ciekłej wynosi zwykle poniżej 10% wagowych, korzystnie poniżej 7% wagowych, a zwłaszcza poniżej 5% wagowych, np. poniżej 2% wagowe. W większości najefektywniejszych środków według wynalazku stężenie składnika czynnego rozpuszczonego w głównie wodnej fazie ciekłej wynosi poniżej 1%, np. poniżej 0,5%.

Stężenie rozpuszczonych ciał stałych w głównie wodnej fazie ciekłej może być oznaczone przez wydzielenie próbki wodnej cieczy, np. przez wirowanie, z wytworzeniem klarownej warstwy wodnej i odparowanie tej warstwy do stałej wagi w 110°C.

Wielkość cząstek jakiegokolwiek fazy stałej winna być poniżej powodującej sedimentację. Krytyczna granica maksymalnej wielkości cząstek będzie zmieniać się w zależności od ciężaru właściwego cząstek i ciężaru właściwego fazy ciągłej oraz granicy plastyczności kompozycji.

Środki według wynalazku korzystnie zawierają inhibitor wzrostu cząstek. Przyjmuje się, że cząsteczka inhibitora wzrostu adsorbuje się na powierzchni zawieszonych krystalitów słabo rozpuszczalnych ciał stałych, zapobiegając odkładaniu na nich dalszych ciał stałych z nasyconego roztworu w głównie wodnej fazie ciekłej. Typowymi inhibitorami wzrostu cząstek są sulfonowane związki aromatyczne. Tak więc np. alkilobenzenosulfonian sodowy, taki jak dodecylbenzenosulfonian sodowy gdy obecny jest jako środek powierzchniowo czynny jest również inhibitorem wzrostu cząstek i może wystarczać do utrzymania cząstek np. środka zwiększającego efekt piorący detergentu w pożądanym zakresie wielkości, bez dodatkowych stabilizatorów. Podobnie, niższe alkilobenzenosulfoniany, takie jak ksylenosulfonian sodowy lub toluenosulfonian sodowy mają czynność stabilizującą i konwencjonalnie są dodawane do ciekłych detergentów jako hydrotropy. W środku według wynalazku obecność niższych alkilobenzenosulfonianów jest mniej korzystna. Efektywnymi inhibitorami wzrostu kryształów są ulfonowane naftaleny, zwłaszcza metylnaftalenosulfoniany. Nie są one jednakże normalnymi składnikami kompozycji detergentowych i z powodu kosztów nie są korzystne. Innymi inhibitorami wzrostu cząstek są rozpuszczalne w wodzie pochodne polisacharydów, takie jak karboksymetyloceluloza sodowa, które często są włączane do kompozycji detergentowych jako czynnik przeciwdziałający redepozycji brudu. Korzystna jest obecność małych ich ilości w środku według wynalazku, wystarczająca dla spełniania normalnych funkcji w kompozycjach detergentowych i ułatwienia stabilizacji zawiesiny lecz korzystnie nie wystarczająca dla znaczącego zwiększenia lepkości głównie wodnej fazy ciekłej, pogarszającej płynność kompozycji.

Inną grupę inhibitorów wzrostu cząstek, które ewentualnie mogą wchodzić w skład kompozycji według wynalazku są sulfonowane barwniki organiczne, zwłaszcza sulfonowane związki aroma-

tyczne oddziałujące jako czynniki wybielające optycznie, które czasami wchodzą w skład preparatów proszkowych. Typowymi przykładami są 4,4'-bis-/4-fenyl-1,2,3-triazol-2-ilo-2,2'-stilbeno dwusulfoniany i 4,4'-dwufenilowinyleno-2,2'-dwufenilodwusulfoniany. Takie inhibitory wzrostu mogą być wprowadzane zamiast lub częściowo razem z np. sulfonowanym środkiem powierzchniowo czynnym.

Innymi efektywnymi inhibitorami wzrostu cząstek są środki powierzchniowo czynne takie jak lignosulfoniany i C_{6-18} alkanosulfoniany. Te ostatnie mogą być również obecne jako część zawartości środka powierzchniowo czynnego kompozycji.

Korzystna jest również obecność inhibitora aglomeracji. Inhibitorem aglomeracji w środku według wynalazku może być dogodnie również karboksymetyloceluloza sodowa. Korzystne jest, by kompozycja zawierała efektywny inhibitor aglomeracji chemicznie różniący się od inhibitora wzrostu cząstek, pomimo tego, że np. karboksymetyloceluloza sodowa może pełnić obie funkcje. Przy sporządzaniu kompozycji detergentowej czasami korzystne jest dodanie do kompozycji inhibitora wzrostu kryształów przez inhibitorem aglomeracji i dodanie inhibitora aglomeracji następnie do fazy stałej, tak, by inhibitor wzrostu kryształów był wpięty zaadsorbowany na cząsteczkach stałych, inhibując ich wzrost, a inhibitor aglomeracji następnie wprowadzany dla inhibitowania aglomeracji pokrytych cząstek.

Innymi inhibitorami aglomeracji, które mogą być mniej korzystne są poliakrylany i inne poliestry kwasów karboksylowych, poliwinylpirolidon, karboksymetylowana skrobia i lignosulfoniany.

Stężenie inhibitora wzrostu kryształów i inhibitora aglomeracji może zmieniać się w szerokim zakresie, w zależności od udziału cząstek stałych i ich natury oraz natury związku stosowanego jako inhibitor i od tego, czy związek spełnia w kompozycji dodatkową funkcję. Przykładowo, Korzystna zawartość alkilobenzenosulfonianu jest jak podano wyżej rozważając zawartość środka powierzchniowo czynnego. Korzystną zawartością karboksymetylocelulozy sodowej jest do 2,5% wagowych kompozycji, korzystnie 0,5 do 2% wagowych, np. 1 do 2%, choć znacznie wyższa zawartość, do 3 lub nawet 5% nie jest wykluczona, jeżeli nie wpływa ujemnie na płynność danego środka. Sulfonowane wybielacze optyczne typowo mogą być obecne w ilości od 0,05 do 1% wagowych, np. 0,1 do 0,3%, choć w pewnych kompozycjach zawartość ich może dochodzić do 5%.

Środki według wynalazku korzystnie mają odczyn zasadowy. Pożądane jest buforowanie ich buforem zasadowym do pH powyżej 8, np. powyżej 9, korzystnie powyżej 10 w roztworze pralniczym zawierającym środek rozcieńczony do zawartości suchej masy 5%. Korzystnie, ich wolna alkaliczność jest taka, że doprowadzenie 100 ml rozcieńczonego roztworu środka, zawierającego 0,5% suchej masy, do pH 9 wymaga 0,4 do 12,

korzystnie 3 do 10 ml N/10 HCl, choć dopuszczalne handlowo mogą być także środki mające wyższą alkaliczność. Ogólnie, niższa alkaliczność jest mniej dopuszczalna w praktyce handlowej, choć nie jest wyłączona z zakresu wynalazku.

Jako zasadowy bufor korzystnie stosuje się trójpolfosforan sodowy, a alkaliczność nadaje, co najmniej częściowo, krzemian sodowy. Innym mniej korzystnym buforem zasadowym jest węglan sodowy.

Dotychczas ciekłe kompozycje detergentowe zawierały w znacznym stężeniu hydrotropy i/lub mieszające się z wodą organiczne rozpuszczalniki wodorotlenowe, takie jak metanol, etanol, izopropanol, glikol, gliceryna, glikol polietylenowy i glikol polipropylenowy. Takie dodatki często są konieczne dla stabilizacji preparatów grupy I. Jednakże w preparatach według wynalazku grupy II i III mogą one mieć efekt destabilizujący, co często dla utrzymania stabilności wymaga dodatkowych ilości elektrolizy. Są to ponadto składniki drogie i nie funkcjonalne. Jednakże w pewnych przypadkach mogą one promować płynność. Nie są więc one całkowicie wykluczone ze środków według wynalazku, lecz korzystne jest ograniczenie ich obecności do minimum zapewniającego wystarczającą płynność. Jeżeli ich obecność dla tego celu nie jest konieczna, to lepiej by ich nie było.

Dobór odpowiedniego ładunku czynnego zwykle jest ważny dla uzyskania żądanej stabilności i płynności. Optymalny ładunek czynny może znacznie zmieniać się od jednego typu preparatu do drugiego. Ogólnie nie jest możliwe zagwarantowania niesedementującej kompozycji o ładunku czynnym poniżej około 35% wagowych, choć pewne typy preparatów mogą być uzyskane w postaci nie sedementującej przy ładunku czynnym poniżej 30%, a czasami tak niskim jak 25%. Zwłaszcza preparaty na bazie mydła uzyskano przy ładunku czynnym poniżej 25%, np. 24%. Nie wyklucza się możliwości otrzymywania takich preparatów o ładunku czynnym niższym, od 20%.

Dotychczasowe odnośniki do trwałych kompozycji o niskim ładunku czynnym ograniczają się do preparatów ze specjalnymi stabilizatorami lub nie dających zawiesin wystarczająco trwałych dla zaspokojenia normalnych kryteriów handlowych.

Dla każdego danego preparatu według wynalazku można określić zakres ładunku czynnego, w jakim kompozycja jest zarówno trwała jak i płynna. Zwykle poniżej tego zakresu występuje sedimentacja, a powyżej preparat staje się zbyt lepki. Dopuszczalny zakres można określić rutynowo dla danego preparatu, stosując minimum wody wymaganej do utrzymania kompozycji dającej się mieszać do sporządzenia zawiesiny, którą następnie progresywnie rozcieńcza się i obserwuje na oznaki sedimentacji w odpowiednim czasie. Dla pewnych preparatów dopuszczalny zakres ładunku czynnego może wynosić od 30 lub 35 do 60 lub nawet 70% wagowych, a dla innych może być węższy, np. 40 do 45% wagowych.

Jeżeli powyższymi sposobami nie można określić zakresu trwałej płynności, to preparat winien być zmodyfikowany zgodnie ze wskazówkami, np. przez dodanie większej ilości roztworu krzemianu sodu lub innego elektrolitu. Typowo, preparaty grupy III wykazują podwyższenie granicy plastyczności ze zwiększeniem ładunku czynnego. Minimalny ładunek użyteczny dla takich typowych preparatów grupy III zwykle odpowiada granicy plastyczności około 10—12 dyn/cm².

Środek według wynalazku w wielu przypadkach może być łatwo sporządzony przez zmieszanie składników. Jednakże pewne preparaty według wynalazku nie są w pełni trwałe, jeżeli podda się je długiemu lub energicznemu mieszaniu. W pewnych przypadkach ekstremalnych produkt może wymagać rozdrobnienia w obecności fazy ciekłej. Nie jest wykluczone użycie do tego celu młyna koloidalnego, lecz zwykle nie jest ono konieczne. W pewnych przypadkach mieszanie przy dużej sile ścinającej daje produkty o wysokiej lepkości.

W sporządzaniu stabilnej, strukturalizowanej mieszaniny według wynalazku często ważna jest kolejność i warunki mieszania składników. Układ zawierający wodę, dodecylobenzenosulfonian sodowy, monoetanoloamid oleju kokosowego, trójpolfosforan sodowy, krzemian sodowy, karboksymetylocelulozę sodową i wybielacz optyczny, o zawartości suchej masy 45% wagowych, był nietrwały gdy składniki były mieszane w wyżej podanym porządku, lecz gdy monoetanoloamid oleju kokosowego i trójpolfosforan sodowy były dodane jako ostatnie ze składników funkcjonalnych otrzymano stabilną kompozycję.

Sposobem sporządzania, który okazał się ogólnie odpowiedni do otrzymywania trwałych mieszanin z tych preparatów, z których można je było otrzymać jest mieszanie składników czynnych lub ich wodnianów, w postaci stężonej, ze stężonym (np. 30 do 60%, korzystnie 45—50%) wodnym roztworem krzemianu lub, alternatywnie, stężonym roztworem jakiegokolwiek nie czynnego powierzchniowo elektrolitu wymaganego w preparacie. Następnie dodaje się inne składniki, takie jak czynniki przeciwdrepopozycyjne, wybielacze optyczne i czynniki pieniające. Środek zwiększający efekt piorący detergentu, jeżeli nie jest wymagany w pierwotnym roztworze elektrolitu, może być dodany jako ostatni. Przy mieszaniu, z każdym składnikiem dodaje się wody, w takiej tylko ilości, by utrzymać kompozycję płynną i jednorodną. Gdy obecne są wszystkie składniki funkcyjne, mieszaninę rozcieńcza się do żądanego ładunku czynnego. Typowo, mieszanie przeprowadza się w temperaturze pokojowej. Dla uzyskania odpowiedniej dyspersji, pewne składniki, np. niejonowe środki powierzchniowo czynne, takie jak monoetanoloamid oleju kokosowego, wymagają łagodnego podgrzania, np. do 40°C. Ten stopień ogrzania można zwykle uzyskać z ciepła hydratacji trójpolfosforanu sodowego. Dla zapewnienia wystarczającego podgrzania, korzystnie jest dodawać trójpolfosforan w postaci bezwodnej, zawierającej odpowiednio wysoki udział modyfikacji powodującej wy-

soki wzrost temperatury, zwanej zwykle fazą I.

Powyższa procedura jest tylko jedną z kilku, jakie mogą być z powodzeniem stosowane dla wszystkich lub większości środków według wynalazku. Niektóre preparaty są bardziej niż inne wrażliwe na kolejność i temperaturę mieszania.

Typowo, preparaty według wynalazku mogą być jednego z następujących typów: (A) nie-mydło typu anionowego, w którym składnik czynny korzystnie składa się co najmniej zasadniczo z siarczanowanego lub sulfonowanego anionowego środka powierzchniowo czynnego, ewentualnie z małym udziałem środka niejonowego; (B) detergent na bazie mydła, w którym składnik czynny stanowi lub zawiera w istotnej ilości mydło, łącznie ewentualnie z niejonowym i/lub siarczanowanym lub sulfonowanym anionowym środkiem powierzchniowo czynnym; (C) typ niejonowy, w którym składnik czynny stanowi, co najmniej głównie, niejonowy środek powierzchniowo czynny, ewentualnie z udziałem małej ilości anionowego środka powierzchniowo czynnego, mydła, kationowego zmiękczacza tkanin i/lub amfoterycznego środka powierzchniowo czynnego.

Powyższe typy nie stanowią wyczerpującej listy typów preparatu według wynalazku, który obejmuje również inne, nie zestawione powyżej typy.

Rozważając różne typy reparatorów wynalazku bardziej szczegółowo, można w typie A wyróżnić wysoce pieniące preparaty typu siarczanowego lub sulfonianowego i nisko pieniące preparaty.

Wysoce pieniące preparaty typu A typowo mogą bazować na C_{10-14} alkilo (łańcuch prosty lub rozgałęziony) benzenosulfonianach sodowych i/lub siarczanach C_{10-18} alkilowych i/lub 1—10 moli eterów siarczanach alkilowych. Dla ułatwienia płukania tkaniny mogą być obecne małe ilości (np. do 10% wagi kompozycji) mydła. Ewentualnie, jako pobudzające i stabilizatory piany, mogą być obecne, w ilości zwykle do około 6% suchej masy kompozycji, czynniki niejonowe, takie jak monoetanoloamid lub dwuetanoloamid C_{12-18} acylu (np. acylu oleju kokosowego) lub ich etoksyloowane pochodne, etoksylowany alkilofenol, alkohole tłuszczowe lub ich etoksyloowane pochodne.

Alkilobenzenosulfonian sodowy może być w powyższych preparatach całkowicie lub częściowo zastąpiony innymi sulfonowanymi środkami powierzchniowo czynnymi, takimi jak ksylene- lub toluenosulfoniany alkilowe lub np. siarczany eterów alkilowych (korzystnie) lub siarczany alkilu, parafinosulfoniany i olefinosulfoniany, sulfonowane estry kwasów karboksylowych i estry i amidy tych kwasów, w tym sulfobursztyniany i pochodne sulfonowe amidów kwasu bursztynowego, siarczany eterów alkilofenylowych, siarczany eterów monoetanoloamidów acyli tłuszczowych lub ich mieszaniny.

W szczególnym wykonaniu, wynalazek daje nie sedymentującą, płynną kompozycję detergentową zawierającą wodę, 15 do 60% suchej wagi środka powierzchniowo czynnego, w odniesieniu do suchej masy kompozycji, co najmniej częściowo

obecnego w postaci dającej się oddzielić fazy lamelarnej i 20 do 80% suchej wagi środka zwiększającego efekt piorący detergentu, w odniesieniu do suchej masy kompozycji, co najmniej częściowo obecnego w postaci zawieszonego ciała stałego; w której środek powierzchniowo czynny stanowi anionowy, siarczanowany lub sulfonowany środek powierzchniowo czynny, ewentualnie łącznie z mniejszą ilością, do 20% suchej masy kompozycji niejonowego czynnika pieniącego i/lub stabilizatora piany i do 6% suchej masy kompozycji mydła.

Korzystnie, siarczanowanym lub sulfonowanym anionowym środkiem powierzchniowo czynnym jest głównie alkilobenzenosulfonian, korzystnie sodowy, np. C_{10-14} alkilobenzenosulfonian sodowy. W nieobecności pobudzacza piany udział alkilobenzenosulfonianu wynosi korzystnie 20 do 60%, np. 30 do 55% suchej masy kompozycji.

Alternatywnie, anionowy środek powierzchniowo czynny może stanowić mieszanina alkilobenzenosulfonianu i alkilosiarczanu i/lub siarczanu eteru alkilowego i/lub siarczanu eteru alkilofenylowego w stosunku wagowym np. od 1:5 do 5:1, typowo 1:2 do 2:1, korzystnie 1:1,5 do 1,5:1, np. 1:1. W tym ostatnim przypadku sumaryczna ilość anionowego środka powierzchniowo czynnego wynosi 15 do 50%, np. 20 do 40% suchej masy kompozycji.

alkilosiarczan i/lub alkiloeterosiarczan do stosowania w mieszaninie z alkilobenzenosulfonianem typowo ma przeciętnie 0 do 5 grup etylenoksy na cząsteczkę siarczanu, np. 1 do 2 takie grupy.

W alternatywnym typie preparatu A anionowy środek powierzchniowo czynny stanowi zasadniczo alkilosiarczan i/lub alkiloeterosiarczan. Sumaryczne stężenie składników czynnych w nieobecności pobudzacza piany wynosi korzystnie 15 do 50% suchej masy kompozycji. Typowo, składniki czynne zawierają przeciętnie 0 do 5, np. 0,5 do 3 grup etylenoksy na cząsteczkę siarczanowego środka powierzchniowo czynnego. Długość łańcucha alkilu tłuszczowego korzystnie wynosi 10 do 20 C. z tym, że przy wyższej zawartości grupy etylenoksy korzystna jest większa długość łańcucha.

Powyższe typy można zmieniać zastępując całość lub część zawartości czynnika anionowo czynnego jakimkolwiek spośród wyżej podanych siarczanowanych lub sulfonowanych anionowych środków powierzchniowo czynnych.

Dla ułatwienia płukania tkaniny można do któregośkolwiek z powyższych preparatów detergentowych dodawać mydła. Mydło korzystnie jest obecne w tym celu w stężeniu od 0 do 6, korzystnie 0,1 do 4, np. 0,5 do 2% suchej masy kompozycji. Ilość mydła korzystnie wynosi mniej niż 25% sumy siarczanowanych i sulfonowanych środków powierzchniowo czynnych, dla zapobieżenia niszczeniu piany. Typowo ilość mydła wynosi poniżej 10%.

Do wysoce pieniących anionowych detergentów wszystkich powyższych typów można wprowadzać pobudzające i/lub stabilizatory piany. Typowo są to niejonowe C_{10-18} alkilowe środki powierzchniowo

wo czynne, takie jak monoetanolamid lub dwu-
etanolamid oleju kokosowego, lub ich pochodne
etoksyłowe, pochodne etoksyłowe alkilofenoli, alko-
hole tłuszczowe lub ich pochodne etoksyłowe lub
etoksyłowe pochodne kwasów tłuszczowych. Po-
budzacz i/lub stabilizator piany dodaje się typowo
w ilości do 20% suchej masy kompozycji, np. 0,1
do 6, korzystnie 0,5 do 4%. Obecność pobudzacza
i/lub stabilizatora piany może pozwolić na zmniej-
szenie sumarycznego stężenia składników czyn-
nych w produkcie wysoce pieniącym. Typowo,
kompozycje zawierające alkilobenzenosulfonian z
pobudzaczem i/lub stabilizatorem piany będą za-
wierać 15 do 40% alkilobenzenosiarczanu, w od-
niesieniu do suchej masy kompozycji, korzystnie
20 do 36%, np. 25% i 2 do 6%, np. 4% niejonowe-
go środka powierzchniowo czynnego. Mniejszy
udział anionowego środka powierzchniowo czyn-
nego jest korzystny przy dużym udziale sulfono-
wanych anionowych środków powierzchniowo
czynnych i odwrotnie. Podobnie można zmniej-
szyć zawartość składników czynnych w wyżej o-
mówionych preparatach przez dodanie pobudza-
czy i/lub stabilizatorów piany.

Środkiem zwiększającym efekt piorący deter-
gentu jest korzystnie trójpolifosforan sodowy,
ewentualnie lecz korzystnie z małym udziałem roz-
puszczalnego krzemianu, choć zamiast nich można
stosować wyżej opisane alternatywne środki
zwiększające efekt piorący oraz ich mieszaniny.
Udział środka zwiększającego efekt piorący deter-
gentu w preparatach typu A wynosi zwykle co
najmniej 30% suchej masy kompozycji, korzystnie
35 do 85%, np. 40 do 80%. Szczególnie ko-
rzystną zawartością środka zwiększającego efekt
piorący detergentu jest 50 do 70% suchej masy.
Pożądaną wartością stosunku środka zwiększają-
cego efekt piorący detergentu do składników czyn-
nych jest 1:1, korzystnie od 1,2:1 do 4:1, np.
od 1,5:1 do 3:1.

Nisko pieniące preparaty typu A są zwykle za-
leżne od obecności mniejszego udziału siarczano-
wanego lub sulfonowanego anionowego środka
powierzchniowo czynnego niż preparaty typu wy-
soce pieniącego, łącznie z wyższym, lecz nadal ma-
łym udziałem mydła i/lub dodatkiem czynnika
przeciwpiennego, takiego jak niejonowy silikon
lub ester fosforanowy.

W drugim specyficznym wykonaniu wynalazek
daje więc nie sedymentujący, płynny, ciekły śro-
dek detergentowy na bazie wody, składający się z
co najmniej głównie wodnej fazy zawierającej
elektrolit w roztworze i zawieszone cząstki środ-
ka zwiększającego efekt piorący detergentu, który
to środek zawiera 15 do 50% składnika czynnego,
w odniesieniu do suchej masy, co najmniej 30%
środka zwiększającego efekt piorący detergentu,
w odniesieniu do suchej masy, stosunek środka
zwiększającego efekt piorący detergentu do skład-
nika czynnego powyżej 1:1 i ewentualnie zwykle
mniejsze ilościowo składniki, przy czym środek
powierzchniowo czynny stanowi 15 do 50%, w od-
niesieniu do suchej masy kompozycji, siarczano-
wanego i/lub sulfonowanego anionowego środka

powierzchniowo czynnego i efektywną ilość co
najmniej jednego czynnika przeciwpiennego.

Korzystnie, czynnik przeciwpienny jest wybrany
spośród mydła, w stosunku do wagi siarczanowa-
nego lub sulfonowanego anionowego środka po-
wierzchniowo czynnego w ilości 20 do 60%, C_{16-20}
alkilo niejonowego czynnika przeciwpiennego, w
ilości do 10% suchej masy kompozycji, C_{16-20} al-
kilowego estru fosforanowego w ilości do 10% su-
chej masy kompozycji i silikonowych środków
przeciwpiennych.

Działanie mydła jako środka przeciwpiennego
jest zależne od stosunku mydła do siarczanowa-
nego lub sulfonowanego anionowego środka prze-
ciwpiennego. W ilości 10% lub mniejszej mydło
nie jest efektywne jako czynnik przeciwpienny
lecz jest użyteczne jako czynnik ułatwiający płu-
kanie w wysoce pieniących kompozycjach deter-
gentowych. Czynność przeciwpienna wymaga mi-
nimalnego udziału mydła około 20%, w odniesie-
niu do siarczanowanego i/lub sulfonowanego
środka przeciwpiennego. Jeżeli udział mydła w
detergencie typu A wynosi 60% wagowych udziału
siarczanowanego/sulfonowanego środka po-
wierzchniowo czynnego, to czynność przeciwpienna
ulega zmniejszeniu. Korzystnie, udział mydła wy-
nosi 25 do 50% wagi siarczanowanego/sulfonowa-
nego środka powierzchniowo czynnego.

Niskopieniające środki powierzchniowo czynne ty-
pu A mogą zawierać oprócz lub zamiast mydła
niejonowy czynnik przeciwpienny. Może to być
np. monoetanolamid C_{16-20} acylu, np. monoetano-
loamidowa pochodna oleju rzepakowego, etoksyło-
wany C_{16-22} alkilofenol, etoksyłowany alkohol
 C_{16-20} lub etoksyłowany kwas tłuszczowy C_{16-22} .
Alternatywnie lub dodatkowo kompozycja może
zawierać sól estru mono i/lub dwualkilowego
 C_{16-22} kwasu fosforowego. Niejonowy lub typu
estru fosforanowego czynnik przeciwpienny typo-
wo jest obecny w preparacie w ilości do 10%,
korzystnie 2 do 8%, np. 3 do 4%, w odniesieniu do
suchej masy.

Stosować można również silikonowe środki
przeciwpienne, same lub jako część czynnika.
Efektywne stężenie tych ostatnich w preparacie
jest zwykle znacznie niższe niż w przypadku in-
nych wyżej omówionych czynników przeciwpien-
nych. Typowo wynosi ono poniżej 2%, korzystnie
poniżej 0,1%, zwykle 0,01 do 0,05%, np. 0,02% su-
chej masy preparatu.

Preparaty typu A korzystnie zawierają zwykle
mniejsze ilościowo składniki. Dodawać można
pewnych zmiękczaczy tkanin, takich jak glinki,
jednakże kationowe zmiękczacze tkanin zwykle nie
są efektywne w preparatach na bazie anionowych
środków powierzchniowo czynnych, choć czasami
mogą być zawarte w specjalnie formułowanych
układach.

Preparaty typu B według wynalazku zawierają
mydło jako podstawowy składnik. Mogą one po-
nadto zawierać małe ilości niejonowych lub innych
anionowych środków powierzchniowo czynnych.

Typowa procentowa zawartość suchej masy w
preparatach typu B może być niższa niż w pre-

paratach typu A, np. 25 do 60%, korzystnie 29 do 45%. Sumaryczna zawartość składników czynnych stanowi zwykle 10 do 60%, korzystnie 15 do 40%, np. 20 do 30% suchej masy kompozycji. Ilość środka zwiększającego efekt piorący detergentu wynosi typowo 30 do 80% suchej masy. Ogólnie, ruchliwość preparatów typu B można polepszyć dodając odpowiednią ilość rozpuszczalnego w wodzie nieorganicznego elektrolitu, zwłaszcza krzemianu sodu.

Wysoce pieniące preparaty mydlane mogą typowo zawierać jako składnik czynny zasadniczo mydło, ewentualnie z małym udziałem pobudzacza i/lub stabilizatora piany, jak opisano w odniesieniu do preparatów typu A i/lub siarczanowego anionowego pobudzacza piany, takiego jak siarczan eteru alkilowego lub eter alkilowy sulfobursztynianu.

Nisko pieniące preparaty typu B mogą zawierać małe ilości mydła łącznie z małą ilością siarczanowanego lub sulfonowanego anionowego środka powierzchniowo czynnego, czynnika przeciwpianego typu niejonowego lub esteru fosforanowego i/lub silikonu.

Stosunek między siarczanowanym i/lub sulfonowanymi anionowymi środkami powierzchniowo czynnymi a mydłem w niskopieniących preparatach typu B jest odwrotny niż w niskopieniących preparatach typu A. W preparatach typu B siarczanowany i/lub sulfonowany anionowy środek powierzchniowo czynny oddziałuje na pianę jako czynnik supresyjny gdy jest obecny w ilości od około 20 do około 60% wagi mydła.

Czynniki przeciwpienne typu niejonowego, estru fosforanowego i silikonowego dogodnie są jak opisano w odniesieniu do detergentów typu A.

Detergenty typu B mogą zawierać jakiekolwiek zwykle mniejsze ilościowo składniki. Jak w przypadku preparatów typu A, kationowe zmiękczacze tkanin normalnie nie są włączane lecz mogą być obecne inne zmiękczacze tkanin.

Niejonowe detergenty typu C stanowią szczególnie ważny aspekt wynalazku. Występuje trend w kierunku stosowania niejonowych środków powierzchniowo czynnych w detergentach pralniczych, spowodowany wzrastającym udziałem włókien sztucznych w przeciętnym praniu. Do czyszczenia takich włókien nadają się szczególnie środki niejonowe, jednakże dotychczas nie ukazał się na rynku odpowiedni, zawierający efektywną ilość środka zwiększającego efekt piorący detergentu preparat.

Nawet w dziedzinie proszków detergentowych dobór i poziom niejonowych środków powierzchniowo czynnych jest ograniczony. Wiele spośród wyżej opisanych preparatów detergentowych według wynalazku daje stabilne, płynne, ciekłe kompozycje detergentowe mające właściwości pralnicze równoważne właściwościom preparatów proszkowych lub kompozycji, które łatwo mogłyby być formułowane jako proszki. Jednakże dotychczas nie było możliwe formułowanie pewnych typów potencjalnie pożądaných detergentów na bazie niejonowej, nawet w postaci proszków. Jest tak

dlatego, że „stałe” kompozycje zawierające wystarczająco wysoki udział pożądanego niejonowego środka powierzchniowo czynnego często tworzą kleiste proszki, które nie płyną swobodnie i mogą powodować trudności w paczkowaniu i magazynowaniu. Takie środki powierzchniowo czynne były dotychczas ograniczone do udziału w proszkach detergentowych poniżej proporcji optymalnej lub do preparatów ciekłych o niskim ładunku czynnym lub przeznaczonych do małego obciążenia.

Wynalazek daje więc, w korzystnym wykonaniu, nie sedymentujący, płynny, ciekły środek detergentowy na bazie wody, zawierający co najmniej jedną głównie wodną fazę ciekłą, co najmniej jedną inną fazę zawierającą środek powierzchniowo czynny i stały środek zwiększający efekt piorący detergentu, który to środek zawiera 10 do 50%, w odniesieniu do suchej masy, składnika czynnego i 30 do 80%, w odniesieniu do suchej masy, środka zwiększającego efekt piorący detergentu, przy czym w skład składników czynnych wchodzi co najmniej znaczna część niejonowych środków powierzchniowo czynnych mających wartość równowagi hydrofilowo-lipofilowej 10 do 18.

Korzystnie, środek powierzchniowo czynny jest obecny jako dające się oddzielić ciało stałe lub jako fazę ciekłą kryształową.

Według tego wykonania wynalazku może być użyty każdy spośród opisanych uprzednio niejonowych środków powierzchniowo czynnych lub jakakolwiek ich mieszanina. Korzystnie, środek powierzchniowo czynny zawiera grupę C_{12-18} alkilową, zwykle o łańcuchu prostym, choć nie są wykluczone grupy węglowodorowe o łańcuchu prostym i/lub nienasycone. Korzystnie, obecne niejonowe środki powierzchniowo czynne mają przeciętną wartość równowagi hydrofilowo-lipofilowej 12 do 15.

W preparatach typu C korzystnym niejonowym środkiem powierzchniowo czynnym jest etoksylowany alkohol tłuszczowy. Dla wysoce pieniących preparatów typu C korzystne są niejonowe środki powierzchniowo czynne z grupami alkilowymi C_{12-18} , mające 8 do 20 grup etylenoksy, etoksylowane alkilofenole mające 6–12 alifatycznych atomów węgla i 8 do 20 grup etylenoksy, ewentualnie łącznie z mniejszą ilością, np. 0 do 20% suchej masy kompozycji, anionowego środka powierzchniowo czynnego, korzystnie siarczanowanego lub sulfonowanego, np. alkilobenzenosulfonianu, alkilosiarczanu, eterosiarczanu, parafinosulfonianu, olefinosulfonianu lub któregośkolwiek z wyżej opisanych siarczanowanych lub sulfonowanych środków powierzchniowo czynnych, lecz bez istotnej ilości czynnika przeciwpianego. Preparat może jednakże zawierać niejonowy pobudzacz i/lub stabilizator piany, taki jak monoetanoloamid C_{10-18} acylu, typowo w ilościach jak wyżej opisano w odniesieniu do preparatów typu A. Korzystnie, niejonowe składniki czynne łącznie mają wartość równowagi hydrofilowo-lipofilowej 12–15.

Szczególnie korzystne są nisko pieniące niejonowe środki według wynalazku. Korzystnie zawie-

rają one 10 do 40%, w odniesieniu do suchej masy kompozycji, niejonowych środków powierzchniowo czynnych z grupami C_{12-18} alkilowymi i 5 do 20 molami grup etylenoksy, takich jak etoksyłowane alkohole tłuszczowe, etoksyłowane kwasy tłuszczowe lub etoksyłowane alkilofenole; mające korzystną wartość równowagi hydrofilowo-lipofilowej 12 do 15. Ewentualnie zawierają one mniejsze ilości, np. do 10% wagowych kompozycji, anionowych siarczanowanych i/lub sulfonowanych środków powierzchniowo czynnych, jak wyżej opisano w odniesieniu do detergentów typu A i zawierają środek przeciwpienny, taki jak mono-, dwu- lub trójalkilowy ester fosforanowy lub silikonowy środek przeciwpienny jak wyżej omówione w kontekście nisko pieniących detergentów typu A.

Preparaty typu C mogą zawierać jakiekolwiek spośród zwykłych mniejszych ilościowo składników.

W szczególności, detergenty według wynalazku na bazie niejonowych środków powierzchniowo czynnych mogą zawierać kationowe zmiękczacze tkanin. Kationowe zmiękczacze tkanin mogą być dodawane do preparatów typu C w ilości 1:1,5 do 1:4, korzystnie 1:2 do 1:3 wagi niejonowego środka powierzchniowo czynnego. Kationowe zmiękczacze tkanin są kationowymi środkami powierzchniowo czynnymi mającymi dwie długocuchowe grupy alkilowe lub alkenylowe, typowo dwie grupy C_{16-20} alkilowe lub alkenylowe. Przykłady obejmują sole dwu C_{12-20} alkilo dwu/nizczy, np. C_{1-3} alkilo/amoniowe, np. chlorek dwu tallomylo dwumetylo amoniowy, sole dwu/ C_{16-20} alkilo/benzalkoniowe, np. chlorek dwutallowylometylobenzyloamoniowy, dwu C_{16-20} alkiloamidomidazoliny i dwu C_{16-20} acyloamidoaminy lub czwartorzędowane amidoaminy, np. sole bis/tallowamidoetylo/amoniowe.

Preparaty zawierające kationowe zmiękczacze tkanin korzystnie nie zawierają siarczanowanych lub sulfonowanych anionowych środków powierzchniowo czynnych lub mydeł. Mogą one jednakże zawierać małe ilości anionowych środków powierzchniowo czynnych typu estru fosforanowego, np. do 3% wagowych kompozycji, korzystnie do 2%. Mogą one dodatkowo lub alternatywnie zawierać mniejsze ilości (np. do 3%, korzystnie 1 do 2% wagowych amfoterycznych środków powierzchniowo czynnych, takich jak betainy lub sulfobetainy. Mogą one zawierać smektyczne gliny i zwykle mniejsze ilościowo składniki, jak czynniki przeciwredpozycyjne, wybielacze optyczne i substancje bielące.

Najczęściej stosowanym w wytwarzaniu detergentów czynnikiem przeciwredpozycyjnym jest karboksymetyloceluloza sodowa (SCMC). Korzystna jest jej obecność w środku według wynalazku w ilości np. konwencjonalnej, np. ponad 0,1 lecz poniżej 5%, a częściej między 0,2 a 4%, zwłaszcza 0,5 do 2%, korzystnie 0,7 do 1,5%. Ogólnie, SCMC jest efektywna w stężeniu około 1% i korzystnie jest nie przekraczać istotnie normalnego stężenia efektywnego, gdyż SCMC w większej ilości może

znacznie zwiększyć lepkość ciekłej kompozycji. W pobliżu górnej granicy zawartości, np. 4–5% SCMC, wielu preparatów nie można uzyskać w postaci płynnej przy dużym ładunku czynnym.

Alternatywnymi czynnikami przeciwredpozycyjnymi i/lub uwalniającymi brud są metyloceluloza, poliwinylpirolidon, karboksymetylowana skrobia i podobne polielektrolity, które wszystkie mogą być użyte zamiast SCMC. Stosować można również wiele innych rozpuszczalnych w wodzie soli karboksymetylocelulozy.

Wybielacze optyczne (OBA) są ewentualnymi lecz korzystnymi składnikami środka według wynalazku. W przeciwieństwie do pewnych preparatów według dotychczasowego stanu techniki, środki według wynalazku są stabilne bez obecności OBA i dlatego istnieje swoboda w doborze jakiegokolwiek dogodnego i taniego OBA lub można go w ogóle pominąć. Stwierdzono, że stosować można jakiekolwiek barwniki fluoroscencyjne dotychczas zalecane do stosowania w ciekłych detergentach, jak również liczne inne barwniki normalnie użyteczne do stosowania w detergentach proszkowych. OBA może być obecny w ilości konwencjonalnej, jednakowoż stwierdzono, że w pewnych detergentach ciekłych (np. preparatach typu C) OBA są nieco mniej efektywne niż w detergentach proszkowych i dlatego korzystnie jest dodawać je do preparatu w ilości nieco większej niż w przypadku proszków. Typowo, wystarczającym stężeniem jest 0,05 do 5, np. 0,075 do 0,3 lub 0,1 do 0,2% wagowych. W niższym stężeniu OBA może być stosowany lecz nie jest prawdopodobna jego efektywność, natomiast stężenie wyższe, choć nie wykluczone, może w pewnych przypadkach powodować trudności wprowadzenia do kompozycji.

Typowymi przykładami OBA nadających się do stosowania w wynalazku są etoksyłowany 1,2-/benzimidazolilo/etylen, 2-styrylonaft/1,2d-/oksazol, 1,2-bis/5'-metylo-2-benzoksazolilo/etylen, 4,4'-bis/-metylenoetanoloamino-3-anililo-1,3,5-triazyn-2"-ylo/-2,2'-stilbenosulfonian dwusodowy, N-/2-hydroksyetylo-4,4'-bis/-benzimidazolilo/stilben, 4,4'-bis/4"-bis/2"-hydroksyetylo/-amino-6"/3"-sulfofenylo/amino-1",3",5"-triazyn-2"-ylo-amino/2,2'-stilbenodwusulfonian czterosodowy, 4-/6"-sulfonylo/1',2'-d/triazol-2-ilo/-2-stilbenosulfonian dwusodowy, 4,4'-bis/4"-/2"-hydroksyetoksy/-6"-amino-1",3",5"-triazyn-2"-yloamino/2,2'-stilbenodwusulfonian dwusodowy, 4-metylo-7-dwumetyloaminokumaryna i alkoksylowany 4,4'-bis/-benzimidazolilo/stilben.

Ciekle kompozycje detergentowe według wynalazku mogą ewentualnie zawierać środki bielące, które nie naruszają stabilności środka i łączą się z nim. Środki bielące mogą stanowić część zawieszonego ciała stałego.

Działanie nadtlennokowych środków bielących w środkach według wynalazku można zwiększyć przez obecność aktywatorów bielenia, takich jak czteroacetyloetylenodwuamina, w skutecznej ilości.

Obecne być mogą fotoaktywne środki bielące,

takie jak sól cynkowa lub glinowa sulfonowanej ftalocyjaniny.

Środki zapachowe i barwiące konwencjonalnie są obecne w detergentach pralniczych w ilości do 1 lub 2% i w podobnej ilości mogą być obecne w środkach według wynalazku. Przy zachowaniu normalnej ostrożności w doborze dodatków łączących się z preparatem, nie wpływają one na właściwości środka według wynalazku.

Enzymy proteolityczne i amylolityczne mogą być ewentualnie obecne w ilości konwencjonalnej, ewentualnie łącznie ze stabilizatorami enzymów i nośnikami. Enzymy w otocze mogą być zawieszane.

Innymi składnikami dodawanymi w małej ilości są czynniki bakteriobójcze, jak formaldehyd, substancje zmętniające, jak emulsja lateksu winylowego i środki przeciwkorozyjne, jak benzotriazol.

Środki według wynalazku są ogólnie użyteczne w pralnictwie i wynalazek daje sposób prania odzieży w cieczy pralniczej zawierającej jakikolwiek z opisanych środków według wynalazku. Opisane środki nisko pieniące nadają się w szczególności do stosowania w pralkach automatycznych. Można je stosować również do mycia naczyń i powierzchni twardych. Niskopieniące produkty są szczególnie odpowiednie do stosowania w maszynach do mycia naczyń. Te stosowania stanowią dalszy aspekt wynalazku.

Środki według wynalazku mogą być ogólnie stosowane do prania bielizny we wrzącej wodzie lub do prania w średniej lub niskiej temperaturze, odpowiednio np. 50 do 80°C, zwłaszcza 55 do 68°C lub 20 do 50°C, zwłaszcza 30 do 40°C. Typowo, środek można dodawać do wody piorącej w stężeniu od 0,05 do 3% suchej masy, korzystnie 0,1 do 2%, częściej 0,3 do 1%, np. 0,4 do 0,8%.

Wynalazek jest ilustrowany poniższymi przykładami, w których wszystkie wartości liczbowe są % wagowymi sumy kompozycji, jeżeli nie zaznaczono inaczej.

Skład surowców

1. C₁₀–14 liniowy alkilobenzenosulfonian sodowy

Jako alkilobenzenosulfonian stosowano we wszystkich preparatach sól sodową sulfonowanego głównie para materiału „Dobane” JN (Dobane jest rejestrowanym znakiem handlowym)

Skład surowca jest następujący:

C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅
13,0	27,0	27,0	19,0	11,0	1,0

Skład ten dotyczy jedynie długości łańcucha alkilowego.

1. Monoetanoamidowa pochodna oleju kokosowego ma wzór RCO/NHCH₂CH₂OH/, w którym R jest następujące:

C ₅	0,5%
C ₇	6,5%
C ₉	6,0%
C ₁₁	49,5%
C ₁₃	19,5%
C ₁₅	8,5%
C ₁₇ (sterarynowy)	2,0%
C ₁₇ (olejowy)	6,0%
C ₁₇ (linoleinowy)	1,5%

3. α-olefinosulfonian sodowy

Materiał ten jest solą sodową sulfonowanych C₁₆/C₁₈ olefin, mającym następujący przybliżony skład:

55,0%	C ₁₆ terminalna olefina
45,0%	C ₁₈ terminalna olefina

4. Alkohol C₁₂–C₁₈ + 8 moli tlenu etylenu

Materiał ten jest kondensatem przeciętnie 8 moli tlenu etylenu z alkoholem o następującym składzie:

C ₁₀	3,0%
C ₁₂	57,0%
C ₁₄	20,0%
C ₁₆	9,0%
C ₁₈	11,0%

5. C₁₄–17 n-alkanosulfonian sodowy

Materiał ten sporządzono przez zobojętnienie sulfonowanych C₁₄–17 normalnych parafin wodorotlenkiem sodu. Zawartość w nim dwusulfonianów wynosi 10% substancji czynnej.

6. C₁₂–C₁₈ siarczan sodowy

Sole sodowe siarczanu alkoholu tłuszczowego o następującym składzie:

C ₁₀	3,0%
C ₁₂	57,0%
C ₁₄	20,0%
C ₁₆	9,0%
C ₁₈	11,0%

7. Trójpolifosforan sodowy

Materiał dodawano jako bezwodny Na₃P₃O₁₀ zawierający 30% fazy I, lecz krystalizowany jako sześciowodzian.

8. Krzemian sodowy

Materiał dodawano do preparatów jako lepki roztwór wodny zawierający 47% substancji stałej o stosunku Na₂O:SiO₂ 1:1,6.

9. Wybielacz optyczny

W przykładach LI do LIV użyto soli dwusodowej 4,4’-dwu-(kwas styrylo-2-sulfonowy)/dwufenylu, sprzedawanej ze znakiem handlowym „TINOPAL CBS-X”. W przykładach I do L wybielaczem optycznym była dwusodowa sól 4,4’/dwu/kwas 4-chlorostyrylo-3-sulfonowy/dwufenylu, która jest mieszaniną sprzedawaną ze znakiem handlowym „TINOPAL ATX-X”.

U w a g a. Wszystkie alkohole i ich addukty z tlenkiem etylenu są prostolącuchowe i pierwszorzędowe.

We wszystkich przykładach preparaty sporządzano przez dodanie środka powierzchniowo czynnego, zwykle uwodnionego ciała stałego, do 47% roztworu krzemianu. Inne składniki dodawano w kolejności podanej w tablicach czytanych od góry ku dołowi, z tym, że podstawowy środek zwiększający efekt piorący detergentu dodawano na końcu. W każdym etapie dodawano małą ilość wody, gdy było to konieczne dla utrzymania ciekłego, jednorodnego układu. Na końcu kompozycję rozcieńczono dożądanego procentu suchej masy. Cały zabieg przeprowadzano w temperaturze możliwie bliskiej pokojowej, która wystarcza do odpowiedniej dyspersji składników. W przypadku przykładów XXV, XXVI, XXVII i XXVIII za-

miast roztworu krzemianu zastosowano stężony wodny roztwór elektrolitu (tj. siarczany sodowego, chlorku sodowego, węglanu sodowego i węglanu potasowego). W pewnych przypadkach, zwłaszcza przy stosunkowo wysoko topniejących niejono-
5 nowych środkach powierzchniowo czynnych, jak

monoetanoloamidowa pochodna oleju kokosowego, zapewnienie całkowitej dyspersji wymagało łagodnego podgrzania. We wszystkich przykładach w których użyto znacznej ilości trójpolifosforanu sodowego tę temperaturę uzyskiwano z ciepła hydratacji, bez zewnętrznego ogrzewania.

Przykład	I	II	III	IV	/a/	V /b/	/c/	VI	VII	VIII
Składniki										
C ₁₀₋₁₄ /liniowy/ alkilobenzeno- sulfonian sodowy	12,4	15,9	12,2	15,6	11,2	12,0	13,0	14,0	12,0	12,0
monoetanoloamidowa pochodna oleju kokosowego	1,6	2,1	1,6	2,1	1,5	1,6	1,7	1,9	1,6	1,6
Trójpolifosforan sodowy	26,0	19,1	25,6	18,7	26,2	28,0	30,4	32,7	28,0	28,0
Krzemian sodowy	6,5	8,5	6,4	9,3	6,0	6,4	7,0	7,5	6,4	6,4
Karboksymetyloceluloza sodowa	—	—	1,4	1,8	1,5	1,6	1,7	—	1,6	1,6
Wybielacz optyczny	—	—	0,2	0,2	0,15	0,16	0,17	0,18	—	0,16
Benzotriazol	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,007
Perfumy	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,05
Woda	do 100	do 100	do 100	do 100	do 100	do 100	do 100	do 100	do 100	do 100

Przykład nr	IX		X		XI	XII
	/a/	/b/	/a/	/b/		
Składniki						
C ₁₀₋₁₄ /liniowy/ alkilobenzenosulfonian sodowy	11,6	12,6	17,0	18,0	11,6	9,9
Monoetanoloamidowa pochodna oleju kokosowego	1,5	1,7	1,5	1,5	1,5	1,3
Trójpolifosforan sodu	30,2	32,7	25,5	27,0	25,7	23,1
Krzemian sodu	6,2	6,7	5,8	6,2	3,5	5,3
Karboksymetyloceluloza sodowa	1,5	1,7	1,5	1,5	1,5	2,0
Wybielacz optyczny	0,15	0,17	0,16	0,17	0,13	0,14
Woda	uzupełnienie do 100					

Przykłady	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX
1	2	3	4	5	6	7	8
Składniki:							
C ₁₅₋₁₈ alkilosiarczan trójetanoloaminy	9,0	—	—	—	—	—	—
C ₁₆₋₁₈ alkilosiarczan sodowy	—	10,0	—	—	—	—	—
Sól sodowa estru metylowego kwasu alfa-sulfo-C ₁₆₋₁₈ tłuszczowego	—	—	8,5	—	—	—	—
C ₁₆₋₁₈ alkilosukcyminian dwusodowy	—	—	—	—	10,8	—	—

1	2	3	4	5	7	6	8
Sól sodowa etoksylo- wanego 3 molami siar- czanu C ₁₆₋₁₈ alkoholu	—	—	—	9,6	—	—	—
Sól sodowa etoksylo- wanego 2 molami siar- czanu C ₁₆₋₁₈ alkoholu	—	—	—	—	—	10,8	—
C ₉₋₁₈ /liniowa/alkiloben- zenosiarczan sodowy	—	—	—	—	—	—	12,0
Monoetanoloamidowa pochodna oleju koko- sowego	1,2	1,3	1,1	0,13	1,4	1,5	1,6
Trójpolfosforan sodo- wy	21,0	23,4	19,8	22,5	25,3	25,3	28,1
Krzemian sodowy	4,8	5,4	4,5	5,1	5,8	5,9	6,5
Karboksymetylocelulo- za sodowa	1,2	1,3	1,1	1,3	1,4	1,5	1,6
Wybielacz optyczny	0,11	0,12	0,10	0,13	0,14	0,14	0,15
Woda			uzupełnienie do 100				

[illegible][illegible]

Składniki	Przykład	
	XXXIII	XXXIV
C ₁₀₋₁₄ /liniowy/alkilobenzenosulfonian sodowy	12,0	13,1
metanoloamidowa pochodna oleju kokosowego	1,6	1,7
trójpolifosforan sodowy	28,0	30,7
krzemian sodowy	6,4	7,0
ksylenosulfonian sodowy	—	5,5
karboksymetyloceluloza sodowa	1,6	1,7
Wybielacz optyczny	—	0,18
enzymy detergentowe /zawiesina esperazy 8,0/	0,07	—
woda	do 100	do 100

Przykłady	XXXV	XXXVI	XXXVII	XXXVIII	XXXIX	XL	XLI	XLII
Składniki								
C ₁₆₋₁₈ alkilosarczan trójetanol-aminowy	7,9	—	—	—	—	—	—	—
C ₁₆₋₁₈ alfa-olefinosulfonian sodowy	—	11,0	12,8	12,4	—	—	—	—
C ₁₄₋₁₇ alkanosulfonian sodowy	—	—	—	—	12,0	11,1	12,4	13,2
Monoetanoleamidowa pochodna oleju kokosowego	1,1	1,5	1,7	1,7	1,6	1,5	1,7	1,7
Trójpolifosforan sodowy	18,5	25,7	30,1	29,1	28,1	25,9	29,1	30,8
Krzemian sodowy	6,4	5,9	8,6	10,1	6,5	7,4	10,1	12,4
Karboksymetyloceluloza sodowa	1,1	1,5	1,7	1,7	1,6	1,5	1,7	1,7
Wybielacz optyczny	0,10	0,14	0,17	0,16	0,16	0,14	0,16	0,16
Woda	uzupełnienie do 100							

Przykłady	XLIII			XLIV	XLV	XLVI	XLVII
	/a/	/b/	/c/				
Składniki:							
Prostołańcuchowy C ₁₀₋₁₄ alkilobenzenosulfonian sodowy	1,2	1,3	1,5	1,6	1,8	2,1	1,3
Mydło sodowe na bazie kwasu tłuszczowego 274	3,7	4,0	4,6	5,2	5,9	6,4	6,6
Etoksylogowany 11 molami C ₁₆₋₁₈ alkohol	1,4	1,5	1,8	2,0	2,2	2,4	2,1
Trójpolifosforan sodowy	13,9	15,0	17,4	20,0	22,6	24,8	19,8
Krzemian sodowy	3,0	3,3	3,8	5,0	6,0	7,8	3,8
Karboksymetyloceluloza sodowa	0,8	0,9	1,0	1,1	1,3	1,3	1,2
Wybielacz optyczny	0,11	0,12	0,13	0,14	0,16	0,18	0,10
Woda	uzupełnienie do 100						

Składniki	Przykład			
	LVIII /a/	/b/	/c/	IL
C ₁₀₋₁₄ /liniowy/alkilobenzenosulfonian sodowy	8,5	9,0	10,0	3,6
etoksylogowany 15 molami alkohol	—	—	—	7,1
C ₁₆₋₁₈ sól sodowa mieszane 50:50 fosforanu mono- i dwualkilu	1,7	1,8	2,0	—
trójpolifosforan sodowy	25,5	27,0	29,0	24,9
krzemian sodowy	5,1	5,4	6,0	3,6
karboksymetyloceluloza sodowa	1,4	1,4	1,6	0,7
wybielacz optyczny	0,17	0,18	0,20	0,14
silikonowy czynnik przeciwpianny	—	—	—	—
woda	do 100	do 100	do 100	do 100

Przykłady	/a/	L /b/	/c/	LI	LII	LIII	LIV	LV
Składniki:								
Sól sodowa etoksylo- wanego 3 molami siar- czanu C ₁₂₋₁₈ alkoholu	—	—	—	—	—	3,7	—	—
C ₁₀₋₁₄ /liniowy/alkilo- benzenosulfonian so- dowy	—	—	—	—	4,1	—	—	—
Monoetanoloamidowa pochodna oleju kokoso- wego	1,8	2,1	2,3	2,6	—	—	—	—
Etoksylowany 8 mola- mi C ₁₂₋₁₈ alkohol	5,8	6,6	7,5	—	8,2	7,5	10,8	4,6
Siarczan metylowy 2- -lojowy-2-metylo-1-/lo- jowo-amidoetylo/imi- dazoliny	—	—	—	—	—	—	—	2,5
Sól sodowa mieszane- go 50:50 mono i dwu C ₁₆₋₁₈ alkilofosforanu	—	—	—	—	0,8	0,7	0,7	0,6
Etoksylowany 15 mo- lami C ₁₆₋₁₈ alkohol	—	—	—	—	—	—	—	4,6
Etoksylowany 5 mola- mi C ₁₂₋₁₈ alkohol	—	—	—	8,3	—	—	—	—
Trójpolfosforan sodo- wy	21,4	24,5	27,5	30,6	24,6	22,4	21,8	21,7
Krzemian sodu	4,9	5,6	6,3	7,0	6,0	5,5	5,3	5,0
Karboksymetylocelu- loza sodowa	1,0	1,1	1,3	1,4	1,2	1,1	1,0	0,9
Wybielacz optyczny	0,11	0,12	0,14	0,15	0,13	0,12	0,11	—
Woda				uzupełnienie do 100				

Przykłady	LVI	LVII	LVIII	LIX	LX
Składniki:					
C ₁₀₋₁₄ /liniowy/alkilobenzenosulfonian sodowy	—	11,4	11,8	12,0	10,9
C ₁₂ /rozgałęziony/alkylobenzenosulfonian sodowy	11,4	—	—	—	—
Monoetanoloamidowa pochodna oleju kokoso- wego	1,5	—	—	1,6	1,4
Dwuetanoloamidowa pochodna oleju kokoso- wego	—	1,5	—	—	—
Etylenediaminotetrakis /metenofosfonian/ so- du	—	—	—	0,25	2,3
Trójpolfosforan sodowy	26,7	26,7	27,6	28,0	25,5
Krzemian sodowy	6,2	6,2	6,4	6,4	5,8
Karboksymetyloceluloza sodowa	1,5	1,5	1,6	1,6	1,4
Wybielacz optyczny	0,15	0,15	0,15	0,15	0,13
Woda		uzupełnienie do 100			

Przykład	LXI	LXII
1	2	3
Składniki		
C ₁₀₋₁₄ /liniowy/ alkilobenzenosulfonian sodowy	5,2	6,5
C ₁₆₋₁₈ alkilosiarczan sodowy	3,7	4,6
etoksylowany 1 molem eter	4,5	5,5

1	2	3
C ₁₄₋₁₈ alkilosiarczanu sodowego etoksyłowany 8 molami		
C ₁₂₋₁₈ alkohol	1,5	1,9
Trójpolifosforan sodowy	—	29,6
Kseolit	18,6	—
Krzemian sodowy	14,9	—
Karboksymetyloceluloza sodowa	1,5	1,8
wybielacz optyczny	0,15	0,18
woda	do 100	do 100

Przykład	LXIII	LXIV	LXV	LXVI
Składniki:				
C ₁₀₋₁₄ /liniowy/ alkilbenzenosulfonian sodowy	—	—	11,5	10,9
C ₁₄₋₁₈ alkiloolefinosulfonian sodowy	17,9	17,9	—	—
C ₁₀₋₁₈ alkilosiarczan sodowy	—	—	7,6	7,2
Etoksyłowany 8 molami C ₁₂₋₁₈ alkohol	2,7	2,7	2,9	2,7
Trójfosforan sodowy	13,4	—	14,3	—
Kseolit	—	13,4	—	13,6
Krzemian sodowy	8,9	8,9	9,6	9,0
Karboksymetyloceluloza sodowa	1,4	1,4	1,5	1,5
Wybielacz optyczny	0,14	0,14	0,15	0,15
Woda		uzupełnienie do 100		

Przykłady I i II przedstawiają podstawowy typ preparatu A, przykłady III i IV preparaty typu A z karboksymetylocelulozą sodową, przykład V(a), (b) i (c) preparaty typu A z różnym ładunkiem czynnym, a przykład VI i VI wykazują, że dla uzyskania nie sedimentującego preparatu nie jest istotna obecność SCMC ani wybielacza optycznego; w przykładzie VIII preparat zawiera czynnik przeciwkorozyjny i czynnik zapachowy; przykłady IX(a) i (b) ilustrują preparaty o wysokim stosunku środka zwiększającego efekt piorący detergentu do składnika czynnego (3:1) przy dwóch różnych ładunkach czynnych, przykład X(a) i (b) ilustruje preparat o stosunkowo małej wartości stosunku środka zwiększającego efekt piorący detergentu do składnika czynnego przy dwóch różnych ładunkach czynnych; przykład XI odpowiada nie sedimentującemu preparatowi otrzymanemu przez wirowanie preparatu z przykładu IX przy niskim ładunku czynnym, w ciągu tylko trzech godzin i zdekantowanie cieczy znad osadu; Przykład XII ilustruje efekt stosunkowo wysokiego poziomu SCMC; przykłady XIII do XIX ilustrują preparaty A z różnymi anionowymi środkami powierzchniowo czynnymi; przykłady XX do XXIV ilustrują różne elektrolity, a przykład XXV przedstawia preparat, w którym jedynym elektrolitem jest trójpolifosforan sodowy; Przykłady XXVI do XXXI ilustrują różne środki zwiększające efekt piorący detergentu i ich mieszaniny; preparat z przykładu XXXII jest preparatem o

35 wysokim stosunku środka zwiększającego efekt piorący detergentu do składnika czynnego; preparat z przykładu XXXIII jest preparatem enzymatycznym, preparat z przykładu XXXIV zawiera hydrotrop; preparat z przykładu XXXV zawiera trójetanoloaminową sól środka powierzchniowo czynnego; przykłady XXXVI do XXXVIII ilustrują preparaty z olefinosulfonianem, a przykłady XXXIX do XLII preparaty z parafinosulfonianem, w każdym przypadku z kolejno wzrastającym stężeniem elektrolitu; przykłady XLIII do XLVI ilustrują preparaty typu B, przykład XLIII przy trzech różnych ładunkach czynnych, a XLIV do XLVI ze wzrastającym stężeniem elektrolitu; przykład XLVII przedstawia preparat typu B otrzymany po wirowaniu preparatu z przykładu XLIII o małym ładunku czynnym w ciągu jedynie 3 godzin, przykłady XLVIII i IL ilustrują preparaty niskopieniące odpowiednio typu A i C; Przykłady L do LIV ilustrują różne preparaty typu C; preparat z przykładu LV jest preparatem typu C z kationowym zmiękcaczem tkanin; przykład LVI ilustruje preparat zawierający alkilo/rozgałęziony/benzenosulfonian, przykład LVII preparat zawierający jako czynnik pobudzający pianę dwuetanoloamid, a przykład LVIII preparat z niejonowym środkiem powierzchniowo czynnym; przykłady LIX i LX ilustrują zastosowanie fosfonianowych środków zwiększających efekt piorący detergentu; przykłady LXI do LXVII dotyczą preparatów szczególnie dostosowanych do różnych

części rynku północnoamerykańskiego, odpowiednio wolnych od fosforanu i o dużej zawartości fosforanów; przykłady LXIII do LXVI dotyczą preparatów dostosowanych do potrzeb pewnych rynków azjatyckich.

Przykłady porównawcze A i B przedstawiają dwa preparaty handlowe obecnie sprzedawane w Australię i Europie. Pierwszy z nich jest sporządzony według australijskiego opisu patentowego nr 522983, a drugi według europejskiego opisu patentowego nr 38101. Oba są produktami jak zakupione, z tym, że analizę rozpraszania neutronów przeprowadzono na próbkach sporządzonych zgodnie z przykładami odpowiedniego patentu, lecz przy zastosowaniu zamiast wody tlenu deuteru. Preparat z przykładu A odpowiada przykładowi I z australijskiego opisu patentowego. Preparat B jest zbliżony do preparatu z przykładu I europejskiego opisu patentowego. Według tego przykładu sporządzono również próbkę do analizy rozpraszania neutronów. Skład obu preparatów był następujący:

A. Australijski opis patentowy nr 522983

	%
alkilo/liniowy/benzenosulfonian sodowy	12
sól sodowa etoksylovanego trzema molami siarczanu alkoholu C ₁₂₋₁₅	3

trójpolifosforan sodowy	15
węglan sodowy	0,5
wybielacz optyczny /Tinopal LMS/	0,5
karboksymetyloceluloza sodowa	1,0
5 woda	do 100
B. Europejski opis patentowy nr 0038101	
alkilo/liniowy/benzenosulfonian sodowy	6,4
oleinian potasowy	0,9
etoksylowany ośmioma molami alkohol	
10 C ₁₂₋₁₈	1,8
dwuetanoloamidowa pochodna oleju kokosowego	1,0
karboksymetyloceluloza sodowa	0,05
trójpolifosforan sodowy	24
15 wybielacz optyczny	poniżej 0,3
kwas etylenodwuaminocztworowy	0,4
krzemian sodowy	1,7
gliceryna	5,1
woda	do 100

3. Wyniki badań preparatów

Preparaty sporządzone w powyższych przykładach poddano różnym badaniom, których wyniki zestawiono poniżej:

U w a g a: Fazy wydzielone przy wirowaniu są numerowane od spodu (tj. od warstwy o największym ciężarze właściwym) ku górze.

	Przykład			
	I		II	
	1	2	3	
1. Wyniki wirowania				
i. nr. wydzielonej fazy				
ii. opis	1	2	1	2
	mętna	klarowna	mętna	klarowna
	stała/	rzadka	stała/	rzadka
	pasta	ciecz	pasta	ciecz
iii. udział (%)	80,9	19,1	—	—
vi. zawartość środka powierzchniowego czynnego (%)	—	<0,1	—	—
v. straty prażenia w 110°C (%)	—	74,8	—	—
vi. lepkość (Pa.s) w 20°C	—	0,01	—	—
2. Klasyfikacja przez wirowanie (grupa)	111		111	
3. Lepkość (Pa.s)	—		—	
4. Granica plastyczności (dyn/cm ²)	—		—	
5. Dyfrakcja neutronów				
i. rozpraszanie micelarne				
ii. a liczba innych pików				
b opis	—		—	
c odstęp powtarzalnych elementów struktury (Å)				
iii. proponowana struktura				
6. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego				
i. rozpraszanie micelarne				
ii. a liczba innych pików				
b opis	—		—	
c odstęp powtarzalnych elementów struktury (Å)				
iii. proponowana struktura				

1	2	3
7. Mikroskopia elektronowa		
i. odpowiada fig. nr.	—	—
ii. opis		
8. Ruchliwość	płynny	płynny
9. Stabilność	brak sedimentacji w ciągu 12 miesięcy w temperaturze pokojowej	

III		IV		Przykład	V(a)	
1.						
i.	1	2	1	2	1	2
ii.	mętna stała/ pasta	klarowna rzadka ciecz	mętna stała/ pasta	klarowna rzadka ciecz	mętna stała/ pasta	klarowna rzadka ciecz
iii.	—	—	—	—	75	25
iv.	—	—	—	—	—	<0,1
v.	—	—	—	—	—	77,3
vi.	—	—	—	—	—	0,01
2	111		111		111	
3	—		—		1,70	
4	—		—		12	
5.						
i.					obecne — wąskie	
ii. a					jeden	
b					wąski	
c					33,4 Å	
iii.					lamelarne uwodnione ciało stałe, fig. 1	
6.						
i.						
ii. a						
b						
c						
iii.						
7.						
i.						
ii.						
8.	płynny		płynny		płynny	
9.	brak sedimentacji w ciągu 12 miesięcy w temperaturze pokojowej					

V(b)		V(c)		Przykład	VI	
1.						
i.	1	2	1	2	1	2
ii.	mętna stała/ pasta	klarowna rzadka ciecz	mętna stała/ pasta	klarowna rzadka ciecz	mętna stała/ pasta	klarowna rzadka ciecz
iii.	81,7	18,3	86	14%	—	—
iv.	—	<0,1	—	<0,1	—	—
v.	—	75,7	—	74%	—	—
vi.	—	0,01	—	0,01	—	—

2.	111	111	111
3.	2,60	4,86	4,58
4.	36	178	—
5.			
i.		obecne — wąskie	
ii. a		dwa	
b		wąski, szeroki	
c		34,9 Å, 26,7 Å	
iii.		2 oddzielne lamelarne struktury	
6.			
i.		obecne	
ii. a		jeden	
b		wąski	
c		31 Å	
iii.		w czasie starzenia pojawiły się dwie struktury lamelarne	
7.			
i.	fig. 12		
ii.	cechy lamelarne		
8.	płynny	lepki lecz płynny	płynny
9.	brak sedimentacji w ciągu 12 miesięcy w temp. pokojowej, również w ciągu 3 miesięcy w 0° i 37°C	brak sedimentacji w ciągu 12 miesięcy w temperaturze pokojowej	

	VII		VIII		Przykład	IX(a)	
1.							
i.							
ii.	1	2	1	2	1	2	
	mętna	klarowna	mętna	klarowna	mętna	klarowna	
	stała/	rzadka	stała/	rzadka	stała/	rzadka	
	pasta	ciecz	pasta	ciecz	pasta	ciecz	
iii.	—	—	—	—	—	—	
iv.	—	—	—	—	—	—	
vi.	—	—	—	—	—	—	
2.	111		111		111		
3.	3,04		2,84		4,00		
4.	—	—	—	—	—	—	
5.							
i.							
ii. a							
b							
c							
iii.							
6.							
i.							
ii. a							
b							
c							
iii.							
7.							
i.							
ii.							

8.	płynny	płynny	płynny
9.	brak sedimentacji w ciągu 12 miesięcy w temperaturze pokojowej		

IX(b)		X(a)		Przykład	X(b)	
1.						
i.	1	2	1	2	1	2
ii.	mętna stała/ pasta	klarowna rzadka ciecz	mętna stała/ pasta	klarowna rzadka ciecz	mętna stała/ pasta	klarowna rzadka ciecz
iii.	—	—	—	—	—	—
iv.	—	—	—	—	—	—
v.	—	—	—	—	—	—
vi.	—	—	—	—	—	—
2.	111	111	111	111	111	111
3.	8,75	3,85	8,00	8,00	8,00	8,00
4.						
5.						
i.						
ii. a						
b						
c						
iii.						
6.						
i.						
ii. a						
b						
c						
iii.						
7.						
i.						
ii.						
8.	lepki lecz płynny	płynny	lepki lecz płynny	lepki lecz płynny	lepki lecz płynny	lepki lecz płynny
9.	brak sedimentacji w ciągu 12 miesięcy w temperaturze pokojowej					

XI		XII		Przykład	XIII	
1.						
i.	1	2	1	2	1	2
ii.	mętna stała/ pasta	klarowna rzadka ciecz	mętna stała/ pasta	klarowna rzadka ciecz	mętna stała/ pasta	klarowna rzadka ciecz
iii.	—	—	—	—	—	—
iv.	—	—	—	—	—	—
v.	—	—	—	—	—	—
vi.	—	—	—	—	—	—
2.	111	111	111	111	111	111
3.	2,48	0,93	—	—	—	—
4.	—	—	48	48	48	48
5.						
i.						

ii. a
b
c

iii.

6.

i.

ii. a
b
c

iii.

7.

i.

ii.

8. płynny łatwo płynny lepki lecz płynny

9. brak sedimentacji w ciągu 12 miesięcy w temperaturze pokojowej

XIV				Przykład		XVI	
		XV					
1.		1	2	1	2	3	
i.		mętna	klarowna	mętna	klarowna	mętna	klarowna
ii.		stała/ pasta	rzadka ciecz	stała/ pasta	rzadka ciecz	stała/ pasta	klarowna rzadka ciecz
iii.		92,4 ^o /o wag	7,6 ^o /o	—	—	72 ^o /o obj.	12
iv.		—	1,7 ^o /o	—	—	—	0,3
v.		—	80,7 ^o /o	—	—	—	76,3
vi.		—	0,01	—	—	—	—
2.		111	111	111	111	111	111
3.		1,95	3,00	3,00	2,97	2,97	2,97
4.		—	—	—	—	—	—
5.							
i.							
ii. a							
b							
c							
iii.							
6.							
i.							
ii. a							
b							
c							
iii.							
7.							
i.							
ii.							
8.		płynny	lepki lecz płynny	płynny	płynny	płynny	płynny
9.		brak sedimentacji w ciągu 12 miesięcy w temperaturze pokojowej	brak sedimentacji w ciągu 6 miesięcy w temperaturze pokojowej	brak sedimentacji w ciągu 6 miesięcy w temperaturze pokojowej	brak sedimentacji w ciągu 6 miesięcy w temperaturze pokojowej	brak sedimentacji w ciągu 6 miesięcy w temperaturze pokojowej	brak sedimentacji w ciągu 6 miesięcy w temperaturze pokojowej

XVII				Przykład		XIX	
		XVIII					
1.		1	2	1	2	1	2
i.		1	2	1	2	1	2

	55	56
ii.	mętna stała/pasta	klarowna rzadka ciecz
iii.	65,5	34,5
iv.	—	7,9
v.	—	72,1
2.	111	111
3.	5,15	6,46
4.	—	4
5.		
i.		obecne i obejmuje pik
ii. a		jeden
b		bardzo wąski
c		57,6°
iii.		micelarna = faza G (patrz fig. 2)
6.		
i.		bardzo szerokie
ii. a		dwa
b		wąski przy 50 Å,
c		szeroki przy 28 Å
iii.		50 Å
7.		micelarna + faza G
8.	lepki lecz płynny	lepki lecz płynny
9.	brak sedimentacji w ciągu 10 miesięcy w temperaturze pokojowej	brak sedimentacji w ciągu 6 miesięcy w temperaturze pokojowej

	XX	XXI	Przykład	XXII
1.				
i.	1	1	1	1
ii.	mętna stała/pasta	klarowna rzadka ciecz	mętna stała/pasta	klarowna rzadka ciecz
iii.	75	25	78	22
iv.	—	<0,1	—	<0,1
v.	—	74,6	—	79,6
vi.	—	0,01	—	0,01
2.	111	111		111
3.	2,60	4,28		2,48
4.	—	—		—
5.				
i.		obecne		
ii. a		jeden		
b		ostry		
c		33,4Å		
iii.		lamelarne uwodnione ciało stałe (patrz fig. 3)		
6.				
i.		obecne		

ii. a	jeden
b	ostry
c	32 Å
iii.	lamelarne uwodnione ciało stałe
7.	
i.	
ii.	
8.	płynny lepki lecz płynny płynny
9.	brak sedimentacji w ciągu 12 miesięcy w temperaturze pokojowej i również w ciągu 3 miesięcy w 0 i 37°C

XXIII			Przykład		XXIV(b)	
			XXIV(a)			
1.						
i.	1	2	1	2	1	2
ii.	mętna stała/pasta	klarowna rzadka ciecz	mętna stała/pasta	klarowna rzadka ciecz	mętna stała/pasta	klarowna rzadka ciecz
iii.	70	30	—	—	—	—
iv.	—	<0,1	—	<0,1	—	<0,1
v.	—	70,4	—	84	—	82,9
vi.	—	0,01	—	0,01	—	0,01
2.	111		111		111	
3.	3,21		0,88		1,87	
4.	—		—		—	
5.						
i.						
ii. a						
b						
c						
iii.						
6.						
i.						
ii. a						
b						
c						
iii.						
7.						
i.						
ii.						
8.	płynny		łatwo płynny		płynny	
9.	brak sedimentacji w ciągu 12 miesięcy w temperaturze pokojowej i w ciągu 3 miesięcy w 0 i 37°C		brak sedimentacji w ciągu 12 miesięcy w temperaturze pokojowej			

XXIV(c)			Przykład		XXVI	
			XXV			
1.						
i.	1	2	1	2	1	2
ii.	mętna stała/pasta	klarowna rzadka ciecz	mętna stała/pasta	klarowna rzadka ciecz	mętna stała/pasta	klarowna rzadka ciecz
iii.	—	—	60% obj.	40	—	—

iv.	—	<0,1	—	<0,1	—	—
v.	—	80	—	84,6	—	—
vi.	—	0,01	—	0,01	—	—
2.		111		111		111
3.		2,38		2,20		1,99
4.		—		—		—
5.						
i.			obecne	—	wąskie	
ii. a			jeden			
b			ostry			
c			34,5 Å			
iii.			lamelarne uwodnione ciało			
			stałe (patrz fig. 4)			
6.						
i.			obecne			
ii. a			jeden			
b			ostry			
c			33 Å			
iii.			lamelarne uwodnione ciało			
			stałe			
7.						
i.						
ii.						
8.	płynny		płynny		płynny	
9.	brak sedimentacji w ciągu 12 miesięcy w temperaturze pokojowej		brak sedimentacji w ciągu 9 miesięcy w temperaturze pokojowej		brak sedimentacji w ciągu 6 miesięcy w temperaturze pokojowej	

	XXVII		XXVIII		Przykład	XXIX	
1.							
i.	1	2	1	2	3	1	2
ii.	mętna stała/pasta	klarowna rzadka ciecz	mętna stała/pasta	klarowna rzadka ciecz	stała	mętna stała/pasta	klarowna rzadka ciecz
iii.	—	—	20% obj.	35	45	74	28
iv.	—	—					0,8
v.	—	—					
vi.	—	—					
2.		111		111			111
3.		1,31		6,91			8,46
4.		—		—			—
5.							
i.							
ii. a							
b							
c							
iii.							
6.							
i.							
ii. a							
b							
c							
iii.							

7			
i.			
ii.			
8.	łatwo płynny	lepki lecz płynny	lepki lecz płynny
9.	brak sedymtacji w ciągu 2 miesięcy w temperaturze pokojowej	brak sedymtacji w ciągu 9 miesięcy w temperaturze pokojowej	brak sedymtacji w ciągu 3 miesięcy w temperaturze pokojowej

XXX			Przykład		XXXII	
			XXXI			
1.						
i.	1	2	3	1	2	1
ii.	mętna stała/ pasta	klarowna rzadka ciecz	stała	mętna stała/ pasta	klarowna rzadka ciecz	stała/ pasta mętna
iii.	50%/obj.	20	30	—	—	87
iv.					—	0,1
v.					—	75
vi.						0,01
2.	111		111		111	
3.	3,11		0,33		6,50	
4.	—		—		—	
5.						
i.						
ii. a						
b						
c						
iii.						
6.						
i.						
ii. a						
b						
c						
iii.						
7.						
i.						
ii.						
8.	płynny		łatwo płynny		lepki lecz płynny	
9.	brak sedymtacji w ciągu miesiąca w temperaturze pokojowej		brak sedymtacji w ciągu 2 miesięcy w temperaturze pokojowej		brak sedymtacji w ciągu 12 miesięcy w temperaturze pokojowej	

XXXIII			Przykład		XXXV	
			XXXIV			
1.						
i.	1	2	1	2	1	2
ii.	mętna stała/ pasta	klarowna rzadka ciecz	mętna stała/ pasta	klarowna rzadka ciecz	mętna stała/ pasta	klarowna rzadka ciecz
iii.	80	20	72	28	—	—
iv.	—	<0,1	—	27	—	—
v.	—	—	—	45	—	—
vi.	—	0,01	—	0,3	—	—

2.	111	111	111
3.	2,63	7,0	1,10
4.	—	—	3
5.			
i.			
ii. a			
b			
c			
iii.			
6.			
i.			
ii. a			
b			
c			
iii.			
7.			
i.			
ii.			
8.	płynny	lepki lecz płynny	łatwo płynny
9.	brak sedymantacji w ciągu 12 miesięcy w temperaturze pokojowej	brak sedymantacji w ciągu 9 miesięcy w temperaturze pokojowej	brak sedymantacji w ciągu 4 miesięcy w temperaturze pokojowej

	XXXVI		XXXVII	Przykład	XXXVIII		
1.							
i.	1	2	1	2	1	2	3
ii.	mętna stała/ pasta	mętna lepka ciecz	mętna stała/ pasta	mętna lepka ciecz	mętna stała/ pasta	klarowna rzadka ciecz	lepka ciecz
iii.	75% obj.	25	85% obj.	15	—	—	—
iv.	—	16,7	—	15,0	—	—	—
v.	—	65,5	—	59,3	—	—	—
vi.	—	1 Pa.S	—	>0,5	—	—	—
2.	—		—			11	
3.	3,70		6,36			3,74	
4.	0,5 do 2		0,5 do 2			0,5 do 2	
5.							
i.	bardzo szerokie z nałożonym pikiem						
ii. a	jeden						
b	wąski						
c	61 Å						
iii.	micelarna faza G (patrz fig. 6)						
6.							
i.	obecne						
ii. a	dwa						
b	ostry, ostry						
c	57, 38 Å						
iii.	faza micelarna + faza G						
7.							
i.	fig. 13						
ii.							

8.	lepki lecz płynny	lepki lecz płynny	płynny
9.	brak sedimentacji w ciągu 6 miesięcy w temperaturze pokojowej	brak sedimentacji w ciągu 9 miesięcy w temperaturze pokojowej	brak sedimentacji w ciągu 9 miesięcy w temperaturze pokojowej

XXXIX			XL		Przykład		XLI	
1.								
i.	1	2	1	2	1	2	3	
ii.	mętna stała/ pasta	klarowna lepka ciecz	mętna stała/ pasta	klarowna lepka ciecz	mętna stała/ pasta	ciecz	mętny żel	
iii.	66	34	77	23	—	—	—	
iv.	—	12	—	10	—	4,4	—	
v.	—	68	—	61	—	58,1	—	
vi.	—	0,15	—	0,15	—	0,07	—	
2.		111		111		111		
3.		3,10		2,87		3,21		
4		<0,5		<0,5		<0,5		
5.								
i.	obecne, bardzo szerokie							
ii. a	jeden							
b	szeroki							
c	31 Å							
iii.	micelarna + faza G (patrz fig. 5)							
6.								
i	obecne, bardzo szerokie							
ii. a	jeden							
b	ostry							
c	28,5 Å							
iii.	micelarna + faza G							
7.								
i								
ii								
8.		płynny		płynny		płynny		
9.		brak sedimentacji w ciągu 12 miesięcy w temperaturze pokojowej		brak sedimentacji w ciągu 9 miesięcy w temperaturze pokojowej		brak sedimentacji w 6 miesięcy w temperaturze pokojowej		

XLII			Przykład				
			XLIII(a)		XLIII(b)		
1.							
i.	1	2	3	1	2	1	2
ii.	mętna stała/ pasta	rzadka ciecz	mętny żel	mętna stała/ pasta	klarowna lepka ciecz	mętna stała/ pasta	klarowna lepka ciecz
iii.	—	—	—	58,0	42,0	—	—
iv.	—	—	—	—	3,0	—	—
v.	—	—	—	—	91,4	—	—
vi.	—	—	—	—	—	—	—
2.	111			111		111	
3.	4,10			0,73		0,97	

4.	4	—	—
5.			
i.			
ii. a			
b			
c			
iii.			
6.			
i.			
ii. a			
b			
c			
iii.			
7.			
i.			
ii.			
8.	lepki lecz płynny	lepki lecz płynny	lepki lecz płynny
9.	brak sedimentacji w ciągu 4 miesięcy w temperaturze pokojoyej	brak sedimentacji w ciągu 12 miesięcy w temperaturze pokojoyej	brak sedimentacji w ciągu 12 miesięcy w temperaturze pokojoyej

	XLI(c)		XLIV			Przykład			XLV
1.									
i.									
ii.	1	2	1	2	3	1	2	3	
	mętna	klarowna	mętna	klarowna	klarowna	mętna	klarowna	lepka	
	stała/	lepka	stała/	rzadka	lepka	stała/	rzadka	ciecz	
	pasta	ciecz	pasta	ciecz	ciecz	pasta	ciecz		
iii.						30% obj.	60	10	
iv.									
v.									
vi.									
2.		111			11			11	
3.		1,72			1,19			2,74	
4.		—			—			—	
5.									
i.									
ii. a									
b									
c									
iii.									
6.									
i.									
ii. a									
b									
c									
iii.									
7.									
i.									
ii.									
8.		lepki lecz płynny		lepki lecz płynny			lepki lecz płynny		
9.		brak sedimentacji w ciągu 12 miesięcy w temperaturze pokojo- wej		brak sedimentacji w 9 mie- sięcy w temperaturze po- kojoyej			brak sedimentacji w ciągu 9 miesięcy w temperaturze pokojoyej		

XLVI			Przykład		XLVIII(a)	
			XLVII			
1.						
i.	1	2	3	1	2	
ii.	mętna stała/ pasta	klarowna rzadka ciecz	lepka ciecz	mętna stała/ pasta	klarowna lepka ciecz	mętna stała/ pasta
iii.	40% wag.	50	10			78,0
iv.						22
v.						0,1
vi.						80
						0,01
2.		11		111		111
3.		2,48		11,0		1,58
4.		—		—		—
5.						
i.						
ii. a						
b						
c						
iii.						
6.						
i.						
ii. a						
b						
c						
iii.						
7.						
i.						
ii.						
8.	lepki lecz płynny		lepki lecz płynny		łatwo płynny	
9.	brak sedymencji w ciągu 9 miesięcy w temperaturze pokojoyej		brak sedymencji w ciągu 4 miesięcy w temperaturze pokojoyej		brak sedymencji w ciągu 6 miesięcy w temperaturze pokojoyej	

XLVIII(b)			Przykład		IL	
			XLVIII(c)			
1.						
i.	1	2	1	2	1	2
ii.	mętna stała/ pasta	klarowna rzadka ciecz	mętna stała/ pasta	klarowna rzadka ciecz	mętna stała/ pasta	klarowna rzadka ciecz
iii.	80	20	82	18,0	31,9% obj.	23,4
iv.	—	<0,1	—	<0,1	—	<0,1
v.	—	79	—	76,6	—	67,1
vi.	—	<0,01	—	<0,01	—	<0,01
2.		111		111		111
3.		2,31		3,65		5,95
4.						
5.						
i.						
ii. a						
b						
c						
iii.						

0			
i.			
ii. a			
b			
c			
iii.			
7.			
i.			
ii.			
8.	płynny	płynny	lepki lecz płynny
9.	brak sedymentacji w ciągu 12 miesięcy w temperaturze pokojowej		

	L(a)		L(b)		Przykład		L(c)
1.							
i.	1	2	1	2	1	2	
ii.	mętna stała/ pasta	klarowna rzadka ciecz	mętna stała/ pasta	klarowna rzadka ciecz	mętna stała/ pasta	klarowna rzadka ciecz	
iii.	76	24	77,5	22,5	80	20	
iv.		<0,1		<0,1		<0,1	
v.		81		79,9		78%	
vi.		<0,01		<0,01		<0,01	
2.	111		111		111		
3.	0,58		1,60		3,89		

4.							
5.							
i.			bardzo małe				
ii. a			jeden				
b			bardzo wąski				
c			65 Å				
iii.			micelarna + faza G (przeważa G), patrz fig. 7				
6.							
i.			bardzo małe				
ii. a			dwa				
b			wąski przy 54 Å,				
c			wąski przy 28 Å				
iii.			54 Å faza G + nieco micelarnej				
7.							
i.							
ii.							
8.	łatwo płynny		płynny		lepki lecz płynny		
9.	brak sedymentacji w ciągu 12 miesięcy w temperaturze pokojowej						

	LI			LII			Przykład			LIII
1										
i.	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
ii.	mętna stała pasta	klaro- wna rzadka ciecz	klaro- wna war- stwa	mętna stała pasta	klarowna rzadka ciecz	mętna lepka ciecz (G)	mętna stała pasta	klarowna rzadka ciecz	wosko- we ciało stałe	

[illegible]

7.			
i.			
ii.			
8.	płynny	płynny	płynny
9.	brak sedymentacji w ciągu 4 miesięcy w temperaturze pokojowej	brak sedymentacji w ciągu 3 miesięcy w temperaturze pokojowej	brak sedymentacji w ciągu miesiąca w tem- peraturze pokojowej

	LVII		LVIII		Przykład		LIX
1.							
i.							
ii.	1	2	1	2	1	2	
	mętna	klarowna	mętna	klarowna	mętna	klarowna	
	stała	rzadka	stała	rzadka	rzadka	rzadka	
	pasta	ciecz	pasta	ciecz	pasta	ciecz	
iii.	82,5	17,5	82,5	17,5	77	23	
iv.				0,02		0,4	
v.							
vi.							
2.	111		111		111		
3.	1,8		1,88		1,8		
4.							
5.							
i.							
ii. a							
b							
c							
iii.							
6.							
i.							
ii. a							
b							
c							
iii.							
7.							
i.							
ii.							
8.	płynny		płynny		płynny		
9.	brak sedymentacji w ciągu miesiąca w temperaturze pokojowej						

	LX		LXI		Przykład		LXII
1.							
i.							
ii.	1	2	1	2	1	2	
	mętna	klarowna	mętna	klarowna	mętna	klarowna	
	stała	rzadka	stała	rzadka	stała	rzadka	
	pasta	ciecz	pasta	ciecz	pasta	ciecz	
iii.	73	27	5% obj.	45	95	5,0	
iv.							
v.							
vi.							
2.	111		111		111		
3.	2,2		8,1		60		

4.			
5.			
i.			
ii. a			
b			
c			
iii.			
6.			
i.			
ii. a			
b			
c			
iii.			
7.			
i.			
ii.			
8.	płynny	lepki lecz płynny	lepki lecz płynny
9.	brak sedymentacji w ciągu miesiąca w temperaturze pokojowej		

LXIII			LXIV		Przykład	LXV	
1.							
i.	1	2	1	2	1	2	3
ii.		mętna lepka ciecz		mętna lepka ciecz		stała pasta	
iii.	42,8	57,2	51	49	10% obj.	40	50
iv.		21,3		22,5		0,01	
v.							
vi.							
2.		111		111			111
3.		3,28		5,6			0,75
4.							
5.							
i.							
ii.	a						
	b						
	c						
iii.							
6.							
i.							
ii.	a						
	b						
	c						
iii.							
7.							
i.							
ii.							
8.	płynny		lepki lecz płynny		łatwo płynny		
9.	brak sedymentacji w ciągu miesiąca w temperaturze pokojowej						

LXVI		LXVII		Przykład	LXVIII	
1.						
i.	1	2	1	2	1	2
ii.	mętna	klarowna	mętna	klarowna	mętna	klarowna
	stała	rzadka	stała	rzadka	stała	rzadka
	pasta	ciecz	pasta	ciecz	pasta	ciecz
iii.	76	24	76	24	76	24
iv.						
v.						
vi.						
2.	111		111		111	
3.	2,43		2,43		2,43	
4.						
5.						
i.						
ii. a						
b						
c						
iii.						
6.						
i.						
ii. a						
b						
c						
iii.						
7.						
i.						
ii.						
8.	płynny		płynny		płynny	
9.	brak sedymentacji w ciągu miesiąca w temperaturze pokojowej					

LIX		Przykład
1.		
i.		
ii.	1	2
iii.	64	36
iv.		
v.		
vi.		
2.	111	
3.	0,56	
4.		
5.		
i.		
ii. a		
b		
c		
iii.		
6.		
i.		

ii. a				
b				
c				
iii.				
7.				
i.				
ii.				
8.	łatwo płynny			
9.				
Przykład				
	A		B	
1.				
i.	1	2	1	2
ii.	mętna	mętna	mętna	mętna
	stała	lepka ciecz	stała	lepka ciecz
iii.	24	76	33% obj.	67
iv.		17,3		13,5
v.		77,0		
vi.		0,26		0,17
2.	1		1	
3.	0,3		0,34	
4.	4		0,5	
5.				
i.	bardzo szerokie z nałożonymi pikami		bardzo szerokie	
ii. a	brak		brak	
b	—		—	
c	—		—	
iii.	micelarna	dyspersja	micelarna	dyspersja
	patrz fig. 10		patrz fig. 11	
6.				
i.	bardzo szerokie		bardzo szerokie	
ii. a	jeden		brak	
b	mały		—	
c	20 Å		—	
iii.	?		micelarna dyspersja	
7.				
i.	patrz fig. 17		patrz fig. 18	
8.	łatwo płynny		łatwo płynny	
9.	brak sedymentacji w ciągu 12 miesięcy w temperaturze pokojowej		brak sedymentacji w ciągu 12 miesięcy w temperaturze pokojowej	

Niektóre z preparatów otrzymanych w powyższych przykładach zbadano na właściwości pralnicze. Badania przeprowadzono jak następuje:

Seria 1

Reprezentatywne preparaty wysoce pieniące porównano ze standardowym preparatem proszkowym w próbie prania maszynowego, na dwóch różnych standardowo zabrudzonych próbkach.

60	Preparat z przykładu	Bawełna	Poliester/bawełna	Warunki
	XXXI	95%	100%	temperatura 50°C
	LV	90%	70%	woda twardość 300 ppm
65	XVI	100%	100%	czas 30 minut

XXXIII	95%	100%	stężenie: równoważnik stałej substancji piorącej
standardowy proszek	100%	100%	

Termin „równoważnik stałej substancji piorącej” oznacza sumę składnika czynnego i środka zwiększającego efekt piorący detergentu. Standardowy proszek stosowano w stężeniu 6 g/litr, a preparaty z przykładów w stężeniu odpowiadającym tej samej zawartości stałej substancji piorącej.

Seria 2

Reprezentatywne preparaty typu wysoce i niskopieniącego badano, w równoważnym stężeniu, w różnej temperaturze.

Preparat z przykładu	%	Bawełna			Poliester/bawełna			+85°C
		40	60	85+	40	60		
XLIII (c)	93	75	100	95	75	85	50	
XXXVI	66	85	85	100	80	95	75	
L	93	110	110	95	180	200	200	
standardowy proszek	100	100	100	100	100	100	100	
Warunki:	temperatura	40, 60 i +85°C						
	woda	twardość 300 ppm						
	czas	30 minut						
	stężenie	6 g/litr						
		(jak otrzymano)						

Seria 3

W tej serii zbadano niskopieniące preparaty na bazie niejonowego środka powierzchniowo czynnego, otrzymane w przykładach, porównując je ze standardowym proszkiem

Preparat z przykładu	% efektywnej stałej substancji piorącej	Bawełna	Poliester/bawełna
LII	70	110%	110%
LIII	66	105%	90%
LIV	61	115%	120%
XLVIII	66	110%	105%
IL	70	115%	110%
standardowy proszek	100	100%	100%
Warunki:	temperatura	50°C	
	woda	twardość 300 ppm	
		czas 30 minut	
		stężenie proszek 6 g/litr	
		preparaty z przykładów 11 g/litr	

Seria 4

Dwa niskopieniące preparaty niejonowe zbadano na naturalnie zabrudzonej tkaninie (15 kolejnych prań po naturalnym zabrudzeniu)

5	Warunki:	temperatura	50°C
		woda	twardość 300 ppm (pranie i płukanie)
		czas prania	30 minut
10		tkanina	65:35 biały poliester: bawełna
		stężenie	jednakowa waga, tj. 6 g/litr

Wyniki:

preparat z przykładu

15	LII	=	100% standardu	} skuteczność wybielacza optycznego
	LIV	=	75% standardu	
	XXXIX	=	95—100%	} skuteczność usuwania brudu i depozycji
20	XLIII	=	95—100%	

Oba preparaty porównano również wobec trzech ciekłych produktów do prania, które wykazały najlepsze właściwości w badaniach spośród dostępnych handlowo w Europie w dniu badania.

25 Oba preparaty z przykładów wykazały lepsze właściwości pralnicze niż wszystkie trzy produkty handlowe.

Rysunki

30 Fig. 1 do 11 z rysunków przedstawiają widma rozpraszania neutronowego przykładowe dla różnych wyżej opisanych grup. Wszystkie próbki sporządzono stosując w procedurze opisanej w przykładach dwutlenek deuteru zamiast wody. 35 Widma otrzymano na spektrometrze Harwell o małym kącie rozpraszania, przy długości fali 6,00 Å.

Fig. odpowiadają następującym przykładom:

40	Fig.	Preparat z przykładu
	1	V(a)
	2	XVIII
	3	XXI
45	4	XXV
	5	XXXIX
	6	XXXVI
	7	L(b)
	8	LIII
50	9	LII
	10	A (porównawczy)
	11	B (porównawczy)

55 Fig. 12 do 18 są mikrografami elektronowymi otrzymanymi za pomocą niskotemperaturowego przemiatającego elektronowego mikroskopu Uniwersytetu Lancaster, na zamrożonych, trawionych na spekaniach próbkach. Poszczególne fig. odpowiadają następującym przykładom:

60	Fig.	Przykład	Powiększenie
	12	V(b)	× 2000
	13	XXXVI	× 3000
	14	XLI	× 2000
	15	XLI	× 3000
65	16	LIII	× 3000

17 produkt handlowy odpowiadający „A”

× 2000

18 produkt handlowy odpowiadający „B”

× 3000

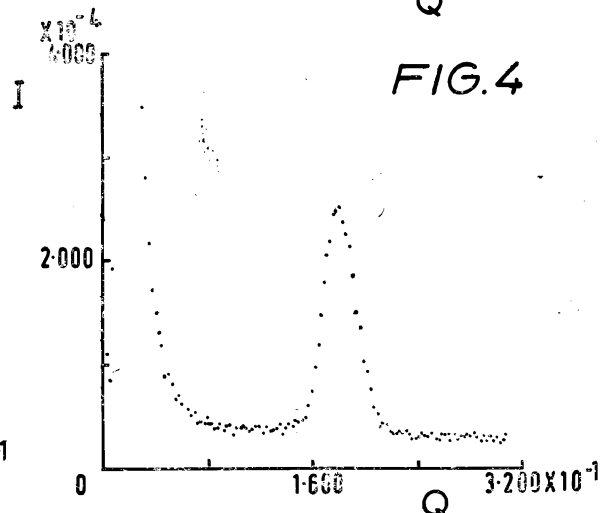
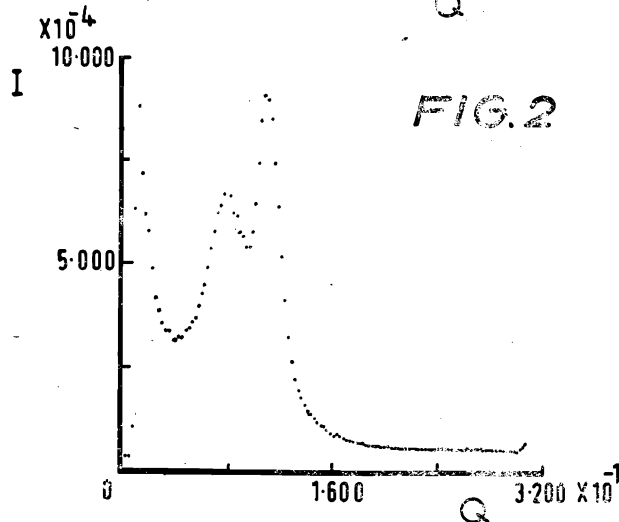
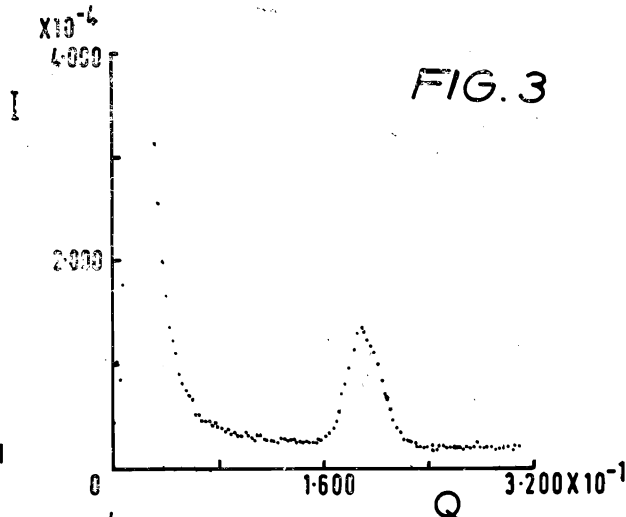
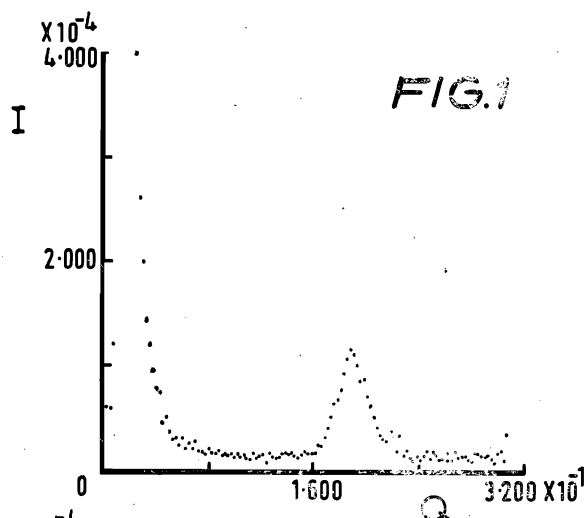
Fig. 17 i 18 dotyczą rzeczywistych produktów handlowych, jak sprzedawane.

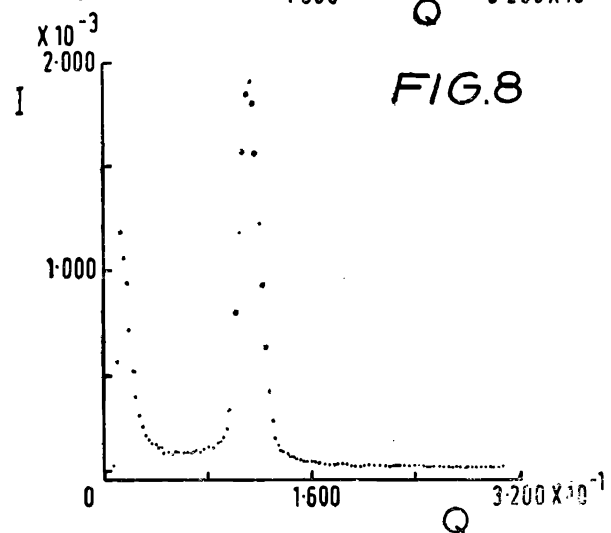
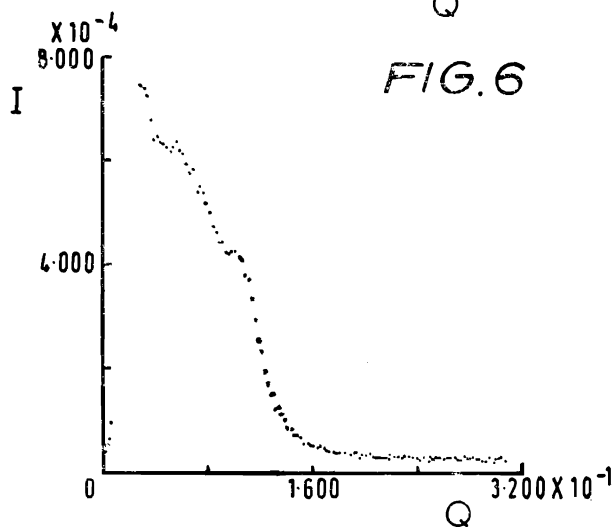
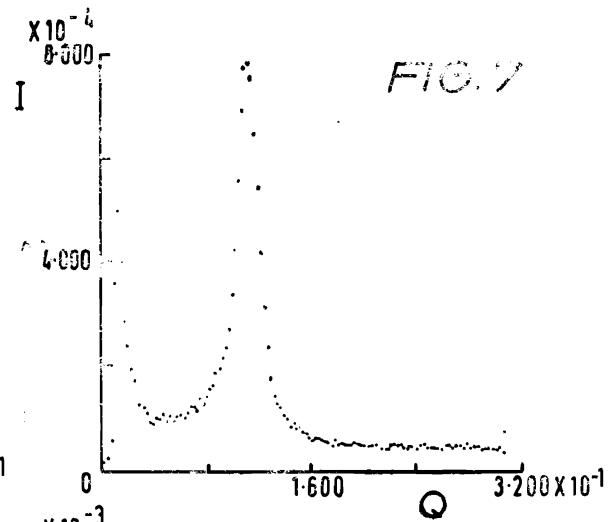
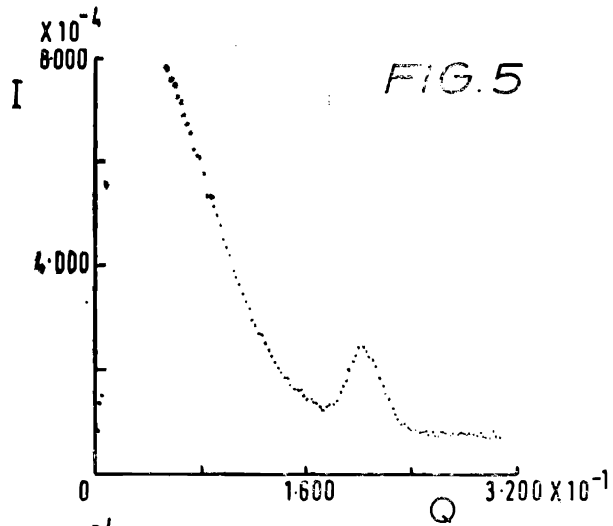
Zastrzeżenia patentowe

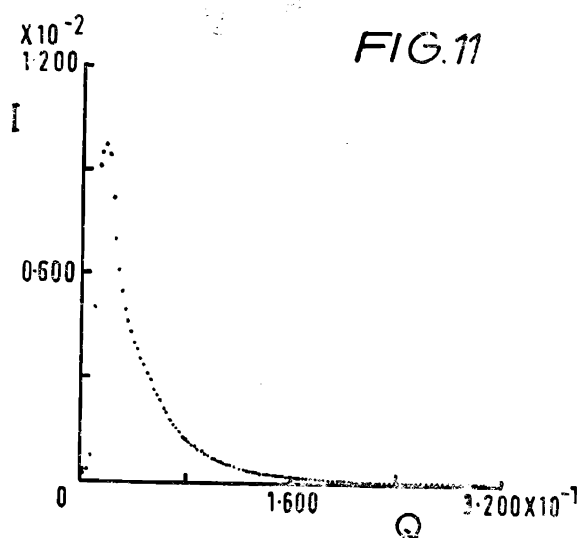
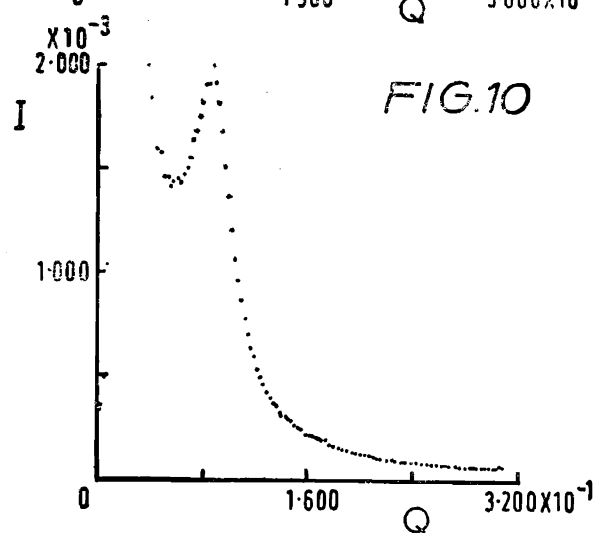
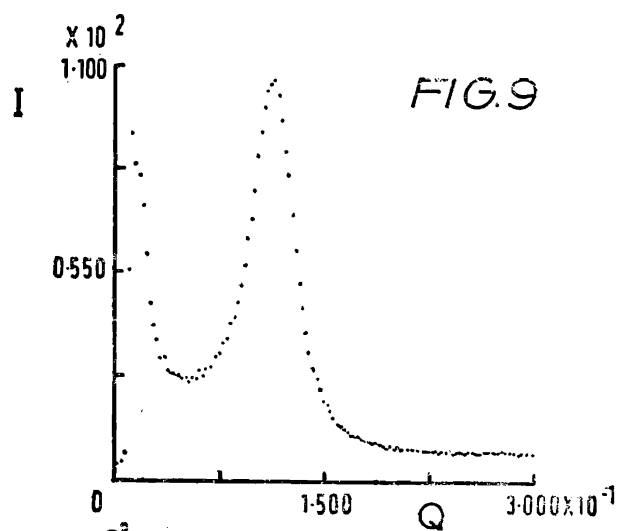
1. Środek detergentowy do prania na bazie wody, zawierający wodę, co najmniej 5% wagowych składników aktywnych, co najmniej 15% wagowych wypełniacza aktywnego, który co najmniej częściowo obecny jest w postaci zawieszonych cząstek stałych, środek powierzchniowo-czynny desolubilizujący elektrolit rozpuszczony w fazie wodnej, z tym, że elektrolit może ewentualnie zawierać część rozpuszczonego wypełniacza aktywnego, **znamienny tym**, że zawiera elektrolit w ilości

ci dostatecznej do wysolenia co najmniej części składników aktywnych które można oddzielić od fazy wodnej zawierającej elektrolit przez odwirowanie, i zapewniającej stężenie 2—4,5 g-jonów metalu alkalicznego na 1 litr fazy wodnej i/lub powodującej oddzielenie co najmniej 25% wagowych całkowitej ilości składników aktywnych od fazy wodnej, gdy środek wiruje się z szybkością 800 G przez 17 godzin w temperaturze 25°C, przy czym całkowita ilość suchej masy w środku jest większa od najniższej wartości, przy której środek jest trwały, ale mniejsza od najwyższej wartości przy której środek jest płynny.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako elektrolit zawiera fosforan metalu alkalicznego, fosforan skondensowany, chlorek, azotan, fosfonian, węglan lub krzemian lub sól organiczną, które desolubilizują środki powierzchniowo-czynne.







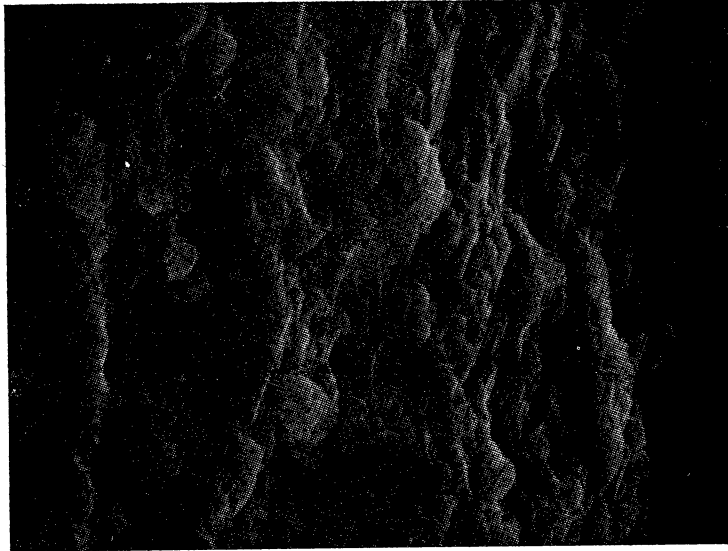


Fig. 12



Fig. 13

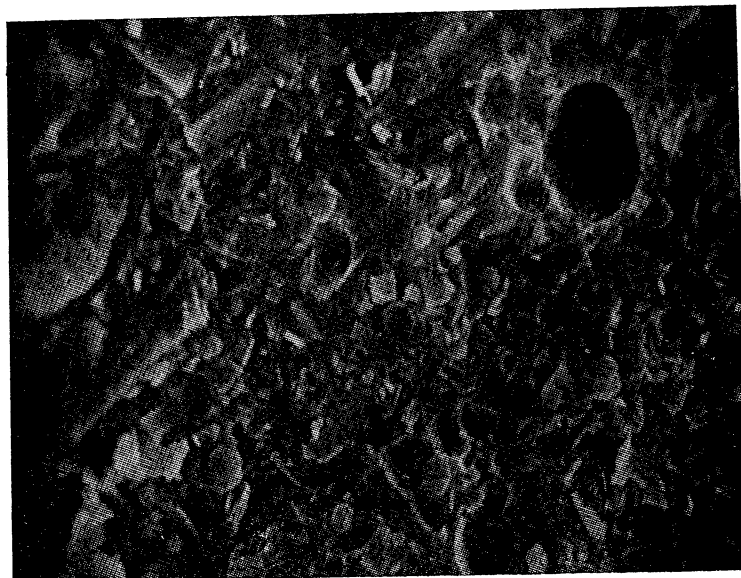


Fig. 14

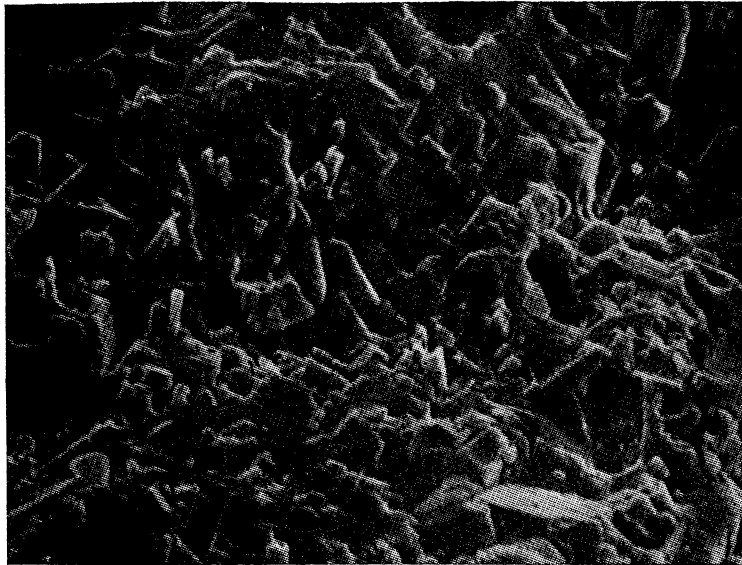


Fig. 15

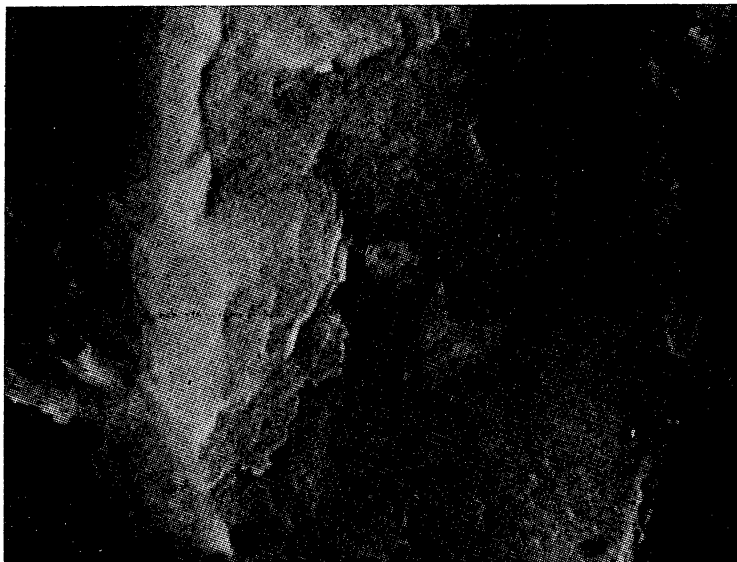


Fig. 16

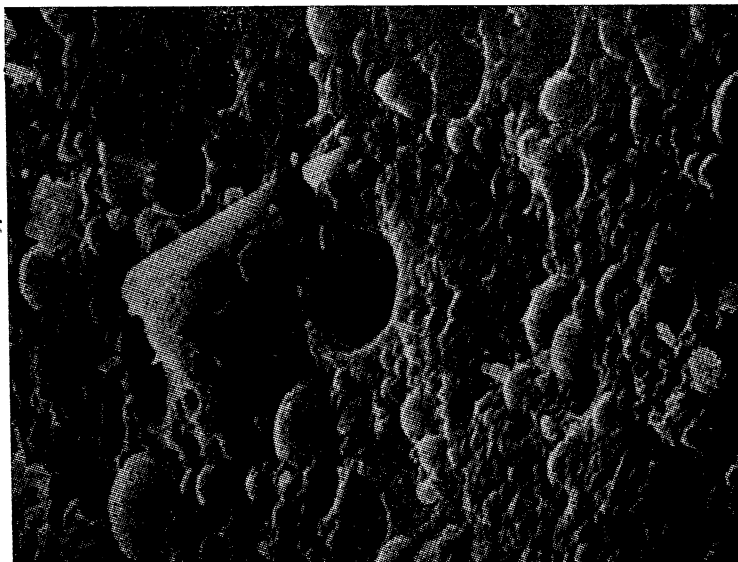


Fig. 17

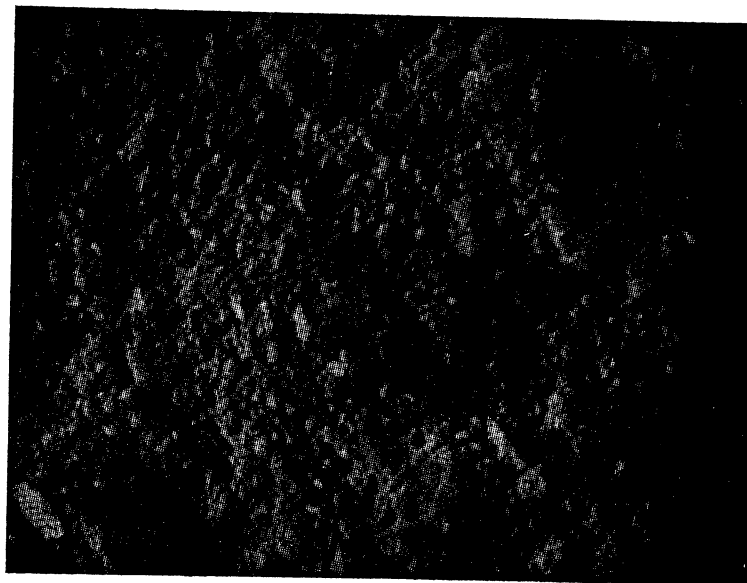


Fig. 13