PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

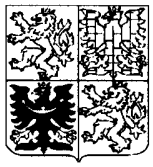
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1038-98

(19)

ČESKÁ REPUBLIKA



ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **20. 08. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **06.10.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/539923**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14. 10. 98** **(Věstník č. 10/98)**

(86) PCT číslo: **PCT/EP96/03661**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/13833**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[6]:

C 11 D 3/20
C 11 D 3/386
C 11 D 3/395
C 11 D 1/14
C 11 D 1/28
C 11 D 1/66
C 11 D 1/72
C 11 D 3/00

(71) Přihlášovatel:
UNILEVER N. V., Rotterdam, NL;

(72) Původce:
Angevaare Petrus Adrianus J. M., Soest, NL;
Tartakovsky Alla, West Orange, NJ, US;

(74) Zástupce:
Korejzová Zdeňka JUDr., Břehová 1, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Mycí prostředek pro automatické myčky nádobí

(57) Anotace:

Prostředek pro mytí nádobí v automatických myčkách, obsahuje 0,01 až 1,0 % hmotn. mastné kyseliny, která má v acylovém radikálu 12 až 22, s výhodou 16 až 18 atomů uhlíku a je s výhodou nenasycená; 0,1 až 2 % hmotn. nosiče obsahujícího keton s alespoň 25 atomy uhlíku; 0,5 až 40 % povrchově aktivní látky; 0,1 až 10 % hmotn. proteolytického enzymu; 1 až 30 % hmotn. bělicího prostředku zvoleného ze skupiny peroxidových nebo halogenanových prostředků; a 1 až 75 % builderu, který poskytuje prostředku pH menší než přibližně 11. Mycí prostředek musí mít specificky hmotnostní poměr ketonu s dlouhým řetězcem/nosič k mastné kyselině 5:1 až 1:1, s výhodou od 4:1 do 2:1. Popisuje se také způsob použití tohoto prostředku.

CZ 1038-98 A3

Mycí prostředek pro automatické myčky nádobí

Oblast techniky

Vynález se týká odpěňovacího systému založeného na kombinaci mastné kyseliny a ketonu s dlouhým řetězcem pro použití v mycích prostředcích pro automatické myčky nádobí, které mají zlepšenou mycí schopnost a nízkou pěnivost.

Dosavadní stav techniky

Mycí prostředky pro automatické myčky nádobí jsou nyní stále jemnější a méně alkalické než dřívější výrobky. Takové prostředky jsou bezpečnější a přijatelnější pro životní prostředí, protože jsou sestavovány bez použití chlorového bělidla a neobsahují fosfáty. Aby se zabránilo snižování mycího účinku, přidávají se stále více do prostředků pro odstranění proteinových a škrobových nečistot enzymy.

Bylo pozorováno, že proteolytické enzymy ve spojení s určitými povrchově aktivními látkami přidané do tekutých mycích prostředků pro myčky nádobí, poskytují synergické zlepšení odstraňování proteinových nečistot (viz například EP-A-554,943). Ačkoliv takové systémy mají zlepšenou mycí schopnost, přítomnost povrchově aktivních látek vytváří v myčce pěnu. Protože pěna může způsobit nasávání vzduchu do cirkulačního čerpadla myčky, snižuje mechanické účinky mycího prostředku rozstřikovaného na nádobí. Výsledkem je, že pěnění je základním omezujícím činitelem mycího účinku.

Mycí prostředky pro automatické myčky nádobí podle dosavadního stavu techniky obvykle obsahují malé množství (obvykle od 1 do 2 %) neiontové povrchově aktivní látky pro řízení pěnění způsobené zbytky potravy. Tyto neiontové povrchově aktivní látky mají

body zákalu nižší než je pracovní teplota myčky nádobí, a proto vytvářejí v mycí lázni hydrofobní kapičky, které vykonávají odpěňovací působení. Tato technologie odpěňování však není vhodná u prostředků, které obsahují také další povrchově aktivní látky, protože zakalená fáze inhibující tvorbu pěny může být přítomností těchto dalších povrchově aktivních látek omezena.

Další skupina odpěňovacích prostředků pro automatické myčky nádobí je v oboru známa jako ketony s dlouhým řetězcem, popisované v US-A-4,937,011 a US-A-4,087,398. Ačkoliv ketony s dlouhým řetězcem účinně inhibují pěnu vzniklou ze zbytků potravy v myčkách nádobí, prostředky, ve kterých jsou tyto ketony používány, neobsahují povrchově aktivní látku. Navíc jsou ketony s dlouhým řetězcem účinné na počátku mycího cyklu, ale při probíhajícím cyklu se předpokládá, že nosné prostředí, ve kterém jsou částice ketonů přítomny, se rozpadá za tvorby malých neúčinných kapiček, takže odpěňovací schopnost v konečných fázích pracího cyklu klesá.

Jako odpěňovací prostředky byly také navrhovány mastné kyseliny a mýdla, jak se například popisují v US-A-2,954,347 a EP-A-554,943 (Unilever). Účinnost odpěňovacích prostředků na bázi mastných kyselin jako je oleát draselný závisí na tvorbě vápenaté soli v mycí lázni myčky. Tvorba účinného vápenatého mýdla tvořícího odpěňovací částice nezačíná ihned na začátku pracího cyklu, takže odpěňovací účinek je přítomen pouze ke konci pracího cyklu. Navíc, jestliže je v myčce nádobí používána měkká voda, nebo jestliže je myčka vybavena v oblastech s tvrdou vodou změkčovací jednotkou, dostupnost vápníku je omezena, takže vyšší množství mastné kyseliny ve skutečnosti v takových automatických myčkách nádobí pěnění zvyšují. EP-A-554,943 popisuje systém keton/mastná kyselina, ve kterém je poměr ketonu k mastné kyselině 1 : 2.

Přihlašovatelé objevili, že použití dvojitého odpěňovacího systému, tj. určitého ketonu s dlouhým řetězcem na nosném systému

a určitých mastných kyselin, poskytuje oproti použití jednotlivých složek synergické zlepšení účinku a poskytuje účinný odpěňovací systém.

Kombinace mastné kyseliny s odpěňovacím prostředkem byla popsána v EP-A-517 314. Použití ketonů s dlouhým řetězcem jako účinného odpěňovacího prostředku však nebylo jako možná kombinace popsáno.

V DE-A-14 67 613 byly popisovány jako inhibitory pěny v mýdlech obsahující detergenty pro praní tkanin ketony s dlouhým řetězcem. Pračky pro praní prádla jsou k pěnění mnohem tolerantnější než myčky nádobí, primárně pro mnohem menší míchání ve srovnání s mícháním, způsobeným rozstřikovacími rameny v automatických myčkách a pro mnohem nižší množství proteinových nečistot. Proto obsahovaly prostředky podle německého patentu povrchově aktivní látky s vysokou pěnivostí, které by nemohly být v automatických myčkách nádobí použity.

Podstata vynálezu

Předmětem předkládaného vynálezu je tedy poskytnutí dvojitého odpěňovacího systému obsahujícího nosič s obsahem ketonu s dlouhým řetězcem a mastnou kyselinu v poměru přibližně 5 : 1 až 1 : 1, s výhodou od 4 : 1 do 2 : 1, kterého je možno použít jako součást prostředků pro automatické mytí nádobí.

Dalším předmětem vynálezu je poskytnutí prostředků pro myčky nádobí, které obsahují enzymy s určitými povrchově aktivními látkami a které mají pH menší než přibližně 11, za vzniku vysoce účinného mycího prostředku, který spolehlivě pracuje v průběhu celého mycího cyklu.

Konkrétně se kombinují se zvolenými mastnými kyselinami ketony, které mají alespoň 25 atomů uhlíku, a tím vzniká účinný odpěňovací systém pro použití v mycích prostředcích s nízkou alkalitou obsahujících povrchově aktivní látku.

Popisuje se také způsob mytí stolního nádobí v automatické myčce pomocí prostředku s nízkou alkalitou, který poskytuje účinné mytí bez tvorby pěny.

Popisuje se mycí prostředek pro automatické myčky nádobí, který obsahuje:

a) odpěňovací systém obsahující 0,01 až 1 % hmotnostní mastné kyseliny s 12 až 22 atomy uhlíku nebo její soli s alkalickým kovem, vztaženo na prostředek pro mytí nádobí jako celek, a 0,1 až 2 % hmotnostní nosiče obsahujícího keton s alespoň 25 atomy uhlíku, vztaženo na prostředek pro mytí nádobí jako celek, přičemž poměr keton/nosič k mastné kyselině je od 5 : 1 do 1 : 1; s výhodou od 4 : 1 do 2 : 1;

b) 0,5 až 40 % hmotnostních povrchově aktivní látky zvolené ze skupiny:

(i) aniontové povrchově aktivní látky s hydrofilní funkční skupinou (head group), kterou je nebo která obsahuje sulfátovou nebo sulfonátovou skupinu, a hydrofobní částí, kterou je nebo která obsahuje alkylovou nebo alkenylovou skupinu s 6 až 24 atomy uhlíku;

(ii) alkylglykosidy;

(iii) ethoxylované mastné alkoholy vzorce:

$RO(CH_2CH_2O)_nH$

kde R je alkylová skupina s 6 až 16 atomy uhlíku a n má průměrnou hodnotu, která je alespoň 4 a je dostatečně

vysoká k tomu, že HLB ethoxylovaného mastného alkoholu je 10,5 nebo vyšší;

a jejich směsi;

c) 0,1 až 10 % hmotnostních proteolytického enzymu;

d) 1 až 30 % hmotnostních bělicího prostředku zvoleného ze skupiny peroxidových prostředků, halogenanových prostředků a odpovídajících solí a jejich směsí; a

e) 1 až 75 % hmotnostních builderu,

kde 1 % vodný roztok mycího prostředku má pH menší než přibližně 11.

Popisuje se také způsob mytí stolního nádobí v myčce, při kterém se dosahuje účinného mytí bez tvorby pěny.

Prostředky podle vynálezu mohou být ve formě obvyklé v oboru jako je kapalina, gel, prášek nebo tableta. Prostředky se také vyrábějí jakýmkoliv v oboru obvyklým způsobem.

Odpěňovací systém

Odpěňovací systém podle vynálezu se skládá z ketonu s dlouhým řetězcem a zvolené mastné kyseliny v poměru ketonu k mastné kyselině 5 : 1 až 1 : 1, s výhodou 4 : 1 až 2 : 1.

Ketony s dlouhým řetězcem se vyrábějí podle popisu v US-A-4,937,011. Ketony se vyrábějí katalytickým vytěsněním CO_2 z vyšších monokarboxylových kyselin, zvláště mastných kyselin s relativně vysokou molekulovou hmotností, nebo jejich solí.

Výhodnými ketony jsou látky získané reakcí přímých nebo větvených, nasycených nebo nenasycených karboxylových kyselin nebo směsí karboxylových kyselin, ve kterých karboxylové kyseliny nebo některé z nich obsahují více než 12 atomů uhlíku a zvláště obsahují uhlíkový řetězec o délce C_{14} - C_{30} a při ketonizaci reagují

s vodou za odštěpení oxidu uhličitého. Zvláště výhodné ketony jsou ketony získané ketonizací C_{16} - C_{22} karboxylových kyselin nebo solí karboxylových kyselin a jejich směsí, jak se popisuje v US-A-4,937,011.

Vytvářejí se směsi symetrických a asymetrických ketonů, ve kterých mohou mít asymetrické ketony úměrně s použitým materiálem délky řetězce jiné než C_{14} nebo C_{12} za předpokladu, že v molekule je přítomen radikál s relativně dlouhým uhlíkovým řetězcem, takže celkové množství atomů uhlíku je v průměru alespoň přibližně 25. Příklady jsou heptakosanon - 14, hentriakontanon - 16, pentatriakontanon - 18, nonatriakontanon - 20, triatetrakontanon - 22 nebo nonakosanon - 15, tri-triakontanon - 17, heptatriakontanon - 19, hentetrakontanon - 21 apod.

Ketony a směsi ketonů použitelné v předkládaném vynálezu jsou při pokojové teplotě za normálních okolností pevné a mají teploty tání v rozmezí od 60 do 105 °C. Aby je bylo možno snadněji zpracovávat a aby se zvýšil jejich odpěňovací účinek, je výhodné dispergovat ketony v kapalném nosiči. Navíc k vodě jsou vhodnými kapalnými fázemi s výhodou organické nosiče, které mají nízký bod skápnutí nebo teplotu tání nižší než přibližně 5 °C. Výhodné je také použití volně tekoucích nosičů nebo směsí nosičů, které mají poměrně vysokou viskozitu a přispívají ke stabilizaci disperzí. Kapalná nosná fáze může mít také odpěňovací účinek nebo může být použita výhradně jako nosič pro inhibitor pěny podle vynálezu.

Zvláště užitečné organické kapalné nosiče, které navíc mají odpěňovací účinek, jsou minerální oleje s teplotou varu vyšší než 140 °C a rozvětvené alkoholy obsahující 8 až 24 atomů uhlíku, jako je 2-hexyl-1-dekanol nebo 2-oktyl-2-dodekanol. Další použitelné nosné kapaliny inhibující tvorbu pěny jsou kapalné estery rozvětvených nebo nenasycených mastných kyselin obsahujících 8 až 18 atomů uhlíku s monohydroxy nebo polyhydroxyalkoholy, například diestery glykolu

nebo triestery glycerolu s kyselinou olejovou nebo izostearovou; estery založené na tekutých mastných alkoholech s rozvětvenými řetězci nebo nenasycené, obsahující 8 až 18 atomů uhlíku, například izotridecylalkohol nebo oleylalkohol. Mohou být také použity směsi těchto nosičů.

Je výhodné použít takové organické nosiče, ve kterých jsou ketony rozpustné při zvýšené teplotě a při ochlazování se srážejí v jemně rozptýlené formě. Proto se sloučeniny zahřívají, a vytvořený roztok se rychle ochladí za intenzívního míchání. Vytvoří se stabilní disperze jemně rozptýlených inhibitorů pěny. Disperze však mohou být také připraveny vmícháním jemně rozptýleného voskovitého ketonu nebo směsi ketonů do kapalné fáze.

Disperze připravené ke zpracování obsahují s výhodou od přibližně 5 do přibližně 15 % hmotnostních ketonu nebo směsi ketonů. Kombinace nosná látka/keton je přítomna v mycím prostředku v množství od 0,1 do 2 % hmotnostních. Navíc může být disperze ketonů v kapalném nosiči stabilizována vhodnými přídavnými látkami. Vhodnými přídavnými látkami (aditivy) jsou například stearan hořečnatý, stearan vápenatý nebo stearan hlinitý v množstvích od přibližně 0,3 do 3 % hmotnostních.

Komerčně dostupné ketony výše popsaného typu jsou dostupné pod označením Dehypon® Series u firmy Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, Německo.

Mastné kyseliny nebo jejich soli s alkalickými kovy, s výhodou draslíkem, zvolené pro kombinaci s ketony podle vynálezu by měly mít v acylovém radikálu od 12 do 22, s výhodou od 16 do 18 atomů uhlíku a s výhodou jsou nenasycené. Je možno také použít směsi mastných kyselin. Výhodnými mastnými kyselinami jsou kyselina palmitová, kyselina palmitoolejová, kyselina olejová, kyselina stearová a kyselina linolová.

Bez omezení teorií se udává, že vybraná mastná kyselina nebo její sůl s alkalickým kovem se spojuje s vápenatou solí z vody mycí lázně za vytvoření vápenatého mýdla mastné kyseliny, které je účinnou odpěňovací složkou.

Mastná kyselina je v prostředku přítomna v množství od 0,1 do 1,0 %.

Povrchově aktivní látky

Použitelné povrchově aktivní látky zahrnují aniontové, neiontové, kationtové, amfoterní a zwitteriontové typy a směsi těchto povrchově aktivních látek. Takové povrchově aktivní látky jsou v oboru detergentů dobře známy a podrobně se popisují v publikaci „Surface Active Agents and Detergents", díl II, Schwarz, Perry & Birch, Interscience Publishers, Inc. 1959. Výhodné povrchově aktivní látky jsou látka nebo směs látek ze skupiny:

Aniontové povrchově aktivní látky

Aniontové syntetické detergenty mohou být souhrnně popsány jako povrchově aktivní sloučeniny s jednou nebo více negativně nabitou funkční skupinou. Důležitou třídou aniontových sloučenin jsou ve vodě rozpustné soli, zvláště soli s alkalickým kovem, organických reakčních produktů obsahujících síru, které mají ve své molekulární struktuře alkylový radikál obsahující od přibližně 6 do přibližně 24 atomů uhlíku a radikál zvolený ze skupiny esterových radikálů kyseliny sulfonové a sírové.

Primární alkylsulfáty

R^1OSO_3M

kde R^1 je primární alkylová skupina s 8 až 18 atomy uhlíku a M je solubilizační kationt. Alkylová skupina R^1 může obsahovat směs alkylů s různou délkou řetězce. Je výhodné, jestliže alespoň dvě

třetiny alkylových skupin R^1 mají délky řetězců 8 až 14 atomů uhlíku. To bude v případě, jestliže bude R^1 například kokosový alkyl. Solubilizační kationt může být ze skupiny kationtů, které jsou obecně jednomocné a propůjčují rozpustnost ve vodě. Zvláště výhodné jsou alkalické kovy, zvláště sodík. Jiné možnosti jsou amoniová skupina a substituovaná amoniová skupina, jako je trialkanolamoniová skupina.

Alkylethersulfáty

$$R^1O(CH_2CH_2O)_nSO_3M$$

kde R^1 je primární alkylová skupina s 8 až 18 atomy uhlíku, n má průměrnou hodnotu v rozmezí od 1 do 6 a M je solubilizační kationt. Alkylová skupina R^1 může obsahovat směs alkylů s různou délkou řetězce. Je výhodné, jestliže alespoň dvě třetiny alkylových skupin R^1 mají délky řetězců 8 až 14 atomů uhlíku. To bude v případě, jestliže bude R^1 například kokosový alkyl. Výhodné n má průměrnou hodnotu od 2 do 5.

Estersulfonáty mastných kyselin

$$R^2CH(SO_3M)CO_2R^3$$

kde R^2 je alkylová skupina s 6 až 16 atomy uhlíku, R^3 je alkylová skupina s 1 až 4 atomy uhlíku a M je solubilizační kationt. Alkylová skupina R^2 může obsahovat směs alkylů s různou délkou řetězce. Je výhodné, jestliže alespoň dvě třetiny těchto skupin mají délky řetězců 6 až 12 atomů uhlíku. To bude v případě, jestliže skupina $R^2CH(-)CO_2(-)$ bude odvozena například z kokosového zdroje. Je výhodné, jestliže skupina R^3 je alkyl s přímým řetězcem, jmenovitě methyl nebo ethyl.

Alkylbenzensulfonáty

R^4ArSO_3M

kde R^4 je alkylová skupina s 8 až 18 atomy uhlíku, Ar je benzenový kruh (C_6H_4) a M je solubilizující kationt. Skupina R^4 může být směsí alkylů s různou délkou řetězce. Výhodné jsou přímé řetězce s 11 až 14 atomy uhlíku.

Zvláště výhodné aniontové povrchově aktivní látky jsou sulfonáty esterů mastných kyselin vzorce

$R^2CH(SO_3M)CO_2R^3$

kde skupina $R^2CH(-)CO_2(-)$ je odvozena z kokosového zdroje a R^3 je buď methyl nebo ethyl.

Neiontové povrchově aktivní látky

Neiontové povrchově aktivní látky mohou být obecně definovány jako povrchově aktivní sloučeniny s jedním nebo více nenabitými hydrofilními substituenty.

Alkylglykosidy

$R^5O(R^6O)_n(Z^1)_p$

kde R^5 je jednomocný organický radikál (například jednomocný nasycený alifatický, nenasycený alifatický nebo aromatický radikál jako je alkyl, hydroxyalkyl, alkenyl, hydroxyalkenyl, aryl, alkylaryl, hydroxyalkylaryl, arylalkyl, alkenylaryl, arylalkenyl apod.) obsahující od přibližně 6 do přibližně 30 (s výhodou od přibližně 8 do 18 a nejvýhodněji od přibližně 9 do přibližně 13) atomů uhlíku; R^6 je dvojmocný uhlovodíkový radikál obsahující od 2 do přibližně 4 atomů uhlíku jako je ethylen, propylen nebo butylen (nejvýhodněji jednotka $(R^6O)_n$ představuje opakující se jednotky ethylenoxidu, propylenoxidu a/nebo jejich náhodné nebo blokové kombinace); n je číslo s průměrnou hodnotou od 0 do přibližně 12; Z^1 znamená skupinu odvozenou z redukujícího sacharidu s 5 nebo 6 atomy uhlíku

(nejvýhodněji glukózové jednotky); a p je číslo s průměrnou hodnotou od 0,5 do přibližně 10, s výhodou od přibližně od 0,5 do přibližně 5.

Příklady komerčně dostupných materiálů firmy Henkel Kommanditgesellschaft Aktien of Düsseldorf, Německo jsou APG® 300, 325 a 350, kde R^4 je C_9 - C_{11}, n je 0 a p je 1,3, 1,6, popřípadě 1,8 - 2,2; APG® 500 a 550, kde R^4 je C_{12} - C_{13}, n je 0 a p je 1,3, popřípadě 1,8 - 2,2; a APG® 600, kde R^4 je C_{12} - C_{14}, n je 0 a p je 1,3.

Zatímco se předpokládá zvláště použití esterů glukózy, je zřejmé, že mohou být vhodné také materiály založené na jiných redukujících cukrech, jako je galaktóza a mannóza.

Ethoxylované mastné alkoholy

Ethoxylované mastné alkoholy mohou být použity samostatně nebo ve směsi s aniontovými povrchově aktivními látkami, zvláště výhodnými povrchově aktivními látkami uvedenými výše. Pokud je však použit samostatně, musí mít mastný alkohol omezenou délku řetězce, takže průměrná délka řetězce v alkylové skupině R v obecném vzorci:

$RO(CH_2CH_2O)_nH$

je od 6 do 12 atomů uhlíku. V každém případě je výhodné, jestliže hmotnost aniontové povrchově aktivní látky tvoří méně než jednu polovinu hmotnosti ethoxylovaného mastného alkoholu. Jmenovitě může skupina R obsahovat řetězce o délce v rozmezí od 9 do 11 atomů uhlíků.

Ethoxylovaný mastný alkohol je normálně směsí molekul s různými počty ethylenoxidových zbytků. Jejich průměrné množství n spolu s délkou alkylového řetězce určuje, zda má ethoxylovaný mastný alkohol hydrofobní charakter (nízkou hodnotu HLB) nebo hydrofilní charakter (vysokou hodnotu HLB). S výhodou by měla být hodnota HLB 10,5 nebo vyšší. To vyžaduje, aby průměrná hodnota n

byla alespoň 4 a pokud možno vyšší. Počty ethylenoxidových zbytků mohou být statisticky rozděleny v okolí průměrné hodnoty. Je však známo, že distribuce může být ovlivněna způsobem výroby, nebo měněna frakcionací po ethoxylaci. Zvláště výhodné ethoxylované mastné alkoholy obsahují skupinu R, která má 9 až 11 atomů uhlíku, a n je od 5 do 8.

Nejvýhodnější sloučeniny jsou estersulfonáty mastných kyselin vzorce

$R^2CH(SO_3M)CO_2R^3$

kde skupina $R^2CH(-)CO_2(-)$ je odvozena z kokosového zdroje a R^3 je buď methyl nebo ethyl.

Množství glykosidové povrchově aktivní látky, aniontové povrchově aktivní látky a/nebo povrchové látky na bázi ethoxylovaného mastného alkoholu bude od 0,5 do 40 % hmotnostních celkového prostředku. Je žádoucí, aby celkové množství povrchově aktivních látek bylo ve stejném rozmezí. Výhodné rozmezí obsahu povrchově aktivních látek je od 0,5 do 30 % hmotnostních, výhodněji od 0,5 do 15 % hmotnostních.

Enzymy

V prostředcích podle vynálezu jsou v množství od 0,1 do 10 % hmotnostních, s výhodou 1 až přibližně 5 % hmotnostních, přítomny proteázy, které umožňují odstranění proteinových nečistot ze substrátu. Tyto proteázy zahrnují prostředky Alcalase®, Relase®, Savinase® a Esperase® firmy Novo Industries A/S. Maxacale® firmy Gist-Brocades/IBIS, a Opticlean firmy MKC.

Prostředky mohou také obsahovat amylázy (například Termamyl® firmy Novo Industries A/S) a lipázy (například Lipolase® firmy Novo Industries A/S).

Bělicí prostředky

V prostředcích podle předkládaného vynálezu může být použit široká škála halogenových a peroxidových bělicích prostředků. Příklady těchto halogenových a peroxidových bělicích prostředků se popisují v US-A-5,200,236. Mezi vhodné reaktivní oxidační materiály na bázi chlóru a brómu patří heterocyklické N-brom a N-chlorimidy, jako je kyselina trichlorizokyanurová, tribromkyanurová, dibromizokyanurová a dichlorizokyanurová a jejich soli s ve vodě rozpustnými kationty, jako je draslík a sodík. Vhodné jsou také hydantoinové sloučeniny, jako je 1,3-dichlor-5,5-dimethylhydantoin.

Pro použití v předkládaném vynálezu jsou také vhodné suché ve vodě rozpustné bezvodé anorganické soli ve formě částic, jako je chlornan nebo bromnan lithný, sodný nebo vápenatý. Dalším materiálem jádra je chlorovaný fosforečnan trojsodný. Výhodnými halogenovými bělicími prostředky jsou však chlorizokyanuráty. Dichlorizokyanurát draselný se například u firmy Monsanto nazývá ACL-59®. Dichlorizokyanuráty sodné jsou rovněž dostupné u firmy Monsanto jako ACL-60®, a ve formě dihydrátu u firmy Olin jako Clearon CDB-56®, který je ve formě prášku (průměr částic menší než 150 μm); střední velikosti částic (přibližně 50 až 400 μm); a hrubých částic o velikosti 150 až 850 μm). Pro zapouzdření se ukázaly také jako vhodné velmi velké částice (850 - 1700 μm).

Kyslíkaté bělicí prostředky podle vynálezu zahrnují také organické peroxykyseliny a diacylperoxidy. Typickými použitelnými monoperoxykyselinami jsou alkylperoxykyseliny a arylperoxykyseliny, jako:

(i) kyselina peroxybenzoová a kyseliny peroxybenzoové substituované na benzenovém kruhu, například kyselina peroxy-α-naftoová a monoperftalát hořečnatý;

02.06.98

(ii) alifatické a substituované alifatické monoperoxykyseliny, například kyselina peroxylaurová, peroxystearová, ε-ftalimidoperoxyhexanová a o-karboxybenzamidoperoxyhexanová, N-nonenylamidoperadipová a N-nonenylamidoperjantarová.

Typické použitelné diperoxykyseliny jsou alkyldiperoxykyseliny jako je:

(iii) kyselina 1,12-diperoxydodekandionová

(iv) kyselina 1,9-diperoxyazelaová

(v) kyselina diperoxybrassylová; kyselina diperoxysebaková a kyselina diperoxyizoftalová

(vi) kyselina 2-decyldiperoxybutan-1,4-dionová

(vii) kyselina N,N'-tereftaloyl-di(6-aminoperkapronová).

Typický diacylperoxid, který je možno použít, je dibenzoylperoxid.

Anorganické peroxysloučeniny jsou v předkládaném vynálezu použitelné také. Příklady těchto látek použitelných v rámci vynálezu jsou soli kyseliny monopersírové, monohydrát kyseliny perborité, tetrahydrát kyseliny perborité a peruhličitany. Výhodné kyslíkové bělicí prostředky jsou kyselina ε-ftalimidoperoxyhexanová, kyselina o-karboxybenzamidoperoxyhexanová a jejich směsi.

Kyslíkaté bělicí činidlo je v prostředku přítomno v množství od přibližně 1 do 20 % hmotnostních, s výhodou 1 až 15 % hmotnostních, nejvýhodněji 2 až 10 % hmotnostních.

Kyslíkatý bělicí prostředek může být přidán přímo do prostředku nebo může být zapouzdřen velkým množstvím způsobů zapouzdřování známých v oboru pro vytvoření v alkalických kapalných prostředcích stabilních kapslí.

Výhodným způsobem zapouzdřování je způsob popsaný v US-A-5,200,236. V této patentované metodě je bělicí prostředek zapouzdřen jako jádro v materiálu z parafinového vosku s teplotou tání od přibližně 40 °C do přibližně 50 °C. Voskový povlak má tloušťku od 100 do 1500 µm.

Prekurzory bělicích látek

Vhodné prekurzory peroxykyselin byly široce popsány v literatuře, včetně GB-A-836,988; GB-A-855,735; GB-A-907,356; GB-A-907,358; GB-A-907,950; GB-A-1,003,310; GB-A-1,246,339, US-A-3,332,882 a US-A-4,128,494.

Typickými příklady prekurzorů jsou polyacylované alkylendiaminy, jako je N,N,N',N'-tetraacetylethylendiamin (TAED) a N,N,N',N'-tetraacetylmethylendiamin (TAMD); acylované glykolurily, jako je tetraacetylglykoluril (TAGU); triacetylkyanurát, sodná sůl esteru kyseliny sulfofenylethylkarbonové, acetyloxybenzensulfonát sodný (SABS), nonanoyloxybenzensulfonát sodný (SNOBS) a cholinsulfofenylkarbonát. Prekurzory kyseliny peroxybenzoové jsou v oboru známy, například jak se popisují v GB-A-836,988. Příklady vhodných prekurzorů jsou fenylbenzoát; fenyl p-nitrobenzoát; o-nitrofenylbenzoát; o-karboxyfenylbenzoát; p-bromfenylbenzoát; benzoyloxybenzensulfonát sodný nebo draselný; a anhydrid kyseliny benzoové.

Výhodné prekurzory peroxidového bělení jsou p-benzoyloxybenzensulfonát sodný, N,N,N',N'-tetraacetylethylendiamin, nonanoyloxybenzensulfonát sodný a cholinsulfofenylkarbonát.

Builderové materiály mycích prostředků

Prostředky podle vynálezu mohou obsahovat všechny druhy detergentních builderů, které se obvykle používají v automatických myčkách nádobí nebo jiných čisticích prostředcích. Buildery mohou

obsahovat jakoukoliv běžnou organickou nebo anorganickou ve vodě rozpustnou builderovou sůl nebo jejich směsi a mohou tvořit 1 až 75 %, s výhodou od přibližně 5 do přibližně 70 % hmotnostních mycího prostředku.

Typické příklady anorganických builderů jsou, pokud jsou přítomny, buildery obsahující fosfor včetně ve vodě rozpustných solí, zvláště pyrofosfátů alkalického kovu, orthofosfátů a polyfosfátů. Konkrétní příklady anorganických fosfátových builderů jsou tripolyfosfáty sodný a draselný, fosfáty, pyrofosfáty a hexametafosfáty sodné a draselné.

Vhodnými příklady anorganických builderů, které neobsahují fosfor jsou, pokud jsou přítomny, ve vodě rozpustné uhličitany, hydrogenuhličitany, seskvikarbonáty, boráty, silikáty, metasilikáty a krystalické a amorfní hlinitokřemičitany. Konkrétní příklady zahrnují uhličitan sodný (s nebo bez kalcitových očkovacích krystalů), uhličitan draselný, hydrogenuhličitany sodný a draselný, křemičitany a zeolity.

Zvláště výhodné anorganické buildery mohou být zvoleny ze skupiny tripolyfosfátu sodného, tripolyfosfátu draselného, pyrofosfátu draselného, uhličitanu sodného, uhličitanu draselného, hydrogenuhličitanu sodného, křemičitanu sodného a jejich směsí. V pokud je v prostředcích přítomen, může být koncentrace tripolyfosfátu sodného v rozmezí od přibližně 2 do 40 %; s výhodou od přibližně 5 do přibližně 30 %. Koncentrace tripolyfosfátu draselného budou v rozmezí od přibližně 2 do přibližně 50 %, s výhodou od přibližně 5 do přibližně 40 %. Koncentrace uhličitanu sodného a hydrogenuhličitanu sodného mohou být, pokud jsou tyto látky přítomny, od přibližně 5 % do přibližně 50 %; s výhodou od přibližně 10 % do přibližně 30 % hmotnostních mycího prostředku. Tripolyfosfát sodný a pyrofosfát sodný mohou být použity jako buildery v prostředcích ve formě gelu, kde mohou být přítomny v koncentraci

od přibližně 3 do přibližně 30 %, s výhodou od přibližně 10 do přibližně 20 %.

V předkládaném vynálezu mohou být také použity organické detergenční buildery. Příklady organických builderů jsou citráty alkalického kovu, sukcináty, malonáty, sulfonáty mastných kyselin, karboxyláty mastných kyselin, nitrilotriacetáty, fytáty, fosfonáty, alkanhydroxyfosfonáty, oxydisukcináty, alkyl a alkenyl disukcináty, oxydiacetáty, karboxymethyloxysukcináty, ethylendiamintetraacetáty, tartrátmonosukcináty, tartrátdisukcináty, tartrátmonoacetáty, tartrátdiacetáty, oxidované škroby, oxidované heteropolymerní polysacharidy, polyhydroxysulfonáty, polykarboxyláty jako jsou polyakryláty, polymaleáty, polyacetáty, polyhydroxyakryláty, polyakrylát/polymaleátové a polyakrylát/polymetakrylátové kopolymery, akrylát/maleát/vinylalkoholové terpolymery, aminopolykarboxyláty a polyacetalkarboxyláty. Tyto karboxyláty se popisují v US-A-4,144,226 a US-A-4,146,495.

Zvláště výhodnými organickými buildery jsou citráty alkalických kovů, oxydisukcináty, polyfosfonáty a akrylát/maleátové kopolymery a akrylát/maleát/vinylalkoholové terpolymery. Pokud jsou tyto látky přítomny, s výhodou je jejich množství přibližně 1 % až přibližně 35 % z celkové hmotnosti mycích prostředků.

Předcházející detergentní buildery jsou míněny jako ilustrace a neomezují typy builderů, které mohou být v předkládaném vynálezu použity.

Alkalita

Alkalita vodného roztoku prostředku podle vynálezu je menší než pH přibližně 11, s výhodou 5 až 10, nejvýhodněji 7 až 9. V rámci vynálezu by mohly být přítomny také pufrující materiály v množství od přibližně 1 do přibližně 30 % hmotnostních, s výhodou od 5 do přibližně 25 % hmotnostních celkového prostředku. Pro zachování

požadovaného rozmezí pH je možno použít jakýchkoliv konvenčních pufrujících prostředků. Tyto materiály mohou zahrnovat například různé ve vodě rozpustné anorganické soli, jako jsou uhličitany, hydrogenuhličitany, seskvikarbonáty, křemičitany, fosforečnany, tetraboritany a jejich směsi.

Jestliže jsou v prostředcích podle vynálezu přítomny křemičitany, jejich množství je s výhodou od přibližně 1 do přibližně 20 %. Zvláště výhodný je křemičitan sodný s poměrem SiO_2 : Na_2O od přibližně 1,0 do přibližně 3,3, s výhodou od přibližně 2 do přibližně 3,2. Jako látky pro ošetření dekóru a proti korozi skla mohou být přidány nerozpustné křemičitany, jak se popisuje ve WO-96/01308.

Plnidlo

V mycích prostředcích může být také přítomen některý inertní plnicí materiál ve formě částic, který je ve vodě rozpustný. Tato látka by neměla srážet ionty hořčíku nebo vápníku v koncentraci, ve které je použita. Pro tento účel jsou vhodné organické nebo anorganické sloučeniny. Organická plnidla zahrnují estery sacharózy a močoviny. Představiteli anorganických plnidel jsou síran sodný, chlorid sodný a chlorid draselný. Výhodné plnidlo je síran sodný. Jeho koncentrace může být v rozmezí od 0 do 60 %, s výhodou od přibližně 10 do přibližně 30 % hmotnostních prostředku pro mytí.

Zahušťovací prostředky a stabilizátory

Pro kapalné čisticí prostředky jsou zahušťovací prostředky často potřebné. Tixotropní zahušťovací látky jako jsou smektitové jíly včetně montmorillonitu (bentonit), hektoritu, saponitu apod. mohou být použity pro dodání viskozity kapalnému čisticímu prostředku. Jako zahušťovací prostředky mohou být také použity oxid křemičitý, silikagel a hlinitokřemičitany. Jako zahušťovací prostředky mohou být také použity samy nebo v kombinaci s dalšími zahušťovacími

prostředky soli kyseliny polyakrylové (s molekulovou hmotností od přibližně 300 000 do 6 miliónů i vyšší) včetně polymerů, které jsou zesítěné. Použití jílovitých zahušťovacích prostředků pro prostředky pro automatické pračky se popisuje například v US-A-4,431,559; US-A-4,511,487; US-A-4,740,327; a US-A-4,752,409. Komerčně dostupným syntetickým smektitovým jílem je Laponit firmy Laporte Industries. Mezi komerčně dostupné bentonitové jíly patří Korthix H a VWH firmy Combustion Engineering, Inc.; Polargel T firmy American Colloid Co.; a jíly Gelwhite (zvláště Gelwhita GP a H) firmy English China Clay Co. Výhodný je prostředek Polargel T, protože propůjčuje prostředku intenzívnější bílý vzhled než jiné jíly. Množství jílovité zahušťující látky použité v prostředcích je od 0,1 do přibližně 10 %, s výhodou 0,5 až 5 %. Použití solí polymerních karboxylových kyselin se popisuje například v GB-A-2,164,350, US-A-4,859,358 a US-A-4,836,948.

Pro kapalné prostředky se vzhledem a rheologickými vlastnostmi gelu, zvláště jestliže je požadován čirý gel, je zvláště využitelná polymerní zahušťující látka odolná vůči chlóru. US-A-4,260,528 popisuje přírodní gumy a pryskyřice pro použití v čirých detergenčních prostředcích, které nejsou stabilní vůči chlóru. Pro výrobu čirých gelů se ukázaly jako použitelné zesítěné polymery kyseliny akrylové, vyráběné například firmou B. F. Goodrich a dodávané pod obchodním názvem „Carbopol", přičemž pro udržení vysoké viskozity a zachování vynikající stability vůči chlóru po delší dobu je zvláště výhodný Carbopol 940, 617 a 627 s molekulovou hmotností přibližně 4 000 000.

Množství použitého zahušťujícího prostředku v mycích prostředcích je od 0 do 5 %, s výhodou 0,5 - 3 %.

Stabilizátory a/nebo pomocná strukturovadla jako jsou vápenatá a sodná mýdla s dlouhým řetězcem a C_{12} - C_{18} sulfáty se podrobně popisují v US-A-3,956,158 a US-A-4,271,030 a použití dalších

kovových solí mýdel s dlouhým řetězcem se podrobně popisuje v US-A-4,752,409. Mezi další pomocná strukturovadla patří prostředek Laponite a kovové oxidy a jejich soli, jak se popisuje v US-A-4,933,101. Množství stabilizátoru, které může být v kapalných mycích prostředcích podle vynálezu použito je od přibližně 0,01 do přibližně 5 % hmotnostních z prostředku, s výhodou 0,01 až 2 %. Mezi zvláště výhodná strukturovadla gelů patří ionty trojmocných kovů v množství 0,01 až 4 % z prostředků, Laponite a/nebo ve vodě rozpustné strukturovací chelatační prostředky v množství 1 - 60 %. Tato pomocná strukturovadla se podrobněji popisují v US-A-5,141,664.

Následující příklady slouží pro odlišení tohoto vynálezuý od stavu techniky a podrobněji ilustrují provedení předkládaného vynálezu. Pokud není uvedeno jinak, všechny díly, procenta a poměry jsou hmotnostní.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Chování povrchově aktivních látek co se týče pěnivosti v automatických myčkách nádobí bylo zkoumáno monitorováním tlaku vodního oběhového čerpadla v průběhu stupně hlavního mytí v cyklu mytí nádobí. Všechny experimenty byly prováděny v automatické myčce nádobí o objemu 5 l Bosch SMS 6082, která byla upravena tak, aby bylo umožněno měření tlaku pumpy. V uvedených experimentech bylo použito rychlého programu myčky, který se skládal z hlavního mytí (zahřátí na 50 °C) dvou studených oplachů, konečného oplachu (teplota 65 °C) a kroku sušení. Pro monitorování tlaku byl do myčky nádobí, přesněji těsně za oběhové čerpadlo do hadice vedoucí k nižšímu rozstřikovacímu ramenu, instalován převodník tlaku (firmy Omega Engineering Inc., Connecticut).

Tabulka 1 ukazuje složení základního prostředku pro mytí nádobí použitého v tomto příkladu.

Tabulka 1

Složka	% hmotnostních
Citrát sodný (jako dihydrát)	51
Sokalan CP5[1]	5
Sokalan PA25[2]	2,5
Hydrogenuhličitan sodný	39
Křemičitan 2,8[3]	2,5

[1] Kopolymer kyseliny akrylové/maleinové firmy BASF Corporation, New Jersey

[2] Sodná sůl kyseliny polyakrylové firmy BASF Corporation, New Jersey

[3] Dodáno firmou PQ Corporation, Pennsylvania

Monitorováním tlaku čerpadla byla sledována tvorba pěny způsobená povrchově aktivní látkou, buď aniontovou nebo neiontovou, která byla přidána na povrch 16,5 g tohoto základního prostředku. Bylo použito měkké vody (tvrdost vody < 10 ppm). Tlaky čerpadla jsou uvedeny v tabulce 2. Tyto tlaky jsou vypočtené průměry z měření v průběhu hlavního mytí a jsou vyjádřeny jako procento průměrného tlaku získaného v nepřítomnosti povrchově aktivní látky.

Tabulka 2

Povrchově aktivní látka	Tlak čerpadla (%)
Žádná	100
0,08 mM Stepanol[4]	95
0,1 mM Stepanol	77
0,12 mM Stepanol	65
0,14 mM Stepanol	55
0,1 mM APG[5]	100
0,2 mM APG	80
0,3 mM APG	50
0,1 mM Alphastep[6]	100
0,25 mM Alphastep	78
0,5 mM Alphastep	56

[4]Stepanol WA-Extra, primární alkylsulfát firmy Stepan Chemicals, Illinois.

[5] APG 325CS, alkylpolyglykosid firmy Henkel Corporation, Pennsylvania.

[6] Alphastep ML40, estersulfonát mastné kyseliny firmy Stepan Chemicals, Illinois.

Tabulka 2 ukazuje, že i malé koncentrace povrchově aktivní látky mohou způsobit podstatný pokles tlaku čerpadla. Bez omezení teorií se předpokládá, že tento pokles tlaku čerpadla je způsoben vzduchem nasávaným do čerpadla automatické myčky nádobí v důsledku tvorby pěny.

Opět bez omezení teorií se předpokládá, že pěna snižuje mechanické působení prací lázně na nádobí a tím dochází ke snížení

mycího účinku. Navíc může pěna zhoršovat dodávku vody do topného tělesa myčky, což by mohlo popřípadě poškodit topné těleso. Nadbytečná tvorba pěny může také vést k zablokování funkce cirkulačního čerpadla a popřípadě k jeho zničení.

Tabulka 2 také ukazuje přínos estersulfonátu mastné kyseliny Alphastep ML40, což je nízkopěnivá aniontová povrchově aktivní látka. Protože průměrný tlak čerpadla jako funkce koncentrace neklesá tak strmě jako v případě obou dalších povrchově aktivních látek uvedených v tabulce 2, je možné připustit v myčce nádobí vyšší koncentrace estersulfonátu mastné kyseliny.

Tabulka 3 ukazuje vliv koncentrace aniontové povrchově aktivní látky na odstraňování nečistoty ze skleněných desek. Nové skleněné desky (50 x 50 x 1 mm) byly myty v myčce nádobí, opakovaně oplachování deionizovanou vodou a potom znečištěny přibližně 200 mg zapečeného vaječného žloutku na desku. Základní prostředek pro tyto experimenty s odstraňováním nečistot se skládal z 2,04 dihydrátu citrátu sodného, 0,34 g prostředku Sokalan CP7 (ve formě 40 % roztoku), 0,20 g tetraboritanu sodného a 0,40 g glycerolu. Tyto složky byly přidány do 1 l vody o tvrdosti 250 ppm (Ca : Mg = 4 : 1) a míchány 10 min při 55 °C a potom bylo nastaveno pH s použitím kyseliny sírové a hydroxidu sodného na 8. Do roztoku bylo potom přidáno 109 kGU prostředku Alcalase 2,5L (Novo Nordisk, Dánsko) a aniontová povrchově aktivní látka v koncentraci udané v tabulce 3. Teplota roztoků byla udržována na 55 °C. Po 1 min byly znečištěné skleněné desky umístěny do roztoku. Desky byl po 30 min odstraněny, usušeny a zváženy pro vyhodnocení odstranění nečistoty. Odstraněné množství bylo vyjádřeno jako procento z původního znečištění.

Výsledky byly následující:

Tabulka 3

Povrchově aktivní látka	Odstranění vaječného žloutku % hmot.
Žádná	11
0,25 mM Stepanol	35
0,5 mM Stepanol	52
1,0 mM Stepanol	54
1,5 mM Stepanol	55
0,25 mM Alphastep	27
0,5 mM Alphastep	42
1,0 mM Alphastep	51
1,5 mM Alphastep	62
2,0 mM Alphastep	65

Z kombinací tabulek 2 a 3 tohoto příkladu vyplývá, že optimální odstranění nečistot působením aniontových povrchově aktivních látek se získá při koncentracích povrchově aktivní látky, které jsou příliš vysoké, aby se daly použít bez prostředku pro řízení pěnivosti. Významným požadavkem při sestavování prostředků pro automatické myčky nádobí obsahujících relativně velké množství povrchově aktivních látek je proto potlačení pěnivosti.

Příklad 2

Tento příklad ukazuje odpěňovací účinek látky Dehypon 2429, komerčně dostupného odpěňovadla obsahujícího 5 až 15 % ketonu s dlouhým řetězcem v nosiči mastném alkoholu. Účinek v závislosti na jeho koncentraci na průměrný tlak čerpadla byl stanoven použitím 34 g základního mycího prostředku uvedeného v tabulce 4. Bylo použito vody s tvrdostí 250 ppm (Ca : Mg = 4 : 1).

Tabulka 4

Složka	% hmotnostních
Citrát sodný (jako dihydrát)	30
Sokalan CP7[7] (jako 40 % roztok)	5
Zesítěný akrylový polymer[8]	1,5
Glycerol	6
Tetraboritan sodný	3
Alphastep	6,6
Voda	do 100 %

[7] Kopolymer kyseliny akrylové/maleinové firmy BASF Corporation, New Jersey

[8] Polymer s vysokou molekulovou hmotností přibližně 1 000 000 Carbopol 627 firmy B. F. Goodrich, Ohio.

Postup měření tlaku čerpadla byl podobný jako v příkladu 1. Tlaky čerpadla jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5

Koncentrace Dehyponu[9] (ppm)	Průměrný tlak čerpadla (%)
10	51
25	62
50	69
100	76
200	82

[9] Dehypon 2429, keton s dlouhým řetězcem v nosiči na bázi mastného alkoholu dodávaný firmou Henkel, Německo. Tento materiál obsahuje 5 až 15 % ketonů s dlouhým řetězcem.

Údaje v tabulce 5 ukazují, že úbytek tlaku čerpadla je významný, i když systémy obsahují Dehypon v koncentraci 200 ppm v lázni pro hlavní mytí. Protože tyto experimenty byly prováděny za podmínek bez přítomnosti nečistot, a protože je známo, že zvláště proteinové nečistoty způsobují dodatečné pěnění, účinnost tohoto jediného odpěňovadla byla shledána jako nedostatečná. Proto byly provedeny pokusy o zlepšení odpěňovacího účinku použitím kombinace různých odpěňovacích systémů.

Příklad 3

V tomto příkladu je ukázán synergický účinek kombinace ketonu s dlouhým řetězcem a vybrané mastné kyseliny podle vynálezu.

Experimenty byly prováděny v automatické myčce nádobí o objemu 5 l Bosch SMS 6082, která byla upravena pro monitorování tlaku čerpadla. Myčka byla nastavena na rychlý program, který se skládal z hlavního mytí (teplota lázně 50 °C), dvou studených oplachů, konečného oplachu (teplota 65 °C) a kroku sušení. Pro tyto experimenty byla použita voda s tvrdostí 250 ppm (Ca : Mg = 4 : 1) a v myčce nebyly přítomny žádné nečistoty. Postup měření tlaku čerpadla byl podobný jako v příkladu 1.

Do 36 g následujícího prostředku do automatických myček nádobí byla přidána odpěňovací směs poskytující 50 ppm ketonu s dlouhým řetězcem Dehypon a 15 ppm oleátu draselného v hlavní mycí lázni.

Tabulka 6

Složka	% hmotnostních
Dihydrát citrátu sodného	28,3
40 % roztok Sokalan CP7	4,7
Zesítěný akrylový polymer[10]	0,9
Glycerol	5,7
Tetraboritan sodný	2,8
Alphastep	6,6
Kapsle PAP[11]	5,3
Alcalase 2,5L[12]	0,8
Termamyl 300L[13]	0,4
Voda	do 100 %

[10] Dodávaný jako Carbopol 627 firmy B. F. Goodrich, Ohio.

[11] Kyselina ε-ftalimidoperoxyhexanová firmy Ausimont, Itálie, zapouzdřená podle patentu US 5,200,236 (Lang a další). Výsledné kapsle obsahují 50 % kyseliny ε-ftalimidoperoxyhexanové a 50 % voskového povlaku.

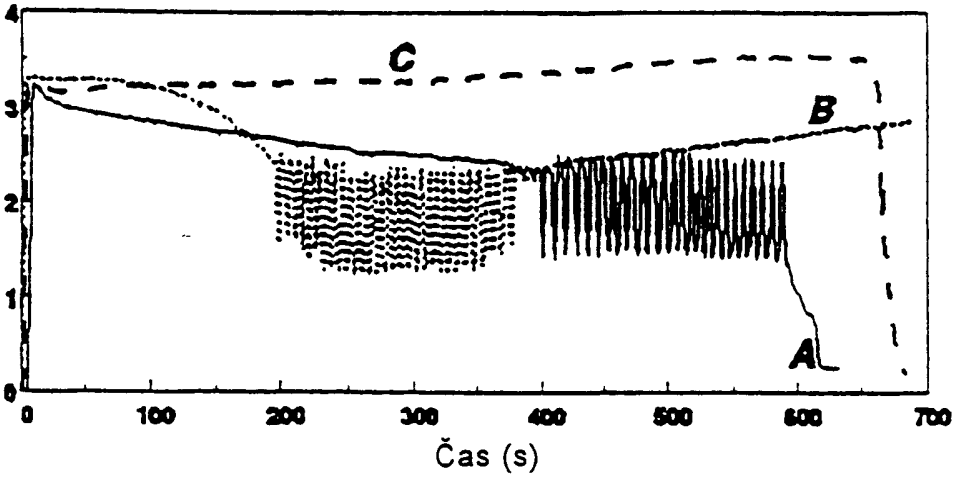
[12] Proteáza firmy Novo Nordisk, Dánsko.

[13] Amyláza firmy Novo Nordisk, Dánsko.

pH kapalného prostředku bylo 8,6.

Jako kontrola A byl přidán do prostředku z tabulky 6 prostředek Dehypon 2429 v množství pro dosažení koncentrace v hlavní lázni 50 ppm. Podobně byl jako kontrola B do hlavní mycí lázně spolu s prostředkem v tabulce 6 přidán oleát draselný do dosažení koncentrace 15 ppm. Vzorek C byla odpěňovací směs přidaná do prostředku v tabulce 6.

V průběhu hlavního mytí byl zaznamenáván tlak čerpadla s následujícími výsledky:



Odpovídající průměrné tlaky čerpadla jsou uvedeny v tabulce 7.

Tabulka 7

Odpěňovací systém	Průměrný tlak čerpadla (%)
Kontrola A - Dehypon 2429	65
Kontrola B - Oleát draselný	82
Vzorek C - Odpěňovací směs	99

Bylo tedy pozorováno, že při použití ketonu s dlouhým řetězcem přidaného do mycího prostředku (kontrola A), byl tlak čerpadla nepřijatelně nízký. Nízký průměr je způsoben primárně kolísáním tlaku v pozdní fázi hlavního mytí. Tato kolísání ukazují na vysokou tvorbu pěny. Bez omezení teorií se předpokládá, že deaktivace tohoto odpěňovadla je způsobena rozbitím nosiče, ve kterém jsou přítomny částice ketonu, což vede ke tvorbě malých neúčinných kapiček v průběhu cyklu. Prostředky s oleátem draselným (kontrola B) měly lepší odpěňovací účinnost. Opět se však vyskytovalo kolísání tlaku,

ačkoliv tentokrát ve dřívější fázi hlavního mytí. Stabilizované a vyšší tlaky na konci hlavního mytí ukazují, že pro vytvoření aktivních částic oleátu vápenatého v mycí lázni je zapotřebí určité doby. Prostředek obsahující odpěňovací systém podle vynálezu zachoval tlak čerpadla témeř 100 % a rovněž velmi stabilní průběh tlaku během mytí.

Stejná skupina experimentů byla provedena také v jiné myčce nádobí, Electrolux ESF 691 o objemu 5 l, která byla rovněž vybavena převodníkem tlaku. Myčka byla nastavena na rychlý program, který se skládal z hlavního mytí (teplota 55 °C), dvou studených oplachů, konečného oplachu (teplota 65 °C) a kroku sušení. Průměrné tlaky čerpadla uvedené v tabulce 8 ukazují stejný synergický účinek mezi ketonem s dlouhým řetězcem a mastnou kyselinou.

Tabulka 8

Odpěňovací systém	Průměrný tlak čerpadla (%)
Kontrola A - Dehypon 2429	68
Kontrola B - Oleát draselný	48
Vzorek C - Odpěňovací směs	89

Příklad 4

V tomto příkladu je ukázán vliv zvýšení množství mastné kyseliny v odpěňovací směsi na průměrný tlak čerpadla za podmínek jak tvrdé, tak i měkké vody.

Postup měření tlaku čerpadla byl podobný jako v příkladu 1. Pro tyto experimenty byl použit rychlý program myčky Bosch SMS 6082. Jak je uvedeno v tabulce 9, pro experimenty byla použita měkká voda (< 10 ppm) nebo voda s tvrdostí 250 ppm (poměr Ca : Mg = 4 : 1) a v myčce nebyly přítomny žádné nečistoty.

Podle popisu v příkladu 3 byly připraveny mycí prostředky s tím rozdílem, že bylo použito množství látky Dehypon 2429 pro získání koncentrace 50 ppm v hlavní mycí lázni a kolísalo množství oleátu draselného.

Tabulka 9

Koncentrace oleátu draselného v mycí lázni (ppm)	Tvrdost vody (ppm)	Průměrný tlak čerpadla (%)
0	250	65
5	250	71
10	250	83
15	250	99
20	250	91
25	250	91
15	< 10	99
25	< 10	57

Množství mastné kyseliny bylo v odpěňovací směsi zvyšováno z poměru ketonu k oleátu draselnému 5 : 1 na 2 : 1, a tím klesala tvorba pěny a průměrné tlaky čerpadla byly vyšší než 80 %. Nejvýhodnější poměr je přibližně 3 : 1, při kterém je tlak téměř 100 %. Při nižších poměrech začíná odpěňovací účinek klesat, zvláště za podmínek použití měkké vody, což je pravděpodobně způsobeno přítomností větších množství volné mastné kyseliny tvořící pěnu v průběhu mytí. Proto může být do prostředku přidáno určité množství vápenaté soli, aby bylo zajištěno dostatečné množství vápníku pro vysrážení veškeré mastné kyseliny ve formě svého vápenatého mýdla.

Zastupuje:

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Mycí prostředek pro automatické myčky nádobí, který podstatně inhibuje tvorbu pěny v myčce, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e obsahuje:

a) odpěňovací systém obsahující 0,01 až 1 % hmotnostní mastné kyseliny s 12 až 22 atomy uhlíku nebo její soli s alkalickým kovem, vztaženo na prostředek pro mytí nádobí jako celek, a 0,1 až 2 % hmotnostní nosiče obsahujícího keton s alespoň 25 atomy uhlíku, vztaženo na prostředek pro mytí nádobí jako celek, přičemž poměr nosiče obsahujícího keton k mastné kyselině je od 4 : 1 do 2 : 1,

b) 0,5 až 40 % hmotnostních povrchově aktivní látky zvolené ze skupiny:

(i) aniontová povrchově aktivní látka s hydrofilní funkční skupinou, kterou je nebo která obsahuje sulfátovou nebo sulfonátovou skupinu, a hydrofobní částí, kterou je nebo která obsahuje alkylovou nebo alkenylovou skupinu s 6 až 24 atomy uhlíku;

(ii) alkylglykosidy;

(iii) ethoxylovaný mastný alkohol vzorce

$$RO(CH_2CH_2O)_nH$$

kde R je alkylová skupina s 6 až 16 atomy uhlíku a n má průměrnou hodnotu, která je alespoň 4 a je dostatečně vysoká k tomu, že HLB ethoxylovaného mastného alkoholu je 10,5 nebo vyšší;

a jejich směsi;

c) 0,1 až 10 % hmotnostních proteolytického enzymu;

d) 1 až 30 % hmotnostních bělicího prostředku zvoleného ze skupiny peroxidových prostředků, halogenanových prostředků a odpovídajících solí a jejich směsí; a

e) 1 až 75 % hmotnostních builderu,

kde 1 % vodný roztok mycího prostředku má pH menší než přibližně 11.

2. Prostředek podle nároku 1, vyznačující se tím, že mastné kyseliny mají délky řetězce od 16 do 18 atomů uhlíku.

3. Prostředek podle nároku 1 nebo 2, vyznačující se tím, že mastná kyselina odpěňovacího systému je nenasycená.

4. Prostředek podle některého z nároků 1 až 3, vyznačující se tím, že mastná kyselina je zvolena ze skupiny kyselina palmitoolejová, kyselina olejová a kyselina linolová.

5. Prostředek podle některého z nároků 1 až 4, vyznačující se tím, že je použito ketonu získaného ketonizací C_{16} - C_{22} karboxylových kyselin, solí karboxylových kyselin a jejich směsí.

6. Prostředek podle nároku 5, vyznačující se tím, že keton je zvolen ze skupiny heptakosanon-14, hentria-

kontanon-16, pentatriakontanon-18, nonatriakontanon-20, triatetrakontanon-22 nebo nonakosanon-15, tri-triakontanon-17, heptatriakontanon-19, hentetrakontanon-21 a jejich směsí.

7. Prostředek podle některého z nároků 1 až 6, vyznačující se tím, že proteolytický enzym je přítomen v množství od 1 do 5 % hmotnostních.

8. Prostředek podle některého z nároků 1 až 7 vyznačující se tím, že aniontová povrchově aktivní látka je zvolena ze skupiny:

i) primární alkylsulfáty vzorce

R^1OSO_3M

kde R^1 je primární alkylová skupina s 8 až 18 atomy uhlíku a M je solubilizační kationt,

ii) alkylethersulfát vzorce

$R^1O(CH_2CH_2O)_nSO_3M$

kde R^1 je primární alkylová skupina s 8 až 18 atomy uhlíku, n má průměrnou hodnotu v rozmezí od 1 do 6 a M je solubilizační kationt,

iii) estersulfonát mastné kyseliny vzorce

$R^2CH(SO_3M)CO_2R^3$

kde R^2 je alkylová skupina s 6 až 16 atomy uhlíku, R^3 je alkylová skupina s 1 až 4 atomy uhlíku a M je solubilizační kationt,

iv) alkylbenzensulfonát vzorce

R^4ArSO_3M

kde R^4 je alkylová skupina s 8 až 18 atomy uhlíku, Ar je benzenový kruh C_6H_4 a M je solubilizační kationt.

9. Prostředek podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e aniontovou povrchově aktivní látkou je estersulfonát mastné kyseliny vzorce

$$R^2CH(SO_3M)CO_2R^3$$

kde skupina $R^2CH(-)CO_2(-)$ je odvozena z kokosového zdroje a R^3 je buď methyl nebo ethyl.

10. Prostředek podle některého z nároků 1 až 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e alkylglykosid má vzorec

$$R^5O(R^6O)_n(Z^1)_p$$

kde R^5 je jednomocný organický radikál obsahující od přibližně 6 do přibližně 30 atomů uhlíku; R^6 je dvojmocný uhlovodíkový radikál obsahující od 2 do přibližně 4 atomů uhlíku; n je číslo s průměrnou hodnotou od 0 do přibližně 12; Z^1 znamená skupinu odvozenou z redukujícího sacharidu s 5 nebo 6 atomy uhlíku; a p je číslo s průměrnou hodnotou od 0,5 do přibližně 10.

11. Prostředek podle nároku 10, v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e skupina R^5 obsahuje od přibližně 8 do 18 atomů uhlíku.

12. Prostředek podle nároku 10, v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e skupina R^5 obsahuje od přibližně 9 do 13 atomů uhlíku.

13. Prostředek podle nároku 10, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e p má průměrnou hodnotu od 0,5 do přibližně 5.

14. Způsob mytí stolního nádobí v automatické myčce nádobí, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e zahrnuje:

uvedení znečištěného stolního nádobí do styku s mycím prostředkem obsahujícím

a) odpěňovací systém obsahující 0,01 až 1 % hmotnostní mastné kyseliny s 12 až 22 atomy uhlíku nebo její soli s alkalickým kovem, vztaženo na prostředek pro mytí nádobí jako celek, a 0,1 až 2 % hmotnostní nosiče obsahujícího keton s alespoň 25 atomy uhlíku, vztaženo na prostředek pro mytí nádobí jako celek, přičemž poměr keton/nosič k mastné kyselině je od 4 : 1 do 2 : 1,

b) 0,5 až 40 % hmotnostních povrchově aktivní látky zvolené ze skupiny:

(i) aniontová povrchově aktivní látka s hydrofilní funkční skupinou, kterou je nebo která obsahuje sulfátovou nebo sulfonátovou skupinu, a hydrofobní částí, kterou je nebo která obsahuje alkylovou nebo alkenylovou skupinu s 6 až 24 atomy uhlíku;

(ii) alkylglykosidy;

(iii) ethoxylovaný mastný alkohol vzorce:

$$RO(CH_2CH_2O)_nH$$

kde R je alkylová skupina s 6 až 16 atomy uhlíku a n má průměrnou hodnotu, která je alespoň 4 a je dostatečně vysoká k tomu, že HLB ethoxylovaného mastného alkoholu je 10,5 nebo vyšší;

a jejich směsi;

c) 0,1 až 10 % hmotnostních proteolytického enzymu;

d) 1 až 30 % hmotnostních bělicího prostředku zvoleného ze skupiny peroxidových prostředků, halogenanových prostředků a odpovídajících solí a jejich směsí; a

e) 1 až 75 % hmotnostních builderu,

přičemž se v podstatě dosáhne umytí nádobí a v podstatě se dosáhne inhibice tvorby pěny.

Zastupuje: