



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0034575

(51)⁷ C11D 1/22; C11D 3/14; C11D 11/04; (13) B
C11D 1/72; C11D 1/83

(21) 1-2019-02607

(22) 23/10/2017

(86) PCT/EP2017/076963 23/10/2017

(87) WO 2018/091226 A1 24/05/2018

(30) 16199475.1 18/11/2016 EP

(45) 25/01/2023 418

(43) 26/08/2019 377A

(73) UNILEVER GLOBAL IP LIMITED (GB)

Port Sunlight, Wirral, Merseyside, CH62 4ZD, United Kingdom

(72) DAGAONKAR Manoj Vilas (IN); GHOSH Somnath (IN); MAITY Sujoy (IN);
MONDANI Paolo (IT).

(74) Công ty TNHH Trần Hữu Nam và Đồng sự (TRAN H.N & ASS.)

(54) CHẾ PHẨM LÀM SẠCH BỀ MẶT CỨNG HỆ NƯỚC VÀ PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU
CHẾ CHẾ PHẨM NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm làm sạch mài mòn hệ nước chứa:

(i) muối canxi của axit alkyl benzen sulphonic mạch thẳng;

(ii) hạt mài mòn; và

(iii) rượu béo được alkoxyl hóa.

Ngoài ra, sáng chế cũng đề cập đến phương pháp điều chế chế phẩm này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm làm sạch bề mặt cứng. Đặc biệt là, sáng chế đề cập đến chế phẩm chứa chất hoạt động bề mặt anion trên cơ sở canxi.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Chế phẩm làm sạch bề mặt cứng có sẵn ở nhiều dạng khác nhau. Đã có thời điểm mà dạng bột được sử dụng rộng rãi. Sau đó, dạng bánh được sử dụng có hình dạng như bánh xà phòng. Dạng bánh dần dần bị thay thế bởi dạng lỏng và bột nhão. Bột nhão mài mòn thường chứa chất hoạt động bề mặt anion, thường là muối natri của axit alkyl benzen sulphonic mạch thẳng, cũng như chất hoạt động bề mặt không ion và chất mài mòn.

Có thể thấy rằng độ pH của các chế phẩm làm sạch này thường rất cao do sự có mặt của natri cacbonat (soda). Do đó, chế phẩm làm sạch này thô ráp và thường không được khuyến khích dùng cho các vật liệu bề mặt như SunmicaTM, một loại tấm ép mỏng.

Điều này dẫn đến sự gia tăng các chế phẩm làm sạch dịu nhẹ hơn, có độ pH gần với độ pH trung tính.

Muối canxi và magie của axit alkyl benzen sulphonic đem lại sự thay thế cho muối natri đã được sử dụng trong nhiều thập kỷ. Thông thường, muối natri được điều chế bằng cách trung hòa axit tương ứng với soda khan hoặc natri hydroxit.

Các chất hoạt động bề mặt là muối canxi hoặc muối magie của axit alkyl benzen sulphonic mạch thẳng (tương ứng với Ca-LAS và Mg-LAS) là dịu nhẹ hơn. Nhưng chúng lại có hiệu quả làm sạch một số vết bẩn thông thường.

Khi cần điều chế muối canxi hoặc muối magie của axit alkyl benzen sulphonic với số lượng lớn, canxit (tức là canxi cacbonat), magie cacbonat hoặc

các chất có tính kiềm tương đương khác được sử dụng để trung hòa axit sulphonic tiền chất tương ứng.

Dolomit là tác nhân trung hòa thay thế mà cho kết quả là hỗn hợp của Mg-LAS và Ca-LAS với tỷ lệ khác nhau phụ thuộc vào nồng độ và loại/bậc của dolomit. Một số lượng magie sulfat và canxi sulfat cũng được tạo ra, có vai trò như chất tạo cấu trúc tại chỗ trong chế phẩm làm sạch, đặc biệt là bánh xà phòng rửa bát đĩa.

Đơn sáng chế Ấn Độ số IN225/MUM/2000 A (Hindustan Lever Ltd, 2005) bộc lộ phản ứng trung hoà LAS-axit với dolomit. Sản phẩm phản ứng, tức là Ca-LAS và Mg-LAS, đóng vai trò như chất hoạt tính bề mặt trên bề mặt cứng hoặc chế phẩm tẩy giặt được bộc lộ trong công bố này.

Có thể thấy rằng có sự thay đổi đáng kể trong tỷ lệ giữa canxi cacbonat và magie cacbonat trong dolomit ở các bậc khác nhau mà phụ thuộc tại các nơi dolomit được khai thác.

Do đó, cứ khi nào dolomit được sử dụng để trung hòa LAS-axit, tỷ lệ giữa Ca-LAS và Mg-LAS cũng biến đổi tương ứng. Các biến đổi nhỏ có thể chấp nhận được, sự biến đổi lớn có thể có các tác động bất lợi đối với hiệu năng của các chế phẩm làm sạch sử dụng cuối cùng.

WO2014/044639 A1 (Henkel) bộc lộ hồ bột rửa đĩa bằng tay hệ nước chứa Na-LAS, canxi cacbonat làm chất mài mòn và chất hoạt động bề mặt không ion. Các chế phẩm này không chứa Mg-LAS. Sự kết hợp giữa Na-LAS và chất hoạt động bề mặt bổ sung tạo ra các chất bột dẻo có tổng lượng chất hoạt động bề mặt không đổi. Các chế phẩm mẫu có độ kiềm cao do sự có mặt của lượng đáng kể soda và silicat, một phần trong đó được sử dụng để trung hòa axit LAS.

Các chế phẩm tương tự cũng được bộc lộ trong WO14086634 A1 (Henkel).

Việc sử dụng Ca-LAS làm chất hoạt động bề mặt được bộc lộ trong bột giặt có tính kiềm (US4162994 B, Lever Brothers, 1979) cũng như bột làm sạch không chứa nước (US3772204B, Colgate-Palmolive, 1973).

Các tác giả sáng chế đã xác định rằng các chế phẩm làm sạch chứa Ca-LAS nhưng không chứa Mg-LAS đặc biệt dễ bị tách pha. Điều này có thể do Mg-LAS đem lại sự ổn định nào đó cho Ca-LAS. Các tác giả sáng chế không thể tìm thấy bất kỳ giải pháp nào đã được công bố cho vấn đề kỹ thuật này.

Do đó, chế phẩm chứa Ca-LAS cũng như Mg-LAS thu được bằng phản ứng trung hòa LAS-axit với dolomit không gặp vấn đề như vậy.

Do đó, cần có các chế phẩm làm sạch bề mặt cứng ổn định chứa Ca-LAS làm chất hoạt động bề mặt chính, nhưng không chứa nhiều hơn một lượng Mg-LAS cụ thể.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Đã xác định được rằng một số chất hoạt động bề mặt không ion có tính năng đặc biệt có thể được sử dụng để ổn định chế phẩm.

Do đó, mục đích của sáng chế là đề xuất chế phẩm làm sạch mài mòn hệ nước chứa:

(i) muối canxi của axit alkyl benzen sulphonic mạch thẳng;

(ii) hạt mài mòn; và

(iii) rượu béo được alkoxy hóa;

trong đó:

(a) chế phẩm có độ pH nằm trong khoảng từ 6 đến 8 ở 20°C;

(b) chế phẩm chứa lượng muối magie của axit alkyl benzen sulphonic mạch thẳng bằng từ 0 đến 1% lượng muối canxi nói trên;

(c) chế phẩm chứa dưới 1% trọng lượng muối natri của axit alkyl benzen sulphonic mạch thẳng;

(d) chất mài mòn có chỉ số Moh là 0,5 đến 7;

(e) lượng chất hoạt động bề mặt trên bề mặt của các hạt mài mòn là từ 0 đến 10% tổng lượng chất hoạt động bề mặt của chế phẩm; và

(f) rượu béo được alkoxy hóa nói trên có HLB nằm trong khoảng từ 11 đến 20 và chiều dài chuỗi cacbon nằm trong khoảng từ 12 đến 16.

Sáng chế cũng đề xuất phương pháp điều chế các chế phẩm theo sáng chế, phương pháp này bao gồm bước điều chế muối canxi của axit alkyl benzen sulphonic mạch thẳng bằng cách cho axit alkyl benzen sulphonic mạch thẳng phản ứng với canxi oxit và/hoặc canxi hydroxit.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các bề mặt cứng bao gồm sàn nhà, tường, gạch, cửa sổ, tủ, bồn, vòi hoa sen, rèm hóa dẻo ở nhà tắm, bồn rửa, nhà vệ sinh, vật cố định và đồ đạc cố định làm bằng các vật liệu khác nhau như gốm sứ, vinyl, vinyl không sáp, linoleum, melamin, thủy tinh, Formica®, vitroceramic, gỗ hóa dẻo, kim loại hoặc bất kỳ bề mặt đã được sơn, láng hoặc phủ kín. Bề mặt cứng cũng bao gồm các thiết bị gia dụng bao gồm, nhưng không giới hạn trong số tủ lạnh, tủ cấp đông, máy giặt, máy sấy tự động, lò nướng, lò vi sóng và máy rửa bát đĩa. Thuật ngữ "bát đĩa" bao gồm ly, chậu, chảo, đĩa nướng bánh và đồ dẹt làm bằng gốm, sứ, kim loại, thủy tinh, nhựa (polyetylen, polypropylen, polystyren), gỗ, men, Inox®, teflon, hoặc bất kỳ vật liệu nào khác thường được sử dụng trong chế biếm các vật phẩm dùng để ăn và/hoặc nấu.

Trừ khi có quy định khác, phần trăm theo trọng lượng được sử dụng trong tài liệu này được xác định là tỷ lệ phần trăm theo trọng lượng dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm.

Chế phẩm làm sạch mài mòn hệ nước theo sáng chế bao gồm muối canxi của axit alkyl benzen sulphonic mạch thẳng (viết tắt là Ca-LAS).

Thông thường, chế phẩm làm sạch mài mòn để làm sạch bề mặt cứng chứa muối natri của axit alkyl benzen sulphonic mạch thẳng, thường được viết tắt là Na-LAS. Mặc dù chế phẩm này có hiệu quả, chúng cũng rất mạnh và do đó thường làm hại da của người sử dụng, chẳng hạn như da tay.

Cách thông thường để tạo ra chế phẩm chứa Na-LAS là trung hòa axit alkyl benzen sulphonic mạch thẳng (LAS) bằng kiềm như natri cacbonat, natri silicat hoặc natri hydroxit. Các vật liệu được sử dụng rộng rãi là natri cacbonat (còn gọi là soda khan hay soda). Thông thường, lượng dư của soda được cho phản ứng với một lượng LAS-axit cho trước để tạo ra Na-LAS. Soda dư còn lại

trong chế phẩm và đóng vai trò là chất làm mềm nước hoặc chất có tính kiềm. Các chế phẩm có tính kiềm đem lại khả năng loại bỏ chất nhờn tốt hơn; tuy nhiên, như đã nêu ở trên, chúng thường là rất thô ráp.

Ca-LAS đem lại sự thay thế dịu nhẹ hơn cho Na-LAS nhưng cách thông thường để tạo ra chế phẩm chứa Ca-LAS là cho LAS-axit phản ứng với dolomit. Cách đã biết để tạo ra chế phẩm làm sạch bề mặt cứng chứa Ca-LAS như là chất hoạt tính bề mặt chủ yếu là trộn LAS-axit với nước để điều chế huyền phù. Dolomit, thường có dư lượng stoimetric, sau đó được thêm vào huyền phù. Cần có đủ thời gian để đảm bảo axit được trung hòa. Tiến trình của phản ứng được kiểm tra định kỳ bằng cách xác định độ pH.

Dolomit là một loại khoáng chất tự nhiên và là thành phần chính của nhóm dolomit trong khoáng chất. Phản ứng trung hòa của axit alkyl benzen sulphonic mạch thẳng (LAS-axit) với dolomit tạo ra hỗn hợp của Ca-LAS và Mg-LAS.

Tuy nhiên, điều này dẫn đến một vấn đề kỹ thuật có hai khía cạnh.

Một mặt cần có các chế phẩm làm sạch bề mặt cứng dịu nhẹ hơn có chứa Ca-LAS thay vì Na-LAS. Mặt khác, cần có cách thức trung hòa LAS-axit không chứa dolomit. Khi dolomit được sử dụng để trung hòa axit LAS, một phần axit sulphonic tạo thành Mg-LAS, giúp ổn định chế phẩm.

Tuy nhiên, sự thiếu vắng Mg-LAS trong chế phẩm chứa Ca-LAS được điều chế bởi cách thức không chứa dolomit dẫn đến sản phẩm không ổn định. Đặc biệt là, chế phẩm không có Mg-LAS đặc biệt dễ bị tách thành các pha rắn và lỏng và điều này được đặc biệt quan sát thấy trong trường hợp các mẫu được bảo quản ở nhiệt độ cao, ví dụ như 40°C, hoặc nhiệt độ thấp, chẳng hạn như 5°C.

Mặt khác, việc dolomit có sẵn các đặc điểm kỹ thuật ổn định cũng là một vấn đề từ quan điểm chuỗi cung ứng.

Do đó, cần có chế phẩm được điều chế qua cách thức trung hòa không chứa dolomit nhưng để thực hiện, vấn đề mất ổn định cần phải được giải quyết.

Các tác giả sáng chế đã xác định rằng các chất hoạt động bề mặt không ion nhất định có đặc tính đặc biệt có thể ổn định chế phẩm này.

Các chế phẩm làm sạch mài mòn hệ nước theo sáng chế này bao gồm muối canxi của axit alkyl benzen sulphonic mạch thẳng (ví dụ Ca-LAS). Được ưu tiên là các chế phẩm theo sáng chế chứa từ 0,1 đến 15% trọng lượng muối canxi của axit alkyl benzen sulphonic mạch thẳng, tốt hơn nữa là 0,5 đến 10% trọng lượng và càng tốt hơn nữa là 1 đến 5% trọng lượng.

Muối magie của axit alkyl benzen sulphonic mạch thẳng ở lượng không quá 1% lượng muối canxi nêu trên. Ví dụ, nếu tổng lượng Ca-LAS là 15% trọng lượng, thì lượng tối đa Mg-LAS là 0,15% trọng lượng mà không vượt quá 1% trọng lượng muối canxi.

Tuy nhiên, tốt hơn là chế phẩm làm sạch mài mòn hệ nước theo sáng chế được ưu tiên không chứa muối magie của axit alkyl benzen sulphonic mạch thẳng.

Do đó, lượng muối magie của alkyl benzen sulphonic mạch thẳng nằm trong khoảng từ 0 đến 1% lượng muối canxi.

Rượu béo được alkoxyl hóa

Chế phẩm theo sáng chế chứa một hoặc nhiều rượu béo được alkoxyl hóa. Các chất này là chất hoạt động bề mặt không ion. HLB của rượu béo được alkoxyl hóa nằm trong khoảng từ 11 đến 20 và chiều dài chuỗi cacbon của rượu béo nói trên nằm trong khoảng từ 12 đến 16. Tất cả các chất hoạt động bề mặt không ion đều có trị số HLB. Trị số này càng cao thì chất hoạt động bề mặt càng ưa nước. Mặt khác, chất hoạt động bề mặt có trị số HLB thấp hơn thì ưa béo hơn.

Rượu béo được alkoxyl hóa đem lại tính ổn định cho các chế phẩm ngay cả khi thiếu Mg-LAS hoặc khi lượng Mg-LAS là tối thiểu. Đặc biệt được ưu tiên là mức độ etoxyl hóa trong rượu béo được alkoxyl hóa nêu trên là từ 5 đến 8 mol đơn vị etylen oxit. Rượu béo được alkoxyl hóa có mức độ etoxyl hóa từ 5 đến 8 cho thấy hiệu ứng kỹ thuật đặc biệt tốt do ổn định các chế phẩm được lưu trữ ở

nhệt độ cao hơn hoặc thấp hơn so với nhiệt độ phòng bình thường (tức là nhiệt độ khoảng 20°C).

Tốt hơn là các chế phẩm theo sáng chế chứa từ 0,05 đến 10% trọng lượng rượu béo được alkoxyl hóa, tốt hơn nữa là từ 0,1 đến 8 và thậm chí tốt hơn nữa là từ 1 đến 5% trọng lượng. Sự kết hợp của một hoặc nhiều chất hoạt động bề mặt không ion này cũng có thể được sử dụng.

Tốt hơn là tỷ lệ muối canxi của axit alkyl benzen sulphonic mạch thẳng so với rượu béo được alkoxyl hóa là từ 1:1 đến 2:1.

Chất mài mòn

Tốt hơn là, chế phẩm theo sáng chế chứa chất mài mòn có chỉ số Moh nằm trong khoảng từ 0,5 đến 7.

Được ưu tiên là chế phẩm chứa từ 1 đến 50% trọng lượng chất mài mòn, tốt hơn là 5 đến 40% trọng lượng và tốt hơn nữa là 10 đến 30% trọng lượng. Chất mài mòn tốt hơn là ít nhất một trong các bentonit, đất sét Trung Quốc, canxit, dolomit hoặc felspat nhưng có thể sử dụng bất kỳ chất mài mòn hoặc mài mòn thích hợp nào khác. Tốt hơn là chất mài mòn bao gồm ít nhất là canxit và tốt hơn là với lượng ít nhất là 50% tổng trọng lượng của tổng lượng chất mài mòn trong chế phẩm.

Tốt hơn là, kích thước hạt trung bình của chất mài mòn là từ 0,5 đến 400 μm , tốt hơn nữa là từ 10 đến 200 μm .

Độ nhớt

Hầu hết các chế phẩm làm sạch bề mặt cứng như chế phẩm rửa bát đĩa và chất tẩy rửa nhà bếp cần có độ nhớt nhất định để dễ sử dụng và dễ lan truyền.

Do đó, được ưu tiên là các chế phẩm theo sáng chế có độ nhớt từ 500 đến 2000 cP ở 20°C.

Độ nhớt có thể được đo bằng bất kỳ phương pháp thích hợp nào. Tốt hơn là, độ nhớt được đo ở 20°C với tốc độ cắt từ 1 giây^{-1} đến 50 giây^{-1} bằng máy đo lưu tốc Haake® AR1000 có lắp nón và đĩa.

Được hiểu rằng bất kỳ phương pháp đã biết nào có thể được sử dụng để tạo ra độ nhớt cần thiết, chẳng hạn như bằng cách sử dụng các hạt mài mòn có trong chế phẩm.

Như chất thay thế cho chất mài mòn, hoặc bổ sung cho chất mài mòn, chế phẩm theo sáng chế này tốt hơn là chứa polyme. Mục đích của polyme là để đem lại một ít độ nhớt cho chế phẩm. Được ưu tiên là polyme là loại polyme trương nở được trong nước hoặc polyme liên hợp. Được ưu tiên là polyme đem lại độ nhớt mong muốn khi độ pH của chế phẩm nằm trong khoảng từ 6 đến 8. Bất cứ khi nào có mặt polyme, được ưu tiên là lượng của chúng nằm trong khoảng từ 0,005 đến 10% trọng lượng. Được ưu tiên là polyme là một hoặc nhiều axit polyacrylic, polyacrylat, acrylat được liên kết ngang, gồm guar hoặc các dẫn xuất của nó, copolyme được ghép tinh bột acrylic, chất thủy phân của copolyme ghép tinh bột acrylonitril, polyoxyetylen được liên kết ngang, methyl xenluloza được liên kết ngang, natri carboxymethylxenluloza hoặc polyme có thể trương nở trong nước được liên kết ngang một phần của polyetylen oxit và polyacrylamit hoặc copolyme của axit isobutylen/maleic. Bất cứ khi nào có mặt, được ưu tiên là chế phẩm theo sáng chế chứa từ 0,008% đến 5% trọng lượng polyme, tốt hơn nữa là từ 0,01% đến 2,5% trọng lượng polyme. Polyme được đặc biệt ưu tiên là Acusol® 880/882.

Hàm lượng nước và độ pH

Chế phẩm theo sáng chế chứa nước, tức là trên cơ sở nước. Được ưu tiên là chế phẩm chứa từ 20 đến 80% trọng lượng nước và tốt hơn nữa là 30 đến 75% trọng lượng, thậm chí tốt hơn nữa là 40 đến 70% trọng lượng và thậm chí càng tốt hơn nữa là 50 đến 60% trọng lượng.

Độ pH của các chế phẩm theo sáng chế nằm trong khoảng từ 6 đến 8 ở 20°C.

Chế phẩm theo sáng chế chứa dưới 1% trọng lượng chất kiềm mạnh bao gồm natri hydroxit, natri silicat và natri cacbonat. Nếu độ pH của chế phẩm lớn hơn 8, có thể nó sẽ ảnh hưởng bất lợi đến độ ổn định của sản phẩm. Tương tự, ở

độ pH dưới 6, có thể có sự proton hóa của chất hoạt động bề mặt không ion, do đó có thể dẫn đến chế phẩm không ổn định.

Chế phẩm theo sáng chế còn chứa các thành phần khác được bộc lộ sau đây.

Chất hoạt động bề mặt khác

Chế phẩm theo sáng chế có thể chứa chất hoạt động bề mặt khác.

Tuy nhiên, chúng chứa dưới 1% trọng lượng muối natri của axit alkyl benzen sulphonic mạch thẳng (Na-LAS). Bất kỳ lượng Na-LAS dư thừa nào cũng có thể có xu hướng làm mất độ ổn định chế phẩm do sự trao đổi các ion canxi với các ion natri. Ngoài ra, chế phẩm có thể mang tính kiềm nhiều hơn và do đó sẽ dịu nhẹ hơn.

Chế phẩm làm sạch còn chứa thêm các chất hoạt động bề mặt anion, lưỡng tính, ion lưỡng tính khác miễn là chúng không can thiệp vào hiệu suất hoặc độ ổn định của chế phẩm. Tốt hơn là lượng chất hoạt động bề mặt khác này nằm trong khoảng từ 0,1 đến 20% trọng lượng.

Tốt hơn là, chế phẩm theo sáng chế chứa dưới 1% trọng lượng chất hoạt động bề mặt cation.

Ngoài ra, được ưu tiên là trong chế phẩm theo sáng chế, tổng lượng chất hoạt động bề mặt không lớn hơn 40% trọng lượng. Nói cách khác, mức độ hoạt tính tẩy giặt (AD) không lớn hơn 40%. Thuật ngữ tổng lượng chất hoạt động bề mặt có nghĩa là tổng cộng tất cả các chất hoạt động bề mặt được đưa vào trong chế phẩm, bao gồm muối canxi của axit alkyl benzen sulphonic mạch thẳng. Tốt hơn là mức AD không quá 30% trọng lượng, với mức được ưu tiên là không quá 20 % trọng lượng, và thậm chí tốt hơn nữa là không quá 10% trọng lượng.

Chất hoạt động bề mặt lưỡng tính thích hợp là dẫn xuất của amin béo bậc hai và amin bậc ba có chứa nhóm alkyl có từ 8 đến 20 nguyên tử cacbon và nhóm béo được thế bằng nhóm anion tan trong nước, ví dụ như natri 3-dodexylamino-propionat, natri 3-dodexylaminopropan-sulphonat và natri N-2-hydroxy-dodexyl-N-metyltaurat.

Ví dụ về các chất hoạt động bề mặt ion lưỡng tính thích hợp bao gồm dẫn xuất của các hợp chất amoni béo bậc bốn, sulphoni và phosphoni có nhóm béo từ 8 đến 18 nguyên tử cacbon và nhóm chất béo được thế bằng nhóm anion hòa tan trong nước, ví dụ như betain và dẫn xuất betain như alkyl betain, đặc biệt là C12-C16 alkyl betain, 3-(N,N-dimetyl-N-hexadexylamoni)-propan 1-sulphonat betain, 3-(dodexylmetyl-sulphoni)-propan 1-sulphonat betain, 3-(xetylmetyl-phosphoni)-propan-1-sulphonat betain và N,N-dimetyl-N-dodexyl-glyxin. Các betain đã biết khác là alkylamidopropyl betain, ví dụ như nhóm alkylamido có nguồn gốc từ các axit béo từ dầu dừa.

Ví dụ khác về chất hoạt động bề mặt thích hợp có thể tìm thấy trong các sách nổi tiếng: 'Surface Active Agents' Vol.1, bởi Schwartz & Perry, Interscience 1949; 'Surface Active Agents' Vol.2 của Schwartz, Perry & Berch, Interscience 1958; phiên bản hiện tại của 'McCutcheon's Emulsifiers and Detergents' phát hành bởi Manufacturing Confectioners Company; 'Tenside-Taschenbuch', H. Stache, 2nd Edn., Carl Hauser Verlag, 1981.

Các thành phần khác

Chế phẩm theo sáng chế có thể chứa các thành phần bổ sung để cải thiện hoặc tăng cường hiệu quả khi sử dụng.

Các thành phần này bao gồm màu sắc, chất tạo mùi hương, tác nhân huyền phù chất rắn, enzym tẩy rửa, chất tẩy trắng tương thích, chất ổn định kết đông, chất diệt khuẩn, chất bảo quản, chất tăng tan và hương liệu.

Dạng sản phẩm

Được ưu tiên là, chế phẩm làm sạch bề mặt cứng hệ nước theo sáng chế là chất lỏng hoặc kem hoặc bột nhão, có thể được sử dụng trực tiếp cho bề mặt cứng. Ví dụ về một loại kem có sẵn trên thị trường là CIF® của Unilever.

Bao bì

Chế phẩm làm sạch bề mặt cứng hệ nước theo sáng chế có thể được đóng bao trong bất kỳ vật chứa phù hợp. Tốt hơn là, chế phẩm được đóng bao trong chai nhựa có nắp có thể vặn rời/vòi rót. Chai có thể cứng hoặc mềm dẻo. Chai mềm dẻo làm cho chai có thể bóp được để cấp phối chế phẩm. Nếu sử dụng chai

trong suốt, chúng có thể được làm bằng nhựa PET hoặc polyetylen. Chai có thể được dán một hoặc nhiều nhãn, hoặc với bao bì nhiệt co ít nhất trong suốt một phần, ví dụ 50% diện tích của bao bì là trong suốt. Tốt hơn là, chất dán được sử dụng cho bất kỳ nhãn trong suốt nào không ảnh hưởng xấu tới độ trong suốt của nhãn. Chế phẩm cũng có thể được đóng bao ở các dạng khác như gói và túi đựng.

Phương pháp điều chế

Các phương pháp điều chế chế phẩm làm sạch có chứa Ca-LAS bao gồm bước trung hòa axit-LAS bằng Dolomit hoặc canxit chẳng hạn. Bằng cách này, bất kỳ sự cố ý vượt quá của chất trung hòa (ví dụ như dolomit hoặc canxit) sẽ đóng vai trò là chất mài mòn trong chế phẩm thành phẩm.

Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng các phương pháp này có thể không phải lúc nào cũng cho ra chế phẩm chứa các hạt mài mòn với các đặc tính làm sạch cần thiết, vì bề mặt của các hạt mài mòn còn lại sẽ được phủ một lượng đáng kể tổng lượng chất hoạt động bề mặt có trong chế phẩm. Trong một số trường hợp, chúng có thể nhiều hơn 10, 20 hoặc thậm chí 30% tổng lượng chất hoạt động bề mặt trong chế phẩm.

Trong chế phẩm theo sáng chế, lượng chất hoạt động bề mặt trên bề mặt của các hạt mài mòn nằm trong khoảng từ 0 đến 10% tổng lượng chất hoạt động bề mặt của chế phẩm. Tốt hơn là từ 0,1 đến 8, tốt hơn nữa là 0,5 đến 6 và thậm chí tốt hơn nữa là 1 đến 4%.

Lượng chất hoạt động bề mặt có trên bề mặt của các hạt mài mòn được xác định theo phương pháp được mô tả trong các ví dụ dưới đây.

Như vậy, sáng chế tiếp tục đem đến phương pháp điều chế chế phẩm theo sáng chế bao gồm bước điều chế muối canxi của axit alkyl benzen sulphonic mạch thẳng bằng cách cho axit alkyl benzen sulphonic mạch thẳng phản ứng với canxi oxit và/hoặc canxi hydroxit. Tốt hơn là, bước nêu trên diễn ra khi không có các hạt mài mòn có trong chế phẩm thành phẩm.

Sáng chế sẽ được mô tả thêm với các ví dụ không giới hạn sau đây.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Xác định chất hoạt động bề mặt lắng đọng trên các hạt

Chế phẩm làm sạch chứa các hạt mài mòn và Ca-LAS được ly tâm hai lần với tốc độ 7500 vòng/phút trong 20 phút. Các hạt được loại bỏ từ phần nổi phía trên và rửa kỹ bằng nước DI để đảm bảo loại bỏ tất cả các thành phần hòa tan lắng đọng trên hạt. Các hạt đã rửa sau đó được sấy khô trong lò không khí nóng. Để loại bỏ muối canxi của alkyl benzen sulfonat mạch thẳng khỏi bề mặt của các hạt, các hạt khô được rửa bằng rượu metyl. Dung dịch gốc bao gồm rượu metyl và muối canxi đã lọc của alkyl benzen sulfonat mạch thẳng được chuẩn độ theo dung dịch hyamin 0,4 mM với sự có mặt của cloroform và chất chỉ thị hỗn hợp. Dựa trên thể tích dung dịch hyamin cần cho chuẩn độ, lượng chất hoạt động bề mặt có trong dung dịch gốc được xác định. Dựa trên điều này, lượng chất hoạt động bề mặt lắng đọng trên bề mặt hạt được tính toán. Độ phần trăm của chất hoạt động bề mặt lắng đọng trên hạt sau đó được tính bằng công thức dưới đây:

$$\% \text{ chất hoạt động bề mặt lắng đọng trên bề mặt hạt} = (\text{lượng chất hoạt động bề mặt lắng đọng trên bề mặt hạt} / \text{tổng lượng chất hoạt động bề mặt có trong chế phẩm}) * 100$$

Ví dụ 1: Điều chế chế phẩm kem làm sạch bề mặt cứng hệ nước không chứa muối magie của axit alkyl benzen sulphononic mạch thẳng để hiển thị các yêu cầu rượu béo được alkoxyl hóa.

Bước 1:

Cốc thủy tinh có kích thước thích hợp được đặt nối với đĩa khuấy trên cao. Trong một cốc khác, 550 g nước đã được khử khoáng được đun nóng 65 đến 75°C. Khoảng một nửa lượng nước sau đó được thêm vào cốc thứ nhất nói trên và được khuấy tại khoảng 150 vòng/phút. Sau đó, thêm 5g axit béo dừa và 0,2 g dầu silicon để khử bọt. Sau đó, thêm 200 g canxit vào đó để tạo hỗn hợp, khuấy trong khoảng 5 phút. Sau đó, thêm từ từ 33 g axit alkyl benzen sulphononic mạch thẳng trên thị trường (LAS-axit). Sau đó, chất hoạt động bề mặt không ion được thêm từ từ và hỗn hợp được khuấy trong vài phút.

Bước 2:

Sau đó, lượng cân bằng giữa nước (275 g) và canxit 200 g đã được thêm vào cốc và hỗn hợp đã được khuấy thêm năm phút nữa.

Trong chế phẩm 4 (trong bảng 1), 50g đất sét bentonit cũng được thêm vào để có độ nhớt chuẩn.

Chế phẩm chứa polyme (ngoài canxit) cũng được điều chế. Trong trường hợp này, quy trình (bước 2) như sau:

Trong vật chứa làm bằng nhựa khác, lượng cân bằng của nước là 450g đã được thêm vào. Thêm 0,3g polyme vào và khuấy trong 5 phút ở tốc độ 150 vòng/phút. Thêm hỗn hợp sơ chế vào và khuấy trong năm phút. Sau đó, cho thêm 350g canxit và hỗn hợp được khuấy trong 20 phút.

Chế phẩm cuối cùng của tất cả các chế phẩm được tóm tắt trong bảng 1.

Bảng 1

Thành phần	Mã chế phẩm và % trọng lượng của thành phần							
	X	Y	Z	1	2	3	4	5
Ca-LAS	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
Mg-LAS	0	0	0	0	0	0	0	0
Canxit	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
Bentonit	0	0	0	0	0	0	5,0	0
Acusol	0	0	0	0	0	0	0	0,01
Nước và các thành phần phụ khác	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	50,0	54,9
Span® 80	1,7	0	0	0	0	0	0	0
PEG-200	0	1,7	0	0	0	0	0	0
Acconon® MC 8-2	0	0	1,7	0	0,5	0	0	0
Lialet® 125 5.5	0	0	0	1,7	1,7	0	0	0
Lialet® 123-8	0	0	0	0	0	1,7	1,7	1,7

Chú thích:

- Span® 80 là Sorbitan monooleat, một loại chất hoạt động bề mặt không ion từ Croda. Trị số HLB của chất hoạt động bề mặt này là $4,3 \pm 1$. Chiều dài chuỗi cacbon của nó là từ 24 đến 26.
- PEG-200 là polyetylen glycol có trọng lượng phân tử 200 Dalton kết hợp với axit oleic. Polyetylen glycol mono-oleat cũng là chất hoạt động bề mặt không ion và trị số HLB là từ 8 đến 9,3.
- Acconon® MC8-2 từ Abitec, là chất hoạt động bề mặt không ion là Polyoxyetylen (8) Capbest/Capric Glyxerit. Trị số HLB là từ 13 đến 15 và nó có chiều dài chuỗi cacbon từ 8 đến 10.
- Lialet® 125-5 từ Sasol là rượu béo polyetylen glycol ete (rượu béo được alkoxyl hóa) trên cơ sở LIAL® 125 và etylen oxit (5 mol). Trị số HLB của nó là khoảng 11 và chiều dài chuỗi cacbon của nó là từ 12 đến 16.
- Lialet® 123-8 từ Sasol là rượu béo polyetylen glycol ete (rượu béo được alkoxyl hóa) trên cơ sở LIAL® 123 và etylen oxit (8 mol). Trị số HLB của nó là khoảng 12 và chiều dài chuỗi cacbon của nó là từ 12 đến 16.

Tất cả các chế phẩm của bảng 1 đều trải qua nghiên cứu về độ ổn định mẫu của mỗi chế phẩm được lưu trữ ở 5°C, 28°C và 40°C trong 30 ngày. Các quan sát được ghi lại sau 30 ngày được tóm tắt trong bảng 2.

Bảng 2

Lưu trữ Nhiệt độ/°C	Chế phẩm của Bảng 1							
	X	Y	Z	1	2	3	4	5
5	Có	Có	Có	Có	Không	Không	Không	Không
28	Có	Có	Có	Không	Không	Không	Không	Không
40	Có	Có	Có	Không	Không	Không	Không	Không
Độ nhớt ban đầu/cP	-	-	-	500	500	520	1150	1400

Độ pH	từ 6 đến 8	từ 6 đến 8	từ 6 đến 8	từ 6 đến 8	từ 6 đến 8	từ 6 đến 8	từ 6 đến 8	từ 6 đến 8
-------	------------------	------------------	------------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------

Chú thích:

- (1) Có/Không đề cập đến giai đoạn tách. "Có" hàm ý rằng có sự tách pha.
- (2) Khi việc tách pha được quan sát, chế phẩm được tách ra thành một pha chứa nước và một pha rắn. Việc đo độ nhớt là không thể.

Dữ liệu trong bảng 2 khi đọc với các chế phẩm của bảng 1, chỉ ra rõ ràng rằng các chế phẩm không chứa axit béo được alkoxy hóa có trị số HBL nhất định và độ dài chuỗi cacbon (X, Y và Z) không ổn định trong mọi điều kiện.

Đặc biệt, dữ liệu liên quan đến chế phẩm Z cho thấy rượu béo được alkoxy hóa có trị số HLB từ 11 đến 20 không mang lại kết quả mong muốn. Việc so sánh các dữ liệu giữa chế phẩm Z với chế phẩm 1 chỉ ra rằng nó là sự kết hợp của chiều dài chuỗi đúng và trị số HLB đúng đem lại hiệu quả kỹ thuật.

Sự cân bằng đúng giữa HLB (từ 11 đến 20) và độ dài chuỗi cacbon (C12 đến C16) mang lại sự ổn định tối ưu (Chế phẩm 1, 2, 3, 4 và 5).

Ví dụ 2: Điều chế chế phẩm kem làm sạch bề mặt cứng hệ nước không chứa muối magie của axit alkyl benzen sulphonic mạch thẳng và chứa các hạt mài mòn có lượng chất hoạt động bề mặt trên bề mặt của chúng là từ 0 đến 10% tổng lượng chất hoạt động bề mặt:

Bảng 3

Thành phần	(% trọng lượng)			
	AI	A-II	BI	B-II
Ca-LAS	3,3	3	3,3	3
Rượu etoxyl 7EO	2,2	2	2,2	2
Axit béo từ dừa	0,26	-	0,26	-
Canxi hydroxit	-	-	0,38	0,34

Canxi cacbonat (canxit)	23	40	23	40
Acusol 882	0,035	0,008	0,035	0,008
Silicon DB 310	0,003	0,003	0,003	0,003
Nước	70,8	54,6	70,8	54,6
Tổng	100	100	100	100

Điều chế các chế phẩm bên ngoài sáng chế (AI và A-II)

40% tổng lượng nước của chế phẩm được đề cập trong Bảng trên được đun nóng đến 50°C và được thêm vào cốc thủy tinh. Silicon DB 310 và axit béo từ dừa (nếu cần) đã được thêm vào. Máy khuấy trên cao được gắn một lưới neo được sử dụng để khuấy hỗn hợp ở tốc độ 105 vòng/phút. Với hỗn hợp này, một phần canxit đã được thêm vào và khuấy trong 2 phút. Axit LAS sau đó được thêm vào và trộn trong 10 phút. Đến đây, phần nước còn lại, NI 7 EO và Acusol 882 đã được thêm vào và khuấy. Sau đó, canxit còn lại được thêm vào hỗn hợp và liên tục khuấy trong khoảng 25 phút. Chế phẩm đã được chiết và lưu trữ trong một thùng chứa thích hợp.

Điều chế các chế phẩm theo phạm vi của sáng chế (BI và B-II)

Một nửa tổng lượng nước ở 50°C, silicon DB 310 và canxi hydroxit đã được cho vào cốc và khuấy trong 10 phút bằng máy khuấy. Axit LAS sau đó được thêm vào và trộn trong 10 phút. Nước còn lại (ở 25°C) sau đó được thêm vào cốc cùng với canxit và khuấy trong 5 phút. Sau đó NI 7 EO, axit béo từ dừa (nếu cần) được thêm vào hỗn hợp và khuấy trong 5 phút (nếu cần). Acusol 882 được thêm vào và khuấy trong 15 phút. Chế phẩm được chiết và lưu trữ trong một thùng chứa thích hợp.

Lượng chất hoạt động bề mặt có trên bề mặt của các hạt mài mòn được xác định cho AI và BI bằng phương pháp được mô tả ở trên. Các kết quả có thể được thấy trong Bảng 4.

Bảng 4

Ví dụ	Lượng chất hoạt động bề mặt trên bề mặt hạt (%)
AI	33
BI	1,6

Để xác định hiệu suất làm sạch, một chế phẩm làm sạch mẫu vết bẩn trong phòng tắm có chứa canxi stearat đã được phun lên gạch men để lắng đọng đồng đều và sau đó nung ở nhiệt độ nhất định trong một khoảng thời gian cố định.

5g chế phẩm được phun lên mẫu vết bẩn trong phòng tắm mẫu một cách đồng đều. Áp suất 340 g/cm² được áp dụng trên vết bẩn thông qua một đầu phủ một miếng vải để tạo thành một dụng cụ. Nền bẩn sau đó được cọ rửa với thiết bị làm sạch có các vòng quay cố định. Sau khi làm sạch, gạch được rửa dưới vòi nước chảy. Gạch được cân sau khi sấy và tỷ lệ phần trăm loại bỏ vết bẩn được tính toán bằng phân tích trọng lượng. Các kết quả có thể được tìm thấy trong Bảng 5.

Bảng 5

Ví dụ	Loại bỏ vết bẩn phòng tắm (%)
AI	23
BI	30
A-II	35
B-II	43

Yêu cầu bảo hộ

1. Chế phẩm làm sạch mài mòn hệ nước chứa:

- (i) muối canxi của axit alkyl benzen sulphonic mạch thẳng;
 - (ii) hạt mài mòn; và
 - (iii) rượu béo được alkoxy hóa;
- trong đó:
- (a) chế phẩm có độ pH nằm trong khoảng từ 6 đến 8 ở 20°C;
 - (b) chế phẩm chứa lượng muối magie của axit alkyl benzen sulphonic mạch thẳng là từ 0 đến 1% lượng muối canxi nói trên;
 - (c) chế phẩm chứa dưới 1% trọng lượng muối natri của axit alkyl benzen sulphonic mạch thẳng;
 - (d) chế phẩm có độ nhớt từ 500 đến 2000 mPas ở 20°C;
 - (e) chất mài mòn đã nêu có chỉ số Moh từ 0,5 đến 7;
 - (f) lượng chất hoạt động bề mặt trên bề mặt của các hạt mài mòn là từ 0 đến 10% tổng lượng chất hoạt động bề mặt của chế phẩm; và
 - (g) rượu béo được alkoxy hóa nêu trên có trị số HLB nằm trong khoảng từ 11 đến 20 và chiều dài chuỗi cacbon nằm trong khoảng từ 12 đến 16.

2. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó chế phẩm này chứa tỷ lệ muối canxi của axit alkyl benzen sulphonic mạch thẳng so với rượu béo được alkoxy hóa là 1:1 đến 2:1.

3. Chế phẩm theo điểm 1 hoặc 2, trong đó chế phẩm này chứa từ 20 đến 80% trọng lượng nước.

4. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó chế phẩm này chứa từ 0,1 đến 15% trọng lượng muối canxi của axit alkyl benzen sulphonic mạch thẳng.

5. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó chế phẩm này chứa từ 0,05 đến 10% trọng lượng rượu béo được alkoxyl hóa.
6. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó chế phẩm này chứa từ 1 đến 50% trọng lượng hạt mài mòn nói trên.
7. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó chất mài mòn ít nhất là một trong các chất bentonit, đất sét sứ, canxit, dolomit hoặc felspat.
8. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó chất mài mòn bao gồm ít nhất là canxit.
9. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8, trong đó chế phẩm chứa dưới 1% trọng lượng chất hoạt động bề mặt cation.
10. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 9, trong đó tổng lượng chất hoạt động bề mặt trong chế phẩm là không quá 40% trọng lượng.
11. Phương pháp điều chế chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 10 bao gồm bước điều chế muối canxi của axit alkyl benzen sulphonic mạch thẳng bằng cách cho axit alkyl benzen sulphonic mạch thẳng phản ứng với canxi oxit và/hoặc canxi hydroxit.
12. Phương pháp theo điểm 11, trong đó bước điều chế diễn ra trong trường hợp không có các hạt mài mòn trong chế phẩm thành phẩm.