



(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) 
1-0020533

(51)⁷ **C11D 3/00, 3/20, 3/37, 1/62, 3/04**

(13) **B**

(21)	1-2015-00812	(22)	02.09.2013		
(86)	PCT/EP2013/068047	02.09.2013	(87)	WO2014/040869A1	20.03.2014
(30)	12183994.8	12.09.2012	EP		
(45)	25.02.2019	371	(43)	25.05.2015	326
(73)	UNILEVER N.V. (NL) Weena 455, 3013 AL Rotterdam, The Netherlands				
(72)	DAS, Somnath (IN), PANCHANATHAN, Anandh (IN), PRAMANIK, Amitava (IN), SARKAR, Deboleena (IN)				
(74)	Công ty TNHH Trần Hữu Nam và Đồng sự (TRAN H.N & ASS.)				

(54) **CHẾ PHẨM XỬ LÝ BỀ MẶT CỨNG VÀ PHƯƠNG PHÁP LÀM SẠCH BỀ MẶT CỨNG**

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm xử lý bề mặt cứng làm cho vật nền trở nên kỵ nước và không thấm vết màu và bẩn dạng nước, cũng như tẩy sạch các vết màu và vết bẩn khó sạch. Do đó, mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp làm sạch dễ dàng hơn cho lần kế tiếp; cũng được biết đến như là lợi ích của việc làm sạch cho lần kế tiếp. Chế phẩm theo sáng chế chứa dung môi, polyme carboxylic, ion kim loại và chất hoạt động bề mặt cation và có độ pH từ 2 đến 6, có tính không thấm vết màu cũng như tính tẩy sạch sơ cấp và thứ cấp tốt.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế thuộc lĩnh vực chế phẩm xử lý bề mặt cứng; và cụ thể sáng chế đề cập đến chế phẩm xử lý bề mặt cứng làm cho vật nền trở nên kỵ nước và không thấm vết màu và bẩn dạng nước, cũng như tẩy sạch các vết màu và vết bẩn khó sạch.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các giọt nước có xu hướng bám vào bề mặt. Giọt nước này thường là hỗn hợp của nước và hạt mịn ở dạng bụi hoặc chất bẩn. Hạt mịn tồn tại trên bề mặt trước khi bị thấm ướt hoặc ở trong hỗn hợp với nước khi giọt nước nhỏ tiếp xúc với bề mặt. Khi các giọt nước nhỏ bám trên bề mặt và khô, chúng để lại các đốm hoặc vết trên bề mặt giống như vết bẩn. Về bên ngoài như vậy trên bề mặt không được đánh giá cao bởi người tiêu dùng ngày nay.

Không định ràng buộc bởi lý thuyết mà cho rằng hoạt động của hạt nhỏ dạng lỏng trên một bề mặt phụ thuộc vào lực kết dính giữa bề mặt và chất lỏng. Nếu lực kết dính là lực hút, hạt nhỏ dạng lỏng được kéo về phía bề mặt và lưu lại trên bề mặt. Do đó, người ta cho rằng bằng cách làm cho bề mặt kỵ nước, giọt nước có thể bị đẩy bởi bề mặt, giảm thiểu sự tiếp xúc của các giọt nước với bề mặt và khiến các giọt nhỏ trở thành hạt hình cầu và phủ ít bề mặt hơn khi bề mặt nằm ngang và thậm chí lăn khỏi các bề mặt nghiêng và thẳng đứng, và do đó ngăn ngừa các bề mặt khỏi tác hại của nước và sự lắng đọng của các vết màu và vết bẩn.

Các chế phẩm trên cơ sở xà phòng kim loại đã được đề xuất để làm các bề mặt kỵ nước. Đơn sáng chế tương tự của chúng tôi IN-2963/MUM/2011 mô tả chế phẩm làm sạch bề mặt cứng. Cụ thể, nó đề cập đến phương pháp và chế phẩm để làm sạch bề mặt và làm chúng trở nên chống vết bẩn. Mục đích của sáng chế là đề xuất chế phẩm làm sạch bề mặt ổn định mà có thể làm cho

bề mặt kỵ nước và không thấm dầu cũng như cung cấp khả năng làm sạch vượt trội; và đề xuất chế phẩm chứa flo silan chứa dung môi và muối kim loại đa hóa trị được nhận thấy có khả năng đem lại cả tính kỵ nước và tính không thấm dầu làm cho bề mặt ít khả năng bị bẩn hơn, bởi cả vết bẩn chứa nước và chứa dầu và còn mang lại khả năng làm sạch tốt hơn. Tuy nhiên, chế phẩm được mô tả ở đây là chế phẩm đục do sự có mặt của phức hợp kim loại, và việc sử dụng của chúng cũng ít được ưu tiên do bị cho là không thân thiện với môi trường. Vì vậy, nhu cầu về chế phẩm có tính kỵ nước mà trong suốt và không có kim loại chưa được đáp ứng.

Công bố đơn sáng chế Mỹ số US 2004/0077517 và công bố đơn sáng chế Mỹ số US 2004/0171515 bộc lộ chế phẩm giặt là (giặt tẩy, xả rửa hoặc dưỡng) chứa polyme biến đổi cation và ion kim loại và các chất hoạt động bề mặt cation. Các tài liệu này cũng bộc lộ rằng chế phẩm được dùng cho cả bề mặt cứng và mềm. Các tài liệu này cũng bộc lộ việc sử dụng các dung môi bao gồm rượu và glycol có trọng lượng phân tử thấp. Chế phẩm đem lại tính kỵ nước được cải thiện trên bề mặt vẫn còn là điều được mong muốn. Công bố đơn sáng chế Mỹ số US 2004/0077517 và công bố đơn sáng chế Mỹ số US 2004/0171515 không bộc lộ việc sử dụng ete glycol trong các chế phẩm. Các tác giả sáng chế đã chỉ ra rằng việc bổ sung ete glycol vào làm tăng cường tính không thấm nước ngoài việc làm sạch. Điều này được cho là do định hướng của các chất hoạt động bề mặt và các polyme theo cách mà sau khi bốc hơi nước, các thành phần ưa nước tạo thành lõi và các phần kỵ nước được phơi nhiễm với môi trường để đem lại tính chống thấm nước và vết bẩn chứa nước như mong muốn.

IN-1293/MUM/2011 mô tả chế phẩm làm sạch bề mặt cứng chứa poly-nhôm-clorit (PAC), xà phòng của axit béo chứa từ 8 đến 18 nguyên tử cacbon, chất hoạt động bề mặt được lựa chọn từ các chất hoạt động bề mặt không ion hoặc các chất hoạt động bề mặt cation amoni bậc bốn, rượu poly vinyl (PVA) và dầu silicon bậc bốn. Tuy nhiên, xà phòng kim loại được hình

thành theo đó gây ra sự mờ đục của chế phẩm, do đó có nhu cầu về chế phẩm kỵ nước trong suốt.

Công bố sáng chế quốc tế số WO97/24425 (The Procter & Gamble Company) bộc lộ chế phẩm làm sạch bề mặt cứng chứa các polyme carboxylic. Các chế phẩm này cung cấp tính làm sạch được cải thiện và độ bóng được cải thiện đặc biệt trên bề mặt, được cho là gây ra bởi sự kết hợp của polyme carboxylic, chất hoạt động bề mặt và ion có hóa trị hai. Tuy nhiên, việc cải thiện kết quả cho các lần làm sạch sau đó vẫn còn được mong muốn.

Các chế phẩm được biết đến hiện nay mà đem lại lợi ích cho lần làm sạch tiếp theo không làm sạch tốt; chúng không có khả năng loại bỏ vết bẩn tốt, và để lại các vết nước và/hoặc các vết bẩn sau khi làm ướt một bề mặt được xử lý khi sấy khô.

Do đó, mục đích của sáng chế là đề xuất chế phẩm có khả năng làm sạch dễ dàng hơn đối với lần làm sạch kế tiếp; cũng được biết đến như lợi ích làm sạch cho lần tiếp theo.

Một đối tượng khác nữa của sáng chế là đề xuất chế phẩm nhằm loại bỏ vết bẩn cứng đầu.

Một đối tượng khác nữa của sáng chế là đề xuất chế phẩm mà có khả năng làm sạch sơ cấp và thứ cấp tốt.

Đáng ngạc nhiên là chế phẩm chứa dung môi, polyme carboxylic, ion kim loại và chất hoạt động bề mặt cation có độ pH từ 2 đến 6, được thấy là đem lại cả khả năng chống thấm vết bẩn cũng như khả năng làm sạch sơ cấp và thứ cấp đều tốt.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Theo đó, mục đích của sáng chế là đề xuất chế phẩm làm sạch bề mặt cứng chứa copolyme khối hoặc copolyme xen kẽ có các gốc A và B, với lượng từ 0,2 đến 6% trọng lượng, trong đó A = polystyren, polyetylen, polypropylen, polyisobutylen, và B = muối kim loại kiềm tan trong nước

(natri/kali) của các axit sau: axit acrylic, axit dicarboxylic chứa từ 2 đến 7 nguyên tử cacbon; dung môi ete glycol có thể trộn lẫn với nước với lượng từ 0,2 đến 8% trọng lượng, có công thức: $R_1 - O - R_2OH$; trong đó, R_1 là nhóm alkyl chứa từ 2 đến 4 nguyên tử cacbon được thế hoặc không thế hoặc nhóm aryl được thế hoặc không thế, tốt hơn là phenyl; và R_2 là nhóm alkylen chứa từ 2 đến 4 nguyên tử cacbon được thế hoặc không thế; ion kim loại tan trong nước với lượng từ 0,01 đến 0,5% trọng lượng, được chọn từ: kim loại hóa trị ba và hóa trị bốn; và/hoặc kim loại chuyển tiếp hóa trị hai; và chất hoạt động bề mặt cation với lượng từ 0,002 đến 0,08% trọng lượng; trong đó pH là từ 2 đến 6.

Theo khía cạnh thứ hai, sáng chế còn đề cập đến phương pháp để làm sạch bề mặt cứng bao gồm các bước theo trình tự: (a) xử lý bề mặt với chế phẩm nêu trên; (b) để các vết bẩn hoặc vết màu lắng đọng trên bề mặt; và (c) làm sạch bề mặt bằng chế phẩm nêu trên.

Để tránh sự nghi ngờ, bằng cách làm sạch sơ cấp có nghĩa rằng bản thân chế phẩm khi sử dụng lần đầu tiên trên bề mặt đem lại hiệu quả làm sạch. Làm sạch thứ cấp có nghĩa rằng sau lần đầu tiên đưa chế phẩm lên bề mặt, sau đó để nó khô và để cho bụi bẩn lắng đọng trên đó, hiệu quả làm sạch thu được khi đưa chế phẩm lên bề mặt lần thứ hai trở đi.

Theo các khía cạnh này và khía cạnh khác, các đặc tính và lợi thế sẽ trở nên rõ ràng với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này khi đọc bản mô tả chi tiết và các yêu cầu bảo hộ kèm theo sau đây. Để tránh sự nghi ngờ, bất kỳ dấu hiệu nào của một khía cạnh theo sáng chế này có thể được dùng trong bất kỳ khía cạnh khác theo sáng chế. Từ "chứa" được dùng để chỉ "bao hàm" nhưng không nhất thiết phải là "bao gồm" hoặc "được cấu thành từ". Nói cách khác, các bước hoặc các tùy chọn được liệt kê không bị hạn chế. Lưu ý rằng các ví dụ được đưa ra trong mô tả dưới đây nhằm làm rõ sáng chế và không nhằm hạn chế sáng chế chỉ với các ví dụ đó. Tương tự, tất cả tỷ lệ phần trăm là phần trăm trọng lượng/trọng lượng trừ khi có chỉ định

khác. Ngoại trừ các ví dụ so sánh và đang thực hiện, hoặc khi có chỉ định rõ ràng khác, tất cả các con số trong mô tả này chỉ lượng nguyên liệu hoặc các điều kiện của phản ứng, các tính chất vật lý của nguyên liệu và/hoặc cách sử dụng nên được hiểu do bị thay đổi bởi từ "khoảng". Các dãy số được thể hiện theo dạng "từ x đến y" được hiểu là bao gồm x và y. Với một dấu hiệu cụ thể, khoảng ưu tiên được mô tả theo dạng "từ x đến y", nó được hiểu rằng tất cả các khoảng kết hợp với các điểm cuối khác nhau cũng được dự tính.

Mô tả chi tiết sáng chế

Vì vậy, sáng chế đề xuất chế phẩm xử lý bề mặt cứng chứa copolyme khối hoặc copolyme xen kẽ có các gốc A và B, trong đó A = polystyren, polyetylen, polypropylen, polyisobutylen, và B = muối kim loại kiềm (natri/kali) tan trong nước của các axit sau đây: axit acrylic, axit dicarboxylic chứa từ 2 đến 7 nguyên tử cacbon; ete glycol có thể trộn lẫn với nước; siloxan; muối kim loại và một chất hoạt động bề mặt cation, trong đó pH là từ 2 đến 6, tốt hơn là từ 3 đến 5.

Không bị ràng buộc bởi lý thuyết, các nhà sáng chế cho rằng chế phẩm để lại sự lắng đọng của phức hợp trên bề mặt cứng được xử lý với chế phẩm.

Các nhà sáng chế cũng cho rằng phức chất kim loại-polyme hình thành trong chế phẩm hiện nay cung cấp một lớp kỵ nước tốt hơn và đồng nhất hơn được lắng đọng trên bề mặt tốt hơn các lớp kỵ nước được bộc lộ trong tình trạng kỹ thuật. Sự lắng đọng chỉ đạt được trong phạm vi pH của sáng chế.

Tính kỵ nước truyền tới bề mặt và làm cho nó không thấm nước. Tính kỵ nước được đo bằng góc tiếp xúc của một giọt nhỏ trên bề mặt được xử lý. Một góc tiếp xúc trên 90° có khả năng chấp nhận được, trên 100° được ưu tiên.

Polyme

Các nhà sáng chế cho rằng một lượng nhỏ, khi lắng đọng trên một bề mặt cứng, làm giảm năng lượng bề mặt của bề mặt và cung cấp một lớp bề

mặt kỵ nước trên bề mặt nói trên, từ đó ngăn ngừa nước tràn trải rộng trên bề mặt và gây ra vết bẩn.

Polyme thông thường là copolyme khối hoặc copolyme xen kẽ có các gốc A và B, trong đó:

A = polystyren, polyetylen, polypropylen, polyisobutylen, và

B = muối kim loại kiềm (natri/kali) tan trong nước của các axit sau: axit acrylic, axit dicarboxylic chứa từ 2 đến 7 nguyên tử cacbon.

Theo phương án được ưu tiên, các copolyme có thể là styren/copolyme maleic, được chọn từ copolyme khối hoặc copolyme xen kẽ có, trong đó A được chọn từ polystyren; và B là axit maleic, hình thành các polyme được ưu tiên bao gồm poly (styren-alt-maleic axit) muối natri, poly (axit styren-co-maleic) muối natri, và poly (styren-alt-maleic anhydrit). Copolyme khối bao gồm hai hoặc nhiều chuỗi khối, ít nhất là một trong số đó không phải là polyme đồng nhất hoặc chuỗi copolyme đồng nhất ngẫu nhiên. Trong trường hợp của copolyme ngẫu nhiên chế phẩm thay đổi liên tục theo chuỗi polyme và với sự chuyển hóa không làm phát sinh khối cấu trúc có thể phát hiện (JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE VOL. 11, PP. 1581-1591 (1967))

Polyme được ưu tiên khác của loại này bao gồm poly (axit styren-co-acrylic) muối natri và polystyren-khối-poly (acrylic axit) muối natri.

Các copolyme được ưu tiên nhất của sáng chế hiện nay là poly (axit styren-alt-maleic) và poly (styren-alt-maleic anhydrit).

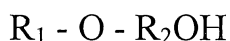
Các polyme có mặt trong chế phẩm với nồng độ từ 0,2 đến 6% trọng lượng của chế phẩm, tốt hơn ít nhất là 0,3%, tốt hơn nữa ít nhất là 0,5% trọng lượng, nhưng thường không quá 5%, tốt hơn là không quá 3%, và tốt hơn nữa là không quá 2% trọng lượng.

Nồng độ polyme trong chế phẩm vượt quá phạm vi của sáng chế làm giảm tính kỵ nước.

Ete glycol

Chế phẩm chứa ete glycol có thể trộn lẫn với nước để cải thiện tính kỵ nước hoặc tính chống thấm được truyền bởi chế phẩm, và cũng để tăng cường các đặc tính làm sạch của chế phẩm. Các nhà sáng chế cho rằng chế phẩm có các đặc tính này do HLB của ete glycol.

Ete glycol có thể trộn lẫn với nước được sử dụng trong sáng chế có công thức:



trong đó, R_1 là nhóm alkyl chứa từ 2 đến 4 nguyên tử cacbon được thế hoặc không thế, hoặc nhóm aryl (tốt hơn là phenyl), hoặc nhóm alkylaryl; và R_2 là nhóm alkyl chứa từ 2 đến 4 nguyên tử cacbon được thế hoặc không thế.

Ví dụ không giới hạn về các ete glycol có thể trộn lẫn với nước gồm etylen glycol monophenyl ete (2- phenoxyetanol), etylen glycol monoetyl ete, etylen glycol monopropyl ete, etylen glycol monobutyl ete, etylen glycol monobenzyl ete, propylen glycol propyl ete. Ete glycol có thể trộn lẫn với nước được ưu tiên nhất là etylen glycol monophenyl ete (2- phenoxyetanol) và propylen glycol propyl ete, cụ thể là propylen glycol n-propyl ete.

Ete glycol có thể trộn lẫn với nước khi bổ sung vào chế phẩm, có thể có mặt trong chế phẩm với nồng độ từ 0,003 đến 5%, tốt hơn là nằm trong khoảng 0,005% đến 4%, tốt hơn nữa là ít nhất 0,2%, nhưng tốt hơn là không quá 2% trọng lượng của tổng chế phẩm. Các kết quả làm sạch tốt nhất thu được ở nồng độ từ 0,2 đến 5% trọng lượng.

Vì có thể trộn lẫn với nước, điều này có nghĩa là có ít nhất 5% ete glycol có thể hòa tan hoặc có thể trộn lẫn với nước.

Ion kim loại

Chế phẩm còn chứa ion kim loại. Các nhà sáng chế cho rằng các ion kim loại của muối giúp lắng đọng phức hợp trên bề mặt và tạo nên tính kỵ nước. Điều này được cho là do sự hình thành phức chất polyme kim loại, mà lắng đọng trên bề mặt của chất nền. Nó cũng giúp lắng đọng của siloxan tùy

chọn lên bề mặt. Các nhà sáng chế cũng cho rằng điện tích dương cao hơn trên ion kim loại cũng giúp lắng đọng trên các bề mặt tích điện âm như thủy tinh hoặc gốm.

Các ion kim loại được chọn từ ion kim loại hóa trị ba hoặc hóa trị bốn tan trong nước; và/hoặc ion kim loại chuyển hóa hóa trị hai. Bất kỳ sự kết hợp của hai hay nhiều hơn ion kim loại hoặc chuyển hóa kim loại cũng được bao gồm trong nội dung của sáng chế này. Các ion kim loại bao gồm: Zn (II) hóa trị hai, Al (III) hóa trị ba, Ti (III), Fe (III), Ti (IV) hóa trị bốn. Tính thương mại khả thi nhất là Zn (II), Al (III) và Fe (III).

Các ion kim loại được ưu tiên nhất là nhôm (Al^{3+}) và kẽm (Zn^{2+}), trong đó nhôm (Al^{3+}) được ưu tiên nhất.

Ion kim loại thường được bổ sung vào chế phẩm dưới dạng muối; muối được ưu tiên là halogenua, nitrat, sunfat và axetat đối với các ion kim loại được nêu. Các muối được ưu tiên là nhôm clorua, polyaluminum clorua, nhôm nitrat, kẽm nitrat, kẽm clorua, kẽm sunfat và kẽm axetat.

Ion kim loại có mặt trong chế phẩm với nồng độ từ 0,01 đến 0,5% trọng lượng. Ion kim loại tốt hơn là ở nồng độ ít nhất là 0,02% hay thậm chí ít nhất là 0,05% trọng lượng chế phẩm, nhưng thường không quá 0,45% hoặc thậm chí không quá 0,4% trọng lượng chế phẩm. Các kết quả tính kỵ nước tốt nhất thu được ở nồng độ từ 0,05 và 0,25% trọng lượng.

Chất hoạt động bề mặt cation

Chế phẩm chứa chất hoạt động bề mặt cation. Các chất hoạt động bề mặt cation ưu tiên nhất là chất hoạt động bề mặt cation amoni bậc bốn.

Các chất hoạt động bề mặt amoni bậc bốn tốt hơn là halogenua của benzalkonium, xetyl-trimetyl-amoni, tetradexyl-trimetyl-amoni, dodexyl-trimetyl-amoni, stearyl-trimetyl-amoni, octadexyl-trimetyl-amoni, dodexylpyridinium, xetylpyridinium, tetrabutyl-amoni, tetraheptyl-amoni, 1,3-dexyl-2-metyl-imidazolium, 1-hexadexyl-3-metyl-imidazolium, didexyl-

dimetyl-amoni, didexyl-dimetyl-amoni. Chất hoạt động bề mặt cation ưu tiên nhất là xetyl-trimetyl-amoni halogenua.

Từ góc độ an toàn, clorua và iodua được ưu tiên nhất, bromit và florua đều được dự tính trong bối cảnh của sáng chế.

Chất hoạt động bề mặt cation có mặt trong chế phẩm với nồng độ nằm trong khoảng 0,002 đến 0,08% trọng lượng. Chất hoạt động bề mặt cation tốt hơn là có mặt ở nồng độ ít nhất là 0,01% hoặc thậm chí ít nhất là 0,02% trọng lượng chế phẩm, nhưng thường không quá 0,06% trọng lượng chế phẩm. Các kết quả tính kỵ nước tốt nhất thu được ở nồng độ nằm trong khoảng 0,02 đến 0,06% trọng lượng.

Siloxan

Chế phẩm theo sáng chế có thể còn chứa siloxan có công thức - $[\text{SiHX-O}]_n$ -, trong đó $X = \text{H}$ hoặc CH_3 và $n \geq 5$.

Siloxan có mặt trong chế phẩm làm tăng thêm tính kỵ nước hoặc tính chống thấm nước.

Siloxan được ưu tiên trong sáng chế tốt hơn là các loại sau đây: a) siloxan với hydro phản ứng b) siloxan có trọng lượng phân tử cao không phản ứng và c) siloxan trọng lượng phân tử thấp không phản ứng.

a) Siloxan với hydro phản ứng

Ví dụ không giới hạn của siloxan với hydro phản ứng tốt hơn là bao gồm poly (metylhydrosiloxan), poly (etylhydrosiloxan), poly (propylhydrosiloxan) hoặc hexyldihydrosiloxan. Siloxan tốt hơn là có khối lượng phân tử nằm giữa 1700 và 3200 u. Siloxan ưu tiên nhất trong lớp này là poly (metylhydrosiloxan) (PMHS).

b) Siloxan trọng lượng phân tử cao không phản ứng

Ví dụ không giới hạn về siloxan trọng lượng phân tử cao không phản ứng tốt hơn là bao gồm siloxan polydimetyl có khối lượng phân tử nằm giữa 800 và 14000 u. Trên 14000 u, độ nhớt động học trở nên quá cao (thường hơn 4000 cSt (đơn vị centistoke; Stokes (St) là cm^2/s), trong khi nó trở nên quá

thấp khi trong lượng phân tử dưới 800 u, thường nhỏ hơn 50 cSt. Siloxan ưu tiên nhất trong lớp này là polydimetyl siloxan, tốt hơn là có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 6000 u đến 13650 u.

c) Siloxan trọng lượng phân tử thấp không phản ứng

Ví dụ không giới hạn về siloxan trọng lượng phân tử thấp không phản ứng tốt hơn là bao gồm xyclometicon có độ nhớt thấp, bao gồm hexametylxyclotrisiloxan, octametylxyclotetrasiloxan hoặc decametylxyclopentasiloxan. Siloxan ưu tiên nhất trong lớp này là xyclopentasiloxan.

Các siloxan ưu tiên nhất là polymetylhydrosiloxan (PMHS), polydimetylsiloxan (PDMS) và xyclopentasiloxan; và hỗn hợp của chúng.

Khi siloxan có mặt trong chế phẩm, nó có thể có mặt trong chế phẩm với nồng độ từ 0,1 đến 10% trọng lượng, tốt nhất là không dưới 0,5% trọng lượng, nhưng tốt nhất là không quá 8% hoặc không quá 5% trọng lượng tổng chế phẩm. Các kết quả kỵ nước tốt nhất thu được ở nồng độ nằm trong khoảng từ 0,5 đến 5% trọng lượng.

Các thành phần tùy chọn

Theo phương án được ưu tiên, chế phẩm theo sáng chế còn chứa chất mài mòn bền axit; cả chất mài mòn bền axit tự nhiên và nguyên liệu tổng hợp được xem xét trong phạm vi của sáng chế này.

Chế phẩm có thể chứa phụ gia thẩm mỹ và chất làm sạch thông thường như nước hoa, chất huỳnh quang và chất làm sáng quang học, chất kháng khuẩn (chất kháng khuẩn như các loại tinh dầu, eugenol, chất hoạt động bề mặt cation amin), flopolyme và/hoặc chất hoạt động bề mặt flo, chất điều chỉnh độ nhớt như nhựa cây, polysacarit, cồn béo, polyol (như rượu polyvinyl, glyxerol) tinh dầu.

Phương pháp

Sáng chế đề cập đến phương pháp làm sạch bề mặt cứng bao gồm các bước theo trình tự: (a) xử lý bề mặt với chế phẩm nêu trên; (B) để vết bẩn

hoặc vết màu lắng đọng trên bề mặt; và (c) làm sạch bề mặt bằng chế phẩm nêu trên.

Một cách lý tưởng, bề mặt không được dội rửa giữa các bước (a) và (b).

Định dạng sản phẩm

Chế phẩm có thể được đóng gói dưới dạng chai có sẵn trên thị trường để lưu trữ các chất lỏng hoặc dưới dạng kit chứa các chất lỏng được cô đặc cùng với hướng dẫn sử dụng.

Chai chứa chất lỏng có thể có kích thước và hình dạng khác nhau để chứa chất lỏng có thể tích khác nhau; tốt nhất là từ 0,25 đến 2 L, tốt hơn nữa là từ 0,25 đến 1,5 L hoặc thậm chí là từ 0,25 đến 1 L. Tốt hơn là, chai có thiết bị phân phối, cho phép người tiêu dùng dễ dàng phân phối chất lỏng. Thiết bị phân phối dạng bơm hoặc phun có thể được sử dụng. Tuy nhiên, thiết bị phun kích hoạt là được ưu tiên nhất.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được minh họa bằng các ví dụ không giới hạn sau đây .

Các thành phần được sử dụng:

1. Copolyme khối:
 - a. Dung dịch muối natri poly (styren- *alt* axit -maleic) 13% trọng lượng trong H₂O (của Sigma Aldrich, mã sản phẩm 662631);
 - b. Muối natri axit polyetylen -CO-acrylic (của Sigma Aldrich).
2. Dung môi ete glycol:
 - a. Propylen glycol n-propyl ete (Dowanol PnP, Sigma Aldrich);
 - b. 2 -phenoxyetanol (Sigma Aldrich);
3. Siloxan (thành phần tùy chọn):
 - a. PMHS: Poly (metylhydrosiloxan) – trung bình M_n 1,700 đến 3,200 (của Sigma Aldrich);
 - b. PDMS-xyclopentasiloxan: polydimetyl siloxan - xyclopentasiloxan (của Dow Corning, chất lỏng DC 245);

c. PDMS-350 cSt: chất lỏng polydimethyl siloxan polyme với độ nhớt 350 cSt (của Dow Corning, DC 200);

4. Muối kim loại: Poly nhôm clorua (PAC Arya ex Grasim):

5. Chất hoạt động bề mặt cation:

a. Xetyltrimetylamonium bromua (của Sigma Aldrich);

6. Chất hoạt động bề mặt khác:

a. Anion: Natri dodecyl sulfat (của Sigma Aldrich)

b. Không ion: C₁₂EO₇ (của BASF)

Quy trình xử lý:

0,25 ml dung dịch xử lý được trải đều trên miếng kính hiển vi được lau sạch với kích cỡ 2,5 cm X 12 cm. Dung dịch được để lại trên bề mặt thủy tinh trong 1 phút và lau bằng khăn giấy cho đến khi khô hoàn toàn. Miếng kính được xử lý khô hoàn toàn được sử dụng để kiểm tra tính chống thấm nước.

Tính làm sạch sơ cấp của chất nền thủy tinh:

Farrell (dầu ôliu tinh khiết tuyệt đối có sẵn trên thị trường của: Jindal, lô số L11370263) được sử dụng để nhuộm màu bề mặt kính. 0,1 ml dầu ô liu được bôi đều trên miếng kính hiển vi được lau sạch với kích cỡ 2,5 cm x 12 cm. Miếng kính nhuộm màu được nung nóng trong lò vi sóng không khí ở 95°C trong 48 giờ. Bề mặt kính già hóa được xử lý với chế phẩm xử lý (quy trình xử lý đã nêu ở trên). Độ bóng được đo trên bề mặt kính bằng máy đo độ bóng (Sheen Instruments Ltd UK, cat Số 4174) ở một góc dò đặt ở 60° so với nền đen (R=0, G=0, B=0). Giá trị đo độ bóng cao hơn là chỉ số cho thấy độ sạch cao hơn. Một bề mặt nhẵn bóng tốt thường có giá trị độ bóng 110 hoặc cao hơn theo quy trình đo này.

Sự làm sạch thứ cấp của chất nền thủy tinh:

Để đo lợi ích của việc làm sạch thứ cấp do chế phẩm xử lý trên chất nền được xử lý, 0,1 ml dầu ô liu được bôi đều trên kính hiển vi được lau sạch có kích cỡ 2,5 cm X 12 cm. Bề mặt kính được xử lý với chế phẩm xử lý (quy trình xử lý đã nêu ở trên). Độ bóng được đo trên chất nền kính bằng máy đo

độ bóng (Sheen Instruments Ltd UK, cat số 4174) ở một góc đo đặt ở 60° so với nền đen ($R=0$, $G=0$, $B=0$). Giá trị đo độ bóng cao là chỉ số cho thấy độ sạch cao hơn. Một bề mặt nhẵn bóng tốt thường có giá trị độ bóng 110 hoặc cao hơn theo quy trình đo này.

Thử nghiệm đối với tính chống thấm nước:

Góc tiếp xúc của giọt nhỏ không cưỡng được đo bằng cách sử dụng giác kế KRÜSS bằng cách đặt giọt nước chung cất nhỏ 10 microlit trên miếng kính. Góc được phân tích bởi phần mềm hình ảnh J sử dụng đầu vào co giãn Drop. Góc tiếp xúc cao hơn là cho thấy tính kỵ nước cao hơn do chế phẩm xử lý trên chất nền. Góc tiếp xúc 93° trở lên được coi là kỵ nước theo quy trình đo này.

Sáng chế đem lại lợi ích làm cho bề mặt cứng (như thủy tinh) để cung cấp cả việc làm sạch sơ cấp và thứ cấp trên (như được phản ánh bởi các giá trị độ bóng 110 trở lên ở góc 60°) và cũng như tính kỵ nước (góc tiếp xúc nước 93° trở lên) khi xử lý với chế phẩm nêu trên.

Ví dụ 1a: Ảnh hưởng của các thành phần:

Tính kỵ nước của các chế phẩm với tất cả các thành phần riêng lẻ theo sáng chế (Chế phẩm ví dụ 1 và 2), được so sánh với các chế phẩm thiếu một hoặc nhiều hơn các thành phần cần thiết (chế phẩm ví dụ so sánh A-I).

Các chế phẩm sau đây được so sánh. Trong tất cả các ví dụ pH là 4.

	Polyme (% trọng lượng)	PMHS (tùy chọn) (% trọng lượng)	Dowanol PnP ¹⁾ (% trọng lượng)	Ion kim loại (% trọng lượng)	Ion kim loại	Chất hoạt động bề mặt (% trọng lượng)	Loại
A	1,5	2	2	0,1	Al	0	
B	1,5	0	0	0,1	Al	0	

C	1,5	0	2	0,1	Al	0	
1	1,5	2	2	0,1	Al	0,02	CTAB
2	1,5	0	2	0,1	Al	0,02	CTAB
D	1,5	0	0	0,1	Al	0,02	CTAB
E	0	0	2	0		0	
F	0	2	0	0		0	
G	1,5	0	0	0		0	
H	0	0	0	0,1	Al	0	
I	0	0	0	0		0,02	CTAB

1) Dowanol PnP là propylen glycol n-propyl ete

Các kết quả về tính kỵ nước (góc tiếp xúc, CA) và khả năng làm sạch sơ cấp cũng như thứ cấp được đưa ra trong bảng dưới đây.

	Góc tiếp xúc (°)	Độ bóng ở 60° khi làm sạch sơ cấp	Độ bóng ở 60° khi làm sạch thứ cấp
A	94	129	96
B	84	106	115
C	89	112	97
1	101	131	118
2	97	127	119
D	89	121	93
E	45	90	97
F	78	109	82
G	48	128	132
H	37	103	119
I	32	126	100

Bảng trên cho thấy tính kỵ nước tốt (góc tiếp xúc $> 90^\circ$) thu được với chế phẩm theo sáng chế. Sự kết hợp của siloxan (PMHS) là một thành phần tùy chọn bổ sung làm tăng góc tiếp xúc. Loại bỏ bất kỳ thành phần nào đều ảnh hưởng đến tính kỵ nước. Ví dụ so sánh A, không có chất hoạt động bề mặt cation, cũng cho thấy tính kỵ nước tốt, nhưng khả năng làm sạch thứ cấp là không đủ.

Ví dụ 1b: Ảnh hưởng của các thành phần:

Tính kỵ nước của các chế phẩm với tất cả các thành phần riêng lẻ của sáng chế trong một nồng độ cao hơn (Ví dụ chế phẩm 1A và 2A), được so sánh với các chế phẩm thiếu một hoặc nhiều hơn các thành phần cần thiết (ví dụ so sánh chế phẩm AA-II).

Các chế phẩm sau đây được so sánh. Trong tất cả các ví dụ pH là 4.

	Polyme (% trọng lượng)	PMHS (tùy chọn) (% trọng lượng)	Dowanol PnP ¹⁾ (% trọng lượng)	Ion kim loại (% trọng lượng)	Ion kim loại	Chất hoạt động bề mặt (% trọng lượng)	Loại
AA	6	8	8	0,5	Al	0	
BB	6	0	0	0,5	Al	0	
CC	6	8	8	0,5	Al	0	
1A	6	8	8	0,5	Al	0,10	CTAB
2A	6	0	8	0,5	Al	0,10	CTAB
DD	6	0	0	0,5	Al	0,10	CTAB
EE	0	0	8	0		0	
FF	0	8	0	0		0	
GG	6	0	0	0		0	
HH	0	0	0	0,5	Al	0	

II	0	0	0	0		0,10	CTAB
----	---	---	---	---	--	------	------

1) Dowanol PnP là propylen glycol n-propyl ete

Các kết quả tính kỵ nước ở trên (góc tiếp xúc, CA) tính làm sạch sơ cấp cũng như thứ cấp được đưa ra trong bảng dưới đây.

	Góc tiếp xúc (°)	Độ bóng ở 60° sau làm sạch sơ cấp	Độ bóng ở 60° sau làm sạch thứ cấp
AA	100	134	96
BB	96	104	115
CC	97	116	97
1A	104	139	127
2A	98	131	129
DD	86	124	84
EE	38	92	96
FF	66	111	89
GG	54	125	136
HH	29	109	115
II	30	129	112

Bảng trên cho thấy tính kỵ nước tốt (góc tiếp xúc $> 90^\circ$) thu được với chế phẩm theo sáng chế. Sự kết hợp của siloxan (PMHS) làm thành phần bổ sung tùy chọn làm tăng góc tiếp xúc. Loại bỏ bất kỳ thành phần nào cũng ảnh hưởng đến tính kỵ nước. Ví dụ so sánh A A, không có chất hoạt động bề mặt cation, cũng cho thấy tính kỵ nước tốt, nhưng khả năng làm sạch thứ cấp là không đủ.

Ví dụ 2: Ảnh hưởng của các loại chất hoạt động bề mặt khác nhau

Trong ví dụ này, ảnh hưởng của các loại chất hoạt động bề mặt khác nhau được so sánh. Ví dụ 3 chứa chất hoạt động bề mặt cation, trong khi ví dụ so sánh J và K chứa chất hoạt động bề mặt anion và chất hoạt động bề mặt không ion tương ứng.

Tất cả chế phẩm có độ pH 4.

	Polyme (% trọng lượng)	PMHS (% trọng lượng)	Dowanol PnP (% trọng lượng)	Ion Al ³⁺ (% trọng lượng)	Chất hoạt động bề mặt (% trọng lượng)	Loại chất hoạt động bề mặt	CA (°)
J	1,5	2	2	0,1	0,02	SDS	65
K	1,5	2	2	0,1	0,02	EO	69
3	1,5	2	2	0,1	0,02	CTAB	102

Từ bảng trên có thể kết luận rằng chế phẩm chứa chất hoạt động bề mặt cation đem lại tính kỵ nước, trong khi chất hoạt động bề mặt anion và chất hoạt động bề mặt không ion không đem lại tính kỵ nước đủ hiệu quả.

Ví dụ 3: Ảnh hưởng của các ion kim loại khác nhau.

Trong ví dụ này các ion kim loại khác nhau được so sánh; nhôm và kẽm (chế phẩm ví dụ 4, 5 và 6) theo sáng chế và được so sánh với chế phẩm ví dụ so sánh L và M, với canxi và magiê tương ứng. Độ pH trong tất cả các chế phẩm là 4 và chất hoạt động bề mặt là CTAB.

	Polyme (% trọng lượng)	PMHS (% trọng lượng)	Dowanol PnP (% trọng lượng)	Ion kim loại ¹⁾ (% trọng	Ion kim loại	Chất hoạt động bề mặt (% trọng	CA (°)
--	---------------------------------	-------------------------------	--------------------------------------	---	--------------------	--	-----------

				lượng)		lượng)	
4	1,5	2	2	0,1	Al	0,02	110
5	1,5	0	2	0,1	Al	0,02	105
6	1,5	2	2	0,25	Zn	0,02	98
L	1,5	2	2	0,15	Ca	0,02	68
M	1,5	2	2	0,1	Mg	0,02	71

1) % trọng lượng được điều chỉnh đến nồng độ mol bằng nhau.

Chế phẩm chứa ion kim loại hóa trị ba (Al) và ion kim loại chuyển tiếp hoá trị hai (Zn) đem lại hiệu quả kỵ nước trên bề mặt trong khi chế phẩm chứa ion kim loại hoá trị hai không chuyển tiếp không đem lại hiệu quả kỵ nước.

Ví dụ 4: Ảnh hưởng của nồng độ chất hoạt động bề mặt

Trong ví dụ này, ảnh hưởng của nồng độ chất hoạt động bề mặt được chứng minh.

Ví dụ 7 đến 10 nằm trong phạm vi yêu cầu bảo hộ, trong khi ví dụ N và O không nằm trong phạm vi này. Tất cả chế phẩm có độ pH bằng 4, và ion kim loại là Al^{3+} và chất hoạt động bề mặt là CTAB.

	Polyme (% trọng lượng)	PMHS (% trọng lượng)	Dowanol PnP (% trọng lượng)	Ion kim loại (% trọng lượng)	Chất hoạt động bề mặt (% trọng lượng)	CA (°)
7	0,3	1	0,4	0,02	0,004	92
8	0,3	1	0,4	0,02	0,02	95
9	0,3	1	0,4	0,02	0,04	99
10	0,3	1	0,4	0,02	0,06	95
N	0,3	1	0,4	0,02	0,08	89

O	0,3	1	0,4	0,02	0,1	87
---	-----	---	-----	------	-----	----

Từ bảng trên chúng ta có thể kết luận rằng ví dụ 7 đến 10, theo sáng chế đem lại tính kỵ nước tốt hơn so với các ví dụ nằm ngoài phạm vi yêu cầu bảo hộ (N và O).

Ví dụ 5: Ảnh hưởng của siloxan

Trong ví dụ này, ảnh hưởng của các siloxan khác nhau được thể hiện.

Ví dụ 7 đến 10 nằm trong phạm vi yêu cầu bảo hộ, trong khi ví dụ N và nằm ngoài phạm vi này. Tất cả chế phẩm có độ pH bằng 4, và các ion kim loại là Al^{3+} và chất hoạt động bề mặt là CTAB ở nồng độ 0,02% trọng lượng.

	Polyme (% trọng lượng)	Siloxan (% trọng lượng)	Dowanol PnP (%) trọng lượng)	Ion kim loại (% trọng lượng)	Loại siloxan	CA (°)
11	1,5	5	2	0,1	PMHS	112
12	1,5	4	2	0,1	PMHS	111
13	1,5	2	2	0,1	PMHS	109
14	1,5	1	2	0,1	PMHS	108
15	1,5	0,5	2	0,1	PMHS	105
16	1,5	5	2	0,1	Dc200- 350cst	105
17	1,5	4	2	0,1	Dc200- 350cst	101
18	1,5	2	2	0,1	Dc200- 350cst	102
19	1,5	1	2	0,1	Dc200- 350cst	101
20	1,5	0,5	2	0,1	Dc200- 350cst	101

					350cst	
21	1,5	5	2	0,1	DC245	99
22	1,5	4	2	0,1	DC245	99
23	1,5	2	2	0,1	DC245	98
24	1,5	1	2	0,1	DC245	97
25	1,5	0,5	2	0,1	DC245	100

Có thể kết luận rằng siloxan khác nhau từ tất cả các lớp được ưu tiên có thể cải thiện các góc tiếp xúc khi được bổ sung vào chế phẩm theo sáng chế. Trong các siloxan khác nhau được thử trong thí nghiệm, PMHS (siloxan phản ứng) có hiệu quả tốt nhất.

Ví dụ 6: Ảnh hưởng của nồng độ dung môi.

Dung môi khác nhau được so sánh. Propylen glycol n-propyl ete (dowanol PnP) và 2-phenoxy etanol (cả hai đều theo sáng chế) được so sánh với các dung môi so sánh (etanol và iso-propanol (IPA)).

Trong tất cả các ví dụ chế phẩm cơ bản được đưa ra trong bảng dưới đây. Tất cả chế phẩm có độ pH bằng 4, và ion kim loại là Al^{3+} ở nồng độ 0,1% trọng lượng, polyme có mặt ở nồng độ 1,5% trọng lượng và chất hoạt động bề mặt là CTAB ở nồng độ 0,02% trọng lượng. Tỷ lệ dung môi rất đa dạng.

	Dung môi (% trọng lượng)	Dowanol PnP CA (°)	Phenoxy etanol CA (°)	Etanol CA (°)	Iso- propanol CA (°)
26	5	108	104	87	86
27	4	106	105	88	85
28	3	106	105	86	86
29	2	105	105	87	84

30	1	100	100	85	85
31	0,5	101	99	86	86
32	0,25	99	99	86	88
33	0,2	96	95	-	-
34	0,15	89	88	-	-
35	0,1	85	85	85	83
36	0,05	88	85	88	81
37	0	87	86	84	82

Từ bảng trên có thể kết luận rằng từ 0,2% trọng lượng của 2 phenoxy etanol và propylen glycol n-propyl ete (dowanol PnP) cho thấy tính kỵ nước tốt, trong khi rượu (etanol và IPA) không thể hiện hiệu quả đó.

Ví dụ 7: Ảnh hưởng của nồng độ dung môi đối với hiệu quả làm sạch sơ cấp và thứ cấp

Trong ví dụ này, nồng độ dung môi là khác nhau.

Trong tất cả chế phẩm ion kim loại là Al^{3+} ở nồng độ 0,1% trọng lượng và chất hoạt động bề mặt là CTAB ở nồng độ 0,02% trọng lượng, và độ pH bằng 4.

	Polyme (% trọng lượng)	Dowanol PnP (% trọng lượng)	CA (°)	Độ bóng ở 60° sau làm sạch sơ cấp	Độ bóng ở 60° sau làm sạch thứ cấp
PP	1,5	10	72	146	121
38A	1,5	8	93	133	122
38B	1,5	6	104	135	124
38	1,5	5	108	139	122
39	1,5	3	106	134	121
40	1,5	1	100	132	121
41	1,5	0,25	99	127	119

P	1,5	0,15	89	122	112
Q	1,5	0,05	88	119	105
R	1,5	0	87	121	93

Tính làm sạch sơ cấp và thứ cấp cùng với góc tiếp xúc cao đạt được tốt nhất đối với nồng độ dung môi trên 0,2% trọng lượng nhưng nhỏ hơn 10% trọng lượng.

Ví dụ 8: Ảnh hưởng của nồng độ ion kim loại.

Trong ví dụ này, nồng độ ion kim loại là khác nhau.

Tất cả các chế phẩm có độ pH bằng 4, và ion kim loại là Al^{3+} và chất hoạt động bề mặt là CTAB ở nồng độ 0,02% trọng lượng.

	Polyme (% trọng lượng)	PMHS (% trọng lượng)	Dowanol PnP (% trọng lượng)	Ion kim loại (% trọng lượng)	CA (°)
S	1,5	2	2	0,003	84
T	1,5	2	2	0,006	89
42	1,5	2	2	0,01	95
43	1,5	2	2	0,02	103
44	1,5	2	2	0,05	105
45	1,5	2	2	0,1	108
46	1,5	2	2	0,15	109
47	1,5	2	2	0,2	108

Từ bảng trên có thể kết luận rằng đối với nồng độ ion kim loại trên 0,01% trọng lượng tính kỹ nước đạt đến một mức độ có thể chấp nhận được.

Ví dụ 9: Ảnh hưởng của độ pH

Trong ví dụ này, pH khác nhau.

Trong tất cả các chế phẩm ion kim loại là Al^{3+} ở nồng độ 0,1% trọng lượng và chất hoạt động bề mặt là CTAB ở nồng độ 0,02% trọng lượng.

	Polyme (% trọng lượng)	PMHS (% trọng lượng)	Dowanol PnP (% trọng lượng)	pH	CA (°)
48	1,5	2	2	2	102
49	1,5	2	2	4	108
50	1,5	2	2	5	103
51	1,5	2	2	6	100
U	1,5	2	2	7	81
V	1,5	2	2	8	77

Bảng trên cho thấy chế phẩm bào chế theo sáng chế đem lại tính kỵ nước trên bề mặt trong phạm vi pH từ 2 đến 6.

Yêu cầu bảo hộ

1. Chế phẩm làm sạch bề mặt cứng chứa:

a) copolyme khối hoặc copolyme xen kẽ có các gốc A và B, với lượng từ 0,2 đến 6% trọng lượng, trong đó:

i) A là polystyren, polyetylen, polypropylen, polyisobutylen, và

ii) B là muối kim loại kiềm (natri/kali) tan trong nước của các axit sau: axit acrylic, axit dicarboxylic chứa từ 2 đến 7 nguyên tử cacbon;

b) dung môi ete glycol có thể trộn lẫn với nước với lượng từ 0,2 đến 8% trọng lượng, dung môi này có công thức:

$R_1 - O - R_2OH$; trong đó,

R_1 là nhóm alkyl chứa từ 2 đến 4 nguyên tử cacbon được thế hoặc không thế hoặc nhóm aryl được thế hoặc không thế, tốt hơn là phenyl; và

R_2 là nhóm alkylen chứa từ 2 đến 4 nguyên tử cacbon được thế hoặc không thế;

c) ion kim loại tan trong nước với lượng từ 0,01 đến 0,5% trọng lượng, được chọn từ:

i) kim loại hóa trị ba và hóa trị bốn; và/hoặc

ii) kim loại chuyển tiếp hoá trị hai; và

d) chất hoạt động bề mặt cation với lượng từ 0,002 đến 0,08% trọng lượng;

trong đó pH là từ 2 đến 6.

2. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó chế phẩm này còn chứa siloxan có công thức $-[SiHX-O]_n-$ với lượng từ 0,1 đến 10% trọng lượng, trong đó X là H hoặc CH_3 ; và $n \geq 5$.

3. Chế phẩm theo điểm 2, trong đó siloxan được chọn từ polymethylhydrosiloxan (PMHS), polydimethylsiloxan (PDMS) hoặc cyclopentasiloxan; và hỗn hợp của chúng.

4. Chế phẩm theo điểm 2 hoặc 3, trong đó siloxan có mặt với nồng độ 0,5 đến 5% trọng lượng chế phẩm.

5. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chế phẩm này còn chứa chất mài mòn bền axit với lượng từ 1 đến 10% trọng lượng.

6. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó ete glycol có thể trộn lẫn với nước được chọn từ etylen glycol monophenyl ete (2-phenoxyetanol) và propylen glycol propyl ete.

7. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó các ion kim loại được lựa chọn từ nhôm (Al^{3+}) và kẽm (Zn^{2+}).

8. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó muối kim loại có mặt với nồng độ từ 0,1 đến 1% trọng lượng chế phẩm.

9. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó copolyme được chọn từ poly (axit styren-alt-maleic) và poly (styren-alt-maleic anhydrit).

10. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó dung môi ete glycol có mặt với nồng độ từ 0,2 đến 5% trọng lượng chế phẩm.

11. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó copolyme có mặt với nồng độ từ 0,2 đến 2% trọng lượng chế phẩm.

12. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chất hoạt động bề mặt cation có mặt với nồng độ từ 0,02 và 0,06% trọng lượng chế phẩm.

13. Phương pháp làm sạch bề mặt cứng bao gồm các bước theo trình tự:

- a) xử lý bề mặt bằng chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên;
- b) để vết bẩn và vết màu lắng đọng trên bề mặt; và
- c) làm sạch bề mặt bằng chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên.