

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041282**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.10.04

(21) Номер заявки
201991178

(22) Дата подачи заявки
2017.10.23

(51) Int. Cl. **C11D 1/22** (2006.01)
C11D 1/72 (2006.01)
C11D 1/83 (2006.01)
C11D 3/14 (2006.01)
C11D 11/04 (2006.01)

(54) **ВОДНАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ**

(31) **16199475.1**

(32) **2016.11.18**

(33) **EP**

(43) **2019.10.31**

(86) **PCT/EP2017/076963**

(87) **WO 2018/091226 2018.05.24**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ЮНИЛЕВЕР ГЛОБАЛ АйПи
ЛИМИТЕД (GB)**

(72) Изобретатель:
**Дагаонкар Маной Вилас, Гош
Сомнатх, Маити Суджой (IN),
Мондани Паоло (IT)**

(74) Представитель:
Фелицына С.Б. (RU)

(56) **WO-A1-2017045924
US-A-4162994
US-A-3719596
WO-A1-2016037884
WO-A1-2016037975
WO-A1-2015067438
WO-A1-9747726**

(57) Раскрыта водная абразивная очищающая композиция, содержащая: (i) кальциевую соль линейной алкилбензолсульфоновой кислоты; (ii) абразивные частицы; (iii) алкоксилированный жирный спирт и воду, при этом композиция имеет pH в диапазоне 6-8 при 20°C; содержит менее 1 мас.% натриевой соли линейной алкилбензолсульфоновой кислоты; имеет вязкость 500-2000 сП при 20°C; указанный абразив имеет твердость по шкале Мооса 0,5-7; количество поверхностно-активного вещества на поверхности абразивных частиц не превышает 10% от общего количества поверхностно-активного вещества в композиции; и указанный алкоксилированный жирный спирт имеет HLB в диапазоне 11-20 и длину углеродной цепи в диапазоне 12-16. Способ получения композиции включает стадию получения кальциевой соли линейной алкилбензолсульфоновой кислоты путем реакции линейной алкилбензолсульфоновой кислоты с оксидом кальция и/или гидроксидом кальция, которую осуществляют в отсутствие абразивных частиц, затем добавляют абразивные частицы и алкоксилированный жирный спирт. Композиция является стабильной и обеспечивает улучшенную эффективность очистки твердых поверхностей.

B1

041282

041282

B1

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к композиции для очистки твердых поверхностей. В частности, изобретение относится к композиции, содержащей анионное поверхностно-активное вещество на основе кальция.

Предшествующий уровень техники

Композиции для очистки твердых поверхностей доступны в различных форматах. В свое время широко применялись порошки. Затем появились бруски, имеющие форму кусков мыла. Бруски постепенно заменялись жидкостями и пастами. Абразивные пасты обычно содержат анионное поверхностно-активное вещество, как правило, натриевую соль линейных алкилбензолсульфоновых кислот, а также неионогенное поверхностно-активное вещество и абразив.

Отмечается, что значение pH таких очищающих композиций часто является очень высоким из-за присутствия карбоната натрия (соды). Поэтому они являются жесткими и обычно не рекомендуются для использования на подложках, таких как Sunmica™, марка ламината.

Это привело к появлению более мягких очищающих композиций, которые имеют значение pH, близкое к нейтральному.

Кальциевые и магниевые соли алкилбензолсульфоновых кислот обеспечивают альтернативы натриевым солям, которые использовали на протяжении нескольких десятилетий. Как правило, натриевые соли получают путем нейтрализации соответствующих кислот кальцинированной содой или гидроксидом натрия.

Поверхностно-активные вещества, которые представляют собой кальциевые или магниевые соли линейных алкилбензолсульфоновых кислот (Ca-LAS и Mg-LAS, соответственно) являются более мягкими. Они являются эффективными против некоторых из наиболее распространенных загрязнений.

Когда желательно получить кальциевые или магниевые соли алкилбензолсульфоновых кислот в крупных объемах, обычно используют кальцит (то есть карбонат кальция), карбонат магния или другие эквивалентные щелочные соединения для нейтрализации соответствующих сульфоновых кислот-предшественников.

Доломит является альтернативным нейтрализующим агентом, который приводит к образованию смеси Mg-LAS и Ca-LAS в различных соотношениях в зависимости от концентрации и типа/сорта доломита. Также, образуется некоторое количество сульфата магния и сульфата кальция, которые действуют в качестве структурирующих агентов *in situ* в очищающих композициях, в частности, в брусках для мытья посуды.

В индийской заявке на патент IN225/MUM/2000 A (Hindustan Lever Ltd, 2005) раскрыта нейтрализация LAS-кислоты доломитом. Продукты реакции, то есть Ca-LAS и Mg-LAS, служат в качестве поверхностно-активных агентов в композициях для мытья твердых поверхностей или стирки, раскрытых в этой публикации.

Отмечается, что имеется значительное варьирование в соотношении карбоната кальция и карбоната магния в доломитах различных сортов, которое зависит, помимо прочего, от места добычи доломита.

Таким образом, в каждом случае использования доломита для нейтрализации LAS-кислоты, соотношение Ca-LAS и Mg-LAS также варьируется соответствующим образом. Хотя минимальные колебания являются приемлемыми, значительное варьирование может негативно влиять на эффективность конечных очищающих композиций.

В WO2014/044639 A1 (Henkel) раскрыты водные пасты для ручного мытья посуды, которые содержат Na-LAS, карбонат кальция в качестве абразива и неионогенное поверхностно-активное вещество. Композиции не содержат Mg-LAS. Комбинация Na-LAS и дополнительного поверхностно-активного вещества обеспечивает вязкие пасты при постоянном общем содержании поверхностно-активного вещества. Приведенные в качестве примера композиции являются высокощелочными из-за присутствия значительного количества соды и силиката, часть которого используется для нейтрализации LAS-кислоты.

Аналогичные композиции также раскрыты в WO14086634 A1 (Henkel).

Раскрыто применение Ca-LAS в качестве поверхностно-активного вещества в щелочных порошках для стирки белья (US4162994 B, Lever Brothers, 1979), а также неводных чистящих порошках (US3772204B, Colgate-Palmolive, 1973).

Авторы установили, что очищающие композиции, содержащие Ca-LAS, но не содержащие Mg-LAS, особенно подвержены разделению фаз. Предположительно, это объясняется тем, что Mg-LAS наделяет Ca-LAS некоторой стабильностью. Авторы не смогли найти в публикациях какого-либо решения этой технической проблемы.

Таким образом, композиции, которые содержат Ca-LAS, а также Mg-LAS, и которые получены путем нейтрализации LAS-кислоты доломитом, не имеют такой проблемы.

Таким образом, существует потребность в стабильных композициях для очистки твердых поверхностей, содержащих Ca-LAS в качестве основного поверхностно-активного вещества, но которые не содержат более чем определенного количества Mg-LAS.

Сущность изобретения

Было определено, что некоторые неионогенные поверхностно-активные вещества, обладающие определенными свойствами, можно использовать для стабилизации композиций.

Таким образом, в соответствии с настоящим изобретением предлагается водная абразивная очищающая композиция, содержащая:

(i) кальциевую соль линейной алкилбензолсульфоновой кислоты;

(ii) абразивные частицы и

(iii) алкоксилированный жирный спирт;

при этом

(a) композиция имеет pH в диапазоне от 6 до 8 при 20°C;

(b) композиция содержит магниевую соль линейной алкилбензолсульфоновой кислоты в количестве, которое составляет 0-1% от количества указанной кальциевой соли;

(c) композиция содержит менее 1 мас.% натриевой соли линейной алкилбензолсульфоновой кислоты;

(d) указанный абразив имеет твердость по шкале Мооса 0,5-7;

(e) количество поверхностно-активного вещества на поверхности абразивных частиц составляет 0-10% от общего содержания поверхностно-активного вещества в композиции и

(f) указанный алкоксилированный жирный спирт имеет HLB в диапазоне 11-20 и длину углеродной цепи в диапазоне 12-16.

Также, в соответствии с настоящим изобретением предлагается способ получения композиций по настоящему изобретению, при этом указанный способ включает стадию получения кальциевой соли линейной алкилбензолсульфоновой кислоты путем взаимодействия линейной алкилбензолсульфоновой кислоты с оксидом кальция и/или гидроксидом кальция.

Подробное описание изобретения

Твердые поверхности включают полы, стены, облицовочную плитку, окна, посудные шкафы, кухонные раковины, душевые, пластифицированные занавески для ванн, раковины умывальников, туалеты, арматуру и принадлежности, изготовленные из различных материалов, подобных керамике, винилу, не содержащему воск винилу, линолеуму, меламину, стеклу, пластмассе Formica®, стеклокерамике, пластифицированной древесине, металлу или любой поверхности, покрытой краской или лаком или герметиком. Твердые поверхности также включают бытовую технику, включая, но без ограничения, холодильники, морозильники, стиральные машины, автоматические сушилки, печи, микроволновые печи и посудомоечные машины. Термин "посуда" включает стаканы, кастрюли, сковородки, формы для выпечки и мелкую посуду, изготовленную из керамики, фарфора, металла, стекла, пластмассы (полиэтилена, полипропилена, полистирола), древесины, эмали, Inox®, тефлона или любого другого материала, обычно используемого при изготовлении изделий, используемых для приема и/или приготовления пищи.

Если не указано иное, мас.%, используемый в настоящем документе, определяется как процент по массе в расчете на общую массу композиции.

Водная абразивная очищающая композиция по настоящему изобретению содержит кальциевую соль линейной алкилбензолсульфоновой кислоты (обозначаемую как Ca-LAS).

Обычно абразивные очищающие композиции для очистки твердых поверхностей содержат натриевую соль линейной алкилбензолсульфоновой кислоты, часто обозначаемую как Na-LAS. Хотя такие композиции являются эффективными, они также являются очень сильными и, таким образом, являются жесткими для кожи пользователя, например рук.

Обычный способ получения композиций, содержащих Na-LAS, состоит в нейтрализации линейной алкилбензолсульфоновой кислоты (LAS) щелочью, такой как карбонат натрия, силикат натрия или гидроксид натрия. Широко используемым материалом является карбонат натрия (также известный как кальцинированная сода или сода). Обычно используют стехиометрический избыток соды для взаимодействия с заданным количеством LAS-кислоты для получения Na-LAS. Избыток соды остается в составе и служит в качестве основного или щелочного материала. Щелочные композиции обеспечивают лучшее удаление жира; однако, как указано ранее, они являются значительно жесткими.

Ca-LAS обеспечивает более мягкую альтернативу Na-LAS, но обычным способом получения композиций, содержащих Ca-LAS, является взаимодействие кислоты LAS-кислоты с доломитом. Известным способом получения композиции для очистки твердых поверхностей, содержащей Ca-LAS в качестве основного поверхностно-активного агента, является смешивание LAS-кислоты с водой с получением суспензии. Затем к суспензии добавляют доломит, обычно стехиометрический избыток. Достаточное количество времени отводится для того, чтобы обеспечить нейтрализацию кислоты. Развитие реакции периодически проверяют путем определения pH.

Доломит представляет собой природный минерал и основной элемент доломитовой группы минералов. Нейтрализация линейной алкилбензолсульфоновой кислоты (LAS-кислота) доломитом приводит к образованию смеси Ca-LAS и Mg-LAS.

Однако это приводит к технической проблеме, имеющей два аспекта.

С одной стороны, существует потребность в более мягких композициях для очистки твердых поверхностей, которые содержат Ca-LAS вместо Na-LAS. С другой стороны, существует потребность в недоломитном способе нейтрализации LAS-кислоты. При использовании доломита для нейтрализации

LAS-кислоты часть сульфоновой кислоты образует Mg-LAS, которая стабилизирует составы.

Однако отсутствие Mg-LAS в композициях, содержащих Ca-LAS, полученных недоломитным путем, приводит к образованию нестабильных продуктов. В частности, композиции, не содержащие Mg-LAS, особенно подвержены разделению на твердую и жидкую фазы и это, в частности, наблюдаются в случае образцов, хранящихся при высоких температурах, например, 40°C, или при низких температурах, например 5°C.

С другой стороны, доступность доломита с соответствующими характеристиками также является проблемой с точки зрения логистической цепочки.

Таким образом, существует потребность в композициях, которые получены недоломитным путем нейтрализации, но для которых должна быть устранена проблема, связанная с нестабильностью.

Авторы установили, что некоторые неионогенные поверхностно-активные вещества, обладающие определенными свойствами, могут стабилизировать такие композиции.

Водные абразивные очищающие композиции в соответствии с настоящим изобретением содержат кальциевую соль линейной алкилбензолсульфоновой кислоты (то есть Ca-LAS). Предпочтительно, чтобы композиции в соответствии с изобретением содержали 0,1-15 мас.% кальциевой соли линейной алкилбензолсульфоновой кислоты, более предпочтительно 0,5-10 мас.% и даже более предпочтительно 1-5 мас.%.

Магниева соль линейной алкилбензолсульфоновой кислоты содержится в количестве не более 1% от количества указанной кальциевой соли. Например, если общее количество Ca-LAS составляет 15 мас.%, то максимальное количество Mg-LAS составляет 0,15 мас.%, то есть не превышает 1% от количества кальциевой соли.

Однако предпочтительно, чтобы водные абразивные очищающие композиции по изобретению не содержали магниева соли линейной алкилбензолсульфоновой кислоты.

Таким образом, количество магниева соли линейной алкилбензолсульфоновой кислоты составляет от 0 до 1% от количества кальциевой соли.

Алкоксилированный жирный спирт

Композиции в соответствии с изобретением содержат один или несколько алкоксилированных жирных спиртов. Они представляют собой неионогенные поверхностно-активные вещества. Значение HLB алкоксилированного жирного спирта находится в диапазоне 11-20, и длина углеродной цепи указанного жирного спирта находится в диапазоне 12-16. Все неионогенные поверхностно-активные вещества имеют значение HLB. Чем выше число, тем более гидрофильным является поверхностно-активное вещество. С другой стороны, поверхностно-активные вещества, имеющие более низкое значение HLB, являются более липофильными.

Алкоксилированные жирные спирты наделяют композиции стабильностью даже при полном отсутствии Mg-LAS или когда содержание Mg-LAS является минимальным. Особенно предпочтительно, чтобы степень этоксилирования в указанном алкоксилированном жирном спирте составляла от 5 до 8 моль этиленоксидных звеньев. Алкоксилированные жирные спирты, имеющие степень этоксилирования от 5 до 8, показывают особенно хороший технический эффект путем стабилизации композиций, которые хранятся при температурах выше или ниже нормальной комнатной температуры (то есть температуры около 20°C).

Предпочтительно, чтобы композиции в соответствии с изобретением содержали 0,5-10 мас.% алкоксилированного жирного спирта, более предпочтительно 0,1-8 мас.% и даже более предпочтительно 1-5 мас.%. Можно также использовать комбинацию одного или нескольких таких неионогенных поверхностно-активных веществ.

Предпочтительно соотношение кальциевой соли линейной алкилбензолсульфоновой кислоты к алкоксилированным жирным спиртам составляет от 1:1 до 2:1.

Абразив

Композиции в соответствии с изобретением содержат абразив, имеющий твердость по шкале Мооса 0,5-7.

Предпочтительно, чтобы композиции содержали 1-50 мас.% абразива, предпочтительно 5-40 мас.% и более предпочтительно 10-30 мас.%. Абразив предпочтительно представляет собой по меньшей мере один из бентонита, белой глины, кальцита, доломита или полевого шпата, но может быть использован любой другой подходящий абразив или абразивы. Предпочтительно, чтобы абразив содержал по меньшей мере кальцит и предпочтительно в количестве по меньшей мере 50 мас.% от общего количества абразивов в композиции.

Предпочтительно, чтобы средний размер частиц абразива составлял 0,5-400 мкм, более предпочтительно 10-200 мкм.

Вязкость

Большинство композиций для очистки твердых поверхностей, подобных композиции для мытья посуды и чистящим средствам для кухни, должны иметь определенную вязкость, в том числе для легкого применения и растекаемости. Таким образом, предпочтительно, чтобы композиции в соответствии с изобретением имели вязкость 500-2000 сП при 20°C.

Вязкость может быть измерена любым подходящим способом. Предпочтительно ее измеряют при 20°C при скорости сдвига от 1 до 50 с⁻¹ с использованием реометра Haake® AR1000 Rheometer с системой конус-плоскость.

Следует понимать, что любой известный способ может быть использован для достижения требуемой вязкости, включая, например, использование абразивных частиц, присутствующих в композиции.

В качестве альтернативы абразиву или в дополнение к абразиву композиции в соответствии с изобретением предпочтительно содержат полимер. Полимер предназначен для обеспечения композиции некоторой вязкостью. Предпочтительно, чтобы полимер представлял собой набухаемый в воде полимер или ассоциативный полимер. Предпочтительно, чтобы полимер обеспечивал желаемую вязкость, когда pH композиций находится в диапазоне от 6 до 8. В каждом случае, когда присутствует полимер, предпочтительно, чтобы его количество составляло 0,005-10 мас.%. Предпочтительно, чтобы полимер представлял собой один или несколько из полиакриловой кислоты, полиакрилатов, сшитых акрилатов, гуаровой камеди или ее производных, привитых сополимеров на основе крахмала-акриловой кислоты, гидролизата привитых сополимеров на основе крахмала-акрилонитрила, сшитого полиоксиэтилена, сшитой метилцеллюлозы, натрий карбоксиметилцеллюлозы или частично сшитых набухающих в воде полимеров полиэтиленоксидов и полиакриламида или сополимера изобутилена/малеиновой кислоты. Во всех случаях, когда он присутствует, предпочтительно, чтобы композиции в соответствии с изобретением содержали 0,008-5 мас.% полимера, более предпочтительно 0,01-2,5 мас.% полимера. Особенно предпочтительным полимером является Acusol® 880/882.

Количество воды и pH

Композиции в соответствии с изобретением являются водными, то есть основаны на воде. Предпочтительно, чтобы композиции содержали 20-80 мас.% воды и более предпочтительно 30-75 мас.%, даже более предпочтительно 40-70 мас.% и еще более предпочтительно 50-60 мас.%

Значение pH композиций в соответствии с изобретением находится в диапазоне от 6 до 8 при 20°C.

Композиции в соответствии с данным изобретением содержат менее 1 мас.% сильных щелочей, которые включают гидроксид натрия, силикат натрия и карбонат натрия. Если pH композиции составляет более 8, это вероятно будет отрицательно влиять на стабильность продукта. Аналогично, при pH меньше 6 может происходить протонирование неионогенных поверхностно-активных веществ, что, в конечном итоге, может привести к образованию нестабильных композиций.

Композиции в соответствии с данным изобретением могут содержать другие ингредиенты, которые раскрыты далее в настоящем документе.

Другие поверхностно-активные вещества

Композиции в соответствии с данным изобретением могут содержать другие поверхностно-активные вещества.

Однако они содержат менее 1 мас.% натриевой соли линейной алкилбензолсульфоновой кислоты (Na-LAS). Любое избыточное количество Na-LAS может дестабилизировать композиции за счет обмена ионов кальция на ионы натрия. Кроме того, композиции могут также стать более щелочными и тем самым менее мягкими.

Очищающая композиция может, кроме того, содержать другие анионные поверхностно-активные вещества, амфотерные и цвиттерионные поверхностно-активные вещества, при условии, что они отрицательно не влияют на эффективность или стабильность композиций. Предпочтительно, чтобы количество таких других поверхностно-активных веществ составляло от 0,1 до 20 мас.%.

Предпочтительно композиции в соответствии с изобретением содержат менее 1 мас.% катионного поверхностно-активного вещества.

Кроме того, предпочтительно, чтобы в композициях в соответствии с изобретением общее количество поверхностно-активных веществ составляло не более 40 мас.%. Другими словами, уровень содержания активного детергента (AD) составляет не более 40%. Термин "общее поверхностно-активное вещество" означает сумму всех поверхностно-активных веществ, содержащихся в композициях, которая включает кальциевую соль линейной алкилбензолсульфоновой кислоты. Предпочтительно уровень AD составляет не более 30 мас.%, при этом предпочтительный уровень составляет не более 20 мас.% и даже более предпочтительно не более 10 мас.%.

Подходящие амфотерные поверхностно-активные вещества представляют собой производные алифатических вторичных и третичных аминов, содержащих алкильную группу из 8-20 атомов углерода, и алифатическую группу, замещенную анионной группой, солюбилизирующейся в воде, например, 3-додециламинопропионат натрия, 3-додециламинопропансульфонат натрия и N2-гидроксидодецил-N-метилтаурат натрия.

Примеры подходящих цвиттер-ионных поверхностно-активных веществ включают производные алифатических четвертичных соединений аммония, сульфония и фосфония, имеющих алифатическую группу из 8-18 атомов углерода и алифатическую группу, замещенную анионной группой солюбилизирующейся в воде, например, бетаин и производные бетаина, такие как алкилбетаин, в частности, C₁₂-C₁₆ алкилбетаин, 3-(N,N-диметил-N-гексадециламмоний)пропан-1-сульфонат бетаина, 3-(додецилметил-

сульфоний)пропан-1-сульфонат бетаина, 3-(цетилметилфосфоний)пропан-1-сульфонат бетаина и N,N-диметил-N-додецилглицин. Другими хорошо известными бетаинами являются алкиламидопропилбетаины, например такие, в которых алкиламидную группу получают из жирных кислот кокосового масла.

Дальнейшими примерами подходящих поверхностно-активных веществ являются соединений, приведенные в широко известных руководствах: "Surface Active Agents" Vol.1, by Schwartz & Perry, Interscience 1949; "Surface Active Agents" Vol.2 by Schwartz, Perry & Berch, Interscience 1958; the current edition of "McCutcheon's Emulsifiers and Detergents" published by Manufacturing Confectioners Company; "Tenside-Taschenbuch", H. Stache, 2nd Edn., Carl Hauser Verlag, 1981.

Другие ингредиенты

Композиции в соответствии с данным изобретением могут включать дополнительные ингредиенты для улучшения или усиления эффективности во время применения.

Такие ингредиенты включают краситель, ароматизатор, суспендирующие загрязнения агенты, моющие ферменты, совместимые отбеливающие агенты, стабилизаторы замораживания-оттаивания, бактерицидные агенты, консерванты, гидротропы и отдушки.

Форма продукта

Предпочтительно, чтобы водные композиции для очистки твердых поверхностей в соответствии с изобретением представляли собой жидкости или кремы, или пасты, которые можно непосредственно наносить на твердую поверхность. Примером коммерческого крема является CIF® от фирмы Unilever.

Упаковка

Водная композиция для очистки твердых поверхностей в соответствии с изобретением может быть упакована в любой подходящий контейнер. Предпочтительно композицию упаковывают в пластмассовую бутылку, имеющую съемную крышку/разливочный носик. Бутылка может быть жесткой или деформируемой. Деформируемая бутылка делает возможным сжатие бутылки для дозированной подачи. В случае использования прозрачных бутылок они могут быть изготовлены из PET или полиэтилена. Бутылка может быть снабжена одной или несколькими этикетками, или оболочкой из термоусадочной пленки, которая в желательном варианте является по меньшей мере частично прозрачной, например, 50% площади поверхности оболочки являются прозрачными. Клей, используемый для любой прозрачной этикетки, предпочтительно не должен оказывать неблагоприятного воздействия на прозрачность. Композиции также могут быть упакованы в другие форматы, такие как саше и мешочки.

Способ получения

Способы получения очищающих композиций, содержащих Ca-LAS, включают стадию нейтрализации LAS-кислоты доломитом или, например, кальцитом. В этом способе любой намеренный избыток нейтрализующего агента (то есть доломита или кальцита) будет действовать в качестве абразива в конечной композиции.

Было обнаружено, что эти способы могут не всегда приводить к получению композиции, содержащей абразивные частицы с требуемыми очищающими свойствами, так как поверхность оставшихся абразивных частиц будет покрыта значительным количеством общего поверхностно-активного вещества, присутствующего в композиции. В некоторых случаях это может составлять более чем 10, 20 или даже 30% от общего количества поверхностно-активного вещества в композиции.

В композициях по настоящему изобретению количество поверхностно-активного вещества на поверхности абразивных частиц составляет от 0 до 10% от общего поверхностно-активного вещества композиции. Предпочтительно 0,1-8%, более предпочтительно 0,5-6% и даже более предпочтительно 1-4%.

Количество поверхностно-активного вещества, присутствующего на поверхности абразивных частиц, определяют в соответствии со способом, описанным в разделе "Примеры" ниже.

Таким образом, настоящее изобретение, кроме того, обеспечивает способ получения композиции по настоящему изобретению, включающий стадию получения кальциевой соли линейной алкилбензолсульфоновой кислоты путем взаимодействия линейной алкилбензолсульфоновой кислоты с оксидом кальция и/или гидроксидом кальция. Предпочтительно указанная стадия происходит в отсутствие абразивных частиц, присутствующих в конечной композиции.

Теперь изобретение будет дополнительно описано при обращении к следующим дополнительно неограничивающим примерам.

Примеры

Определение поверхностно-активного вещества, осажденного на частицах.

Очищающую композицию, содержащую абразивные частицы и Ca-LAS, центрифугировали два раза со скоростью 7500 об/мин в течение 20 мин. Частицы удаляли из супернатанта и тщательно промывали деионизированной (DI) водой для обеспечения удаления всех растворимых ингредиентов, осажденных на частице. Промытые частицы затем сушили в печи с горячим воздухом. Для удаления кальциевой соли линейного алкилбензолсульфоната с поверхности частиц, высушенные частицы промывали метиловым спиртом. Исходный раствор, содержащий метиловый спирт и выщелоченную кальциевую соль линейного алкилбензолсульфоната, титровали 0,4 mM раствором гиамина в присутствии хлороформа и смешанного индикатора. На основе объема гиамина, требуемого для титрования, определяли количество поверхностно-активного вещества, присутствующего в исходном растворе. На основе этого рассчитывали

количество поверхностно-активного вещества, осажденного на поверхности частиц. Процент (%) поверхностно-активного вещества, осажденного на поверхности частиц, затем рассчитывали с использованием следующей формулы:

$$\% \text{ поверхностно-активного вещества, осажденного на поверхности частиц} = \left(\frac{\text{количество поверхностно-активного вещества, осажденного на поверхности частиц}}{\text{общее количество поверхностно-активного вещества, присутствующего в композиции}} \right) \times 100.$$

Пример 1. Получение водной композиции для очистки твердых поверхностей, не содержащей магниевой соли линейной алкилбензолсульфоновой кислоты, для демонстрации требований к алкоксилированному жирному спирту.

Стадия 1.

Пластиковый химический стакан подходящего размера располагали соосно с мешалкой с верхним приводом. В другом химическом стакане 550 г деминерализованной воды нагревали до 65-75°C. Затем в первый упомянутый химический стакан добавляли примерно половину количества воды и перемешивали со скоростью около 150 об/мин. После этого добавляли 5 г жирных кислот кокосового масла и 0,2 г силиконового масла для подавления пены. После этого добавляли 200 г кальцита с образованием смеси, которую перемешивали в течение примерно пяти минут. После этого медленно добавляли 33 г технической линейной алкилбензолсульфоновой кислоты (LAS-кислоты). Затем добавляли неионогенное поверхностно-активное вещество, и смесь перемешивали в течение нескольких минут.

Стадия 2.

После этого в химический стакан добавляли остальное количество воды (275 г) и 200 г кальцита и содержимое перемешивали в течение 5 мин.

В композиции 4 (из табл. 1) также добавляли 50 г бентонитовой глины для получения нужной вязкости.

Также получали композиции, содержащие полимер (в дополнение к кальциту). В этом случае процедура (стадия 2) представляла собой следующую.

В другой пластиковый контейнер добавляли остальное количество воды, 450 г. К нему добавляли 0,3 г полимера и перемешивали в течение 5 мин при 150 об/мин. К полученной смеси добавляли предварительную смесь и перемешивали в течение 5 мин. Затем добавляли 350 г кальцита, и содержимое перемешивали в течение 20 мин.

Конечные составы всех композиций приведены в обобщенном виде в табл. 1.

Таблица 1

Ингредиент	Код композиции и масс.% ингредиентов							
	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
Кальцит	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
Бентонит	0	0	0	0	0	0	5,0	0
Acusol	0	0	0	0	0	0	0	0,01
Вода и другие второстепенные вещества	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

Примечание: Span® 80 представляет собой сорбитан моноолеат, тип неионогенного поверхностно-активного вещества от фирмы Stoda. Значение HLB этого поверхностно-активного вещества составляет $4,3 \pm 1$. Длина его углеродной цепи составляет 24-26.

PEG-200 представляет собой полиэтиленгликоль с молекулярной массой 200 Да, связанный с олеиновой кислотой. Моноолеат полиэтиленгликоля также является неионогенным поверхностно-активным веществом, и его значение HLB равно 8-9,3.

Acconon® MC8-2 фирмы Abitec является неионогенным поверхностно-активным веществом, которое представляет собой полиоксиэтилена (8) каприловые/каприновые глицериды. Его значение HLB равно 13-15 и длина углеродной цепи равна 8-10.

Lialet® 125-5 фирмы Sasol представляет собой простой эфир жирного спирта и полиэтиленгликоля (алкоксилированный жирный спирт) на основе LIAL® 125 и этиленоксида (5 молей). Его значение HLB составляет около 11, и длина его углеродной цепи равна 12-16.

Lialet® 123-8 фирмы Sasol представляет собой простой эфир жирного спирта и полиэтиленгликоля (алкоксилированный жирный спирт) на основе LIAL® 123 и этиленоксида (8 молей). Его значение HLB составляет около 12, и длина его углеродной цепи равна 12-16.

Все композиции из табл. 1 исследовали на стабильность. Образцы каждой композиции хранили при 5, 28 и 40°C в течение 30 дней. Наблюдения, записанные через 30 дней, представлены в обобщенном виде в табл. 2.

Таблица 2

Температура хранения/°С	Композиции из таблицы 1							
	X	Y	Z	1	2	3	4	5
5	Да	Да	Да	Да	Нет	Нет	Нет	Нет
28	Да	Да	Да	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет
40	Да	Да	Да	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет
Исходная вязкость/сП	-	-	-	500	500	520	1150	1400
pH	6-8	6-8	6-8	6-8	6-8	6-8	6-8	6-8

Примечание: (1) Да/Нет относится к разделению фаз. "Да" означает, что имеется разделение фаз.

(2) Когда наблюдается разделение фаз, композиции разделяются на водную фазу и твердую фазу. Невозможно провести измерение вязкости.

Данные в табл. 2 в сочетании с составами, представленными в табл. 1, ясно указывают на то, что композиции, не содержащие алкоксилированную жирную кислоту, имеющие определенное значение HLB и длину углеродной цепи (X, Y и Z), являются нестабильными во всех условиях.

В частности, данные, относящиеся к композиции Z, указывают на то, что алкоксилированные жирные спирты, имеющие значение HLB 11-20, не обеспечивают желаемых результатов. Сравнение данных для композиции Z и композиции 1 указывает на то, что технический эффект обеспечивает комбинация правильной длины цепи и правильного значения HLB.

Правильный баланс HLB (11-20) и длины углеродной цепи (C₁₂-C₁₆) обеспечивает оптимальную стабильность (композиции 1, 2, 3, 4 и 5).

Пример 2. Получение водной композиции в виде крема для очистки твердых поверхностей, не содержащей магниевую соль линейной алкилбензолсульфоновой кислоты и содержащей абразивные частицы, имеющие на своей поверхности поверхностно-активное вещество в количестве, составляющем 0-10% от общего количества поверхностно-активного вещества.

Таблица 3

Ингредиент	(масс.%)			
	A-I	A-II	B-I	B-II
Ca-LAS	3,3	3	3,3	3
Алкогольэтоксилат 7ЕО	2,2	2	2,2	2
Жирная кислота кокосового масла	0,26	-	0,26	-
Гидроксид кальция	-	-	0,38	0,34
Карбонат кальция (кальцит)	23	40	23	40
Acusol 882	0,035	0,018	0,035	0,018
Силикон DB 310	0,003	0,003	0,003	0,003
Вода	70,8	54,6	70,8	54,6
Всего	100	100	100	100

Получение композиций, выходящих за рамки изобретения (A-I и A-II) 40% от общего содержания воды в композиции, указанного в таблице выше, нагревали до 50°C и добавляли в химический стакан. Добавляли силикон DB 310 и жирную кислоту кокосового масла (по необходимости). Мешалку с верхним приводом, снабженную лапой якоря, использовали для перемешивания смеси при 105 об/мин. К этой смеси добавляли часть кальцита и перемешивали в течение 2 мин. Затем добавляли LAS-кислоту и перемешивали в течение 10 мин. В полученную смесь добавляли остальную воду, NI 7 ЕО и Acusol 882, и перемешивали. Затем к смеси добавляли остальной кальцит и перемешивание продолжали в течение примерно 25 мин. Композицию декантировали и хранили в подходящем контейнере.

Получение композиций, входящих в объем изобретения (B-I и B-II) Половину общего количества воды при 50°C, силикон DB 310 и гидроксид кальция добавляли в химический стакан и перемешивали в течение 10 мин с использованием мешалки с верхним приводом. Затем добавляли LAS-кислоту и перемешивали в течение 10 мин. Затем в химический стакан добавляли остальную воду (при 25°C), а также кальцит и перемешивали в течение 5 мин. Затем к смеси добавляли NI 7 ЕО, жирную кислоту кокосового масла (по необходимости) и перемешивали в течение 5 мин (по необходимости). Добавляли Acusol 882 и перемешивали в течение 15 мин. Композицию декантировали и хранили в подходящем контейнере. Количество поверхностно-активного вещества, присутствующее на поверхности абразивных частиц, определяли для A-I и B-I с использованием способа, описанного выше. Результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4

Пример	Количество поверхностно-активного вещества на поверхности частиц (%)
A-I	33
B-I	1,6

Для определения эффективности очистки модельную композицию загрязнения для ванны, содержащую стеарат кальция, распыляли на эмалированной плитке для равномерного осаждения и затем подвергали термической обработке при определенной температуре в течение фиксированного количества времени.

5 г композиции равномерно распределяли по модельному загрязнению ванной комнаты. Давление 340 г/см² прилагали к загрязнению посредством покрытой тканью головки в качестве инструмента. Загрязненную пластину затем очищали на оборудовании для очистки с фиксированным вращением. После

очистки плитку промывали под струей воды. Плитку взвешивали после сушки, и % удаления загрязнений рассчитывали гравиметрически. Результаты представлены в табл. 5.

Таблица 5

Пример	Удаление загрязнения ванной комнаты (%)
А-I	23
В-I	30
А-II	35
В-II	43

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Водная абразивная очищающая композиция, содержащая:
 - (i) кальциевую соль линейной алкилбензолсульфоновой кислоты;
 - (ii) абразивные частицы и
 - (iii) алкоксилированный жирный спирт и воду, при этом
 - (a) композиция имеет рН в диапазоне 6-8 при 20°C;
 - (c) композиция содержит менее 1 мас.% натриевой соли линейной алкилбензолсульфоновой кислоты;
 - (d) композиция имеет вязкость 500-2000 сП при 20°C;
 - (e) указанный абразив имеет твердость по шкале Мооса 0,5-7;
 - (f) количество поверхностно-активного вещества на поверхности абразивных частиц не превышает 10% от общего количества поверхностно-активного вещества в композиции; и
 - (g) указанный алкоксилированный жирный спирт имеет HLB в диапазоне 11-20 и длину углеродной цепи в диапазоне 12-16.
2. Композиция по п.1, которая дополнительно содержит магниевую соль линейной алкилбензолсульфоновой кислоты в количестве не более 1% от количества указанной кальциевой соли.
3. Композиция по п.1 или 2, в которой отношение кальциевой соли линейной алкилбензолсульфоновой кислоты к алкоксилированному жирному спирту от 1:1 до 2:1.
4. Композиция по любому из пп.1-3, содержащая 20-80 мас.% воды.
5. Композиция по любому из пп.1-4, содержащая 0,1-15 мас.% кальциевой соли линейной алкилбензолсульфоновой кислоты.
6. Композиция по любому из пп.1-5, содержащая 0,05-10 мас.% алкоксилированного жирного спирта.
7. Композиция по любому из пп.1-6, содержащая 1-50 мас.% указанных абразивных частиц.
8. Композиция по любому из пп.1-7, в которой указанный абразив представляет собой по меньшей мере один из бентонита, белой глины, кальцита, доломита или полевого шпата.
9. Композиция по любому из пп.1-8, в которой указанный абразив содержит по меньшей мере кальцит.
10. Композиция по любому из пп.1-9, которая содержит менее 1 мас.% катионного поверхностно-активного вещества.
11. Композиция по любому из пп.1-10, в которой общее количество поверхностно-активного вещества в указанной композиции составляет не более 40 мас.%.
12. Способ получения композиции по любому из пп.1-11, включающий стадию получения кальциевой соли линейной алкилбензолсульфоновой кислоты путем реакции линейной алкилбензолсульфоновой кислоты с оксидом кальция и/или гидроксидом кальция, добавление абразивных частиц, добавление алкоксилированного жирного спирта и воды.
13. Способ по п.12, в котором указанную стадию получения кальциевой соли линейной алкилбензолсульфоновой кислоты осуществляют в отсутствие абразивных частиц, присутствующих в конечной композиции.

