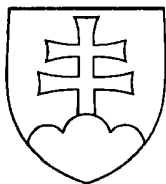


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD  
PRIEMYSELNÉHO  
VLASTNÍCTVA  
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA  
VYNÁLEZU

(21) Číslo dokumentu:

1792-98

- (22) Dátum podania: 10.06.97  
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 9613967.0  
(32) Dátum priority: 03.07.96  
(33) Krajina priority: GB  
(40) Dátum zverejnenia: 12.07.99  
(86) Číslo PCT: PCT/EP97/03062, 10.06.97

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:

C 11D 3/20  
C 11D 3/00  
C 11D 1/75  
C 11D 1/72  
A 01N 31/08  
A 01N 31/04  
A 01N 31/16

- (71) Prihlasovateľ: UNILEVER NV, AL Rotterdam, NL;  
(72) Pôvodca vynálezu: Das Julie Rosalyn, Prestwich, Manchester, GB;  
Rabone Kenneth Leslie, Bebington, Wirral, Merseyside, GB;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Mikrobiocídna neabrazívna zmes**

- (57) Anotácia:  
Mikrobiocídna neabrazívna zmes obsahuje 0,15 až 15 % hmotn. voliteľne substituovaných aromatických alkoholov alebo fenolov, iných než fenol so všeobecným vzorcom  $\text{HO.R}^1$ . Aryl( $\text{R}^2$ )<sub>n</sub>, kde  $\text{R}^1$  je neprítomný alebo je to C1 až C6 alkyl, alkenyl alebo alkoxy,  $\text{R}^2$  je neprítomný alebo je to jeden alebo viacerých kruhových substituentov vybraných z C1 až C6 alkylu, alkenylu alebo alkoxy, n je 0 až 5 a 0,1 až 30 % hmotn. etoxylovanej alkanolovej neiónovej povrchovo aktívnej látky s HLB 9 až 14. Vynález sa tiež týka použitia zmesi na čistenie povrchu.

Mikrobiocídna neabrazívna zmes

### Oblasť techniky

Vynález sa týka antimikrobiálnej čistiacej zmesi, ktorá obsahuje povrchovo aktívne látky a hygienické činidlo, použitia špecifických povrchovo aktívnych látok na zlepšenie aktivity hygienického činidla a spôsobov opracovania povrchov s touto zmesou.

### Doterajší stav techniky

Čistiace zmesi na tvrdé povrchy všeobecne zahŕňujú jednu alebo viaceré povrchovo aktívne látky a voliteľne jedno alebo viaceré hygienické činidlá.

Typicky sú povrchovo aktívne látky použité v takýchto čistiacich zmesiach vybrané z aniónových, neiónových, amfotérnych a kationových povrchovo aktívnych látok. Neiónové povrchovo aktívne látky sa veľmi bežne používajú pre svoju účinnosť na mastné znečistenie a pre ľahkosť, s ktorou sa môže riadiť ich penenie. Z týchto povrchovo aktívnych látok sú neiónové povrchovo aktívne látky uvádzané ako tie, ktoré vykazujú nízku biocídnu aktivitu, kým niektoré aniónové, kationové a amfotérne povrchovo aktívne látky za určitých podmienok vykazujú biocídnu aktivitu, napríklad pri určitom pH a koncentrácii. Všeobecne je biocídna aktivita povrchovo aktívnych látok, s niekoľkými významnými výnimkami, nízka a je bežné pridávanie samostatného činidla do týchto zmesí.

Typické hygienické činidlá zahŕňujú silné kyseliny, alkálie, fenoly a oxidanty, ako sú napríklad peroxokyseliny a halogénany. Tieto, z ktorých typickým príkladom je chlórnan, sú všeobecne vysoko reaktívnymi látkami, ktoré vykazujú túto reaktivitu v zmysle jedenej alebo viacerých vlastností: krátka doba uschovávaní, toxicita, korozívne a dráždivé vlastnosti. Vo všeobecnosti sa pre tieto reaktívne zložky v prípravkoch vyžadujú relatívne vysoké hladiny obsahu. Ďalšie chemicky menej reaktívne hygienické činidlá, ako napríklad 2,4,4'-trichlór-2'-hydroxydifenyléter (dostupný na trhu ako IRGASAN DP300 (registrovaná obchodná značka), sú

účinné pri relatívne nízkych koncentráciách, ale sú drahšie než jednoduchšie látky a môžu byť špecifické z hľadiska spektra ich aktivity. Mnohé organické kyseliny, vrátane kyseliny benzoovej, salicylovej a sorbovej, sú známe ako konzervačné látky v kozmetike a niektorých potravinových produktoch, ale tieto konzervačné látky všeobecne vykazujú nižšiu biocídnu aktivitu než vyššie zmienené chemicky reaktívne hygienické činidlá, keď sú použité pri rovnakej hladine obsahu.

EP 0126545 opisuje abrazívne čistiace zmesi na tvrdé povrchy obsahujúce terpény alebo benzylalkohol a neiónové povrchovo aktívne látky na čistenie mastného a časticového znečistenia. Opísané zmesi majú výhodne pH 8 až 11.

WO 89/12673 opisuje akaricídne zmesi, ktoré zahŕňujú benzylalkohol (ako akaricídnu látku) a neiónové povrchovo aktívne látky. pH prípravku je výhodne 7,5 až 12,5 u nezriedeného a 3,0 až 10,0 pri zriedený prípravok. Použité povrchovo aktívne látky sú špecializované a namiešané tak, aby dali extrémne nízke medzifázové napätie a zahŕňujú buď fenoletoxylát alebo amfotérnu povrchovo aktívnu látku. V príkladoch prípravkoch sú zahrnuté kationové povrchovo aktívne látky na udelenie antimikro-biálnych vlastností.

WO 93/11211 opisuje použitie nízkych hladín obsahu fenolových derivátov a oxyetylovaných alifatických alkoholových derivátov v alkalických zmesiach na čistenie tvrdých povrchov. Maximálna hladina obsahu fenolového derivátu je 0,03 % hmotnostného.

WO 94/14942 opisuje neutrálne čistiace zmesi, ktoré obsahujú kombináciu alkoholov, vrátane benzylalkoholu, spolu s etoxylovanými neiónovými povrchovo aktívnymi látkami. Rozsah pH vymedzený pre tieto zmesi je 9 až 5.

US 4311618 opisuje čistiace prípravky, ktoré môžu obsahovať široký rozsah neiónových povrchovo aktívnych látok s HLB v rozsahu od 5 do 20 a voliteľne, ako hygienické činidlá, substituované aromatické alkoholy a/alebo fenoly.

Prirodzené fenolické látky sú známe ako látky, čo zahŕňujú početné z biocídnych látok, vrátane tymolu a karvakrolu (Daouk a spol., J. Food Prot (1995) 58 (10) 1147-9), ktoré sa ukázali ako účinné proti plesniam, kvasinkám a baktériám (J Essent. Oil. Res. (1995) 7 (3) 299 až 303).

Pri čistení tvrdých povrchov je často potrebné dezinfikovať povrch.

„Dezinfekčné činidlo“ sa môže chápať ako hygienické činidlo, ktoré vykazuje 100000 násobné alebo lepšie zníženie počtu mikroorganizmov schopných rasti v špecifikovanej kultúre, keď sa použije pri hladine obsahu okolo 0,5 % hmotnostného. Toto je všeobecne známe ako „log 5 kill“ - „log 5 usmrtenie“.

Zistilo sa, že niektoré povrchovo aktívne látky zosilňujú účinky niektorých hygienických činidiel. DE 3619375 (Henkel) opisuje, že alkylpolyglykozidové (APO) povrchovo aktívne látky vykazujú synergiu s alkoholmi s relatívne nízkou molovou hmotnosťou a organickými kyselinami z hľadiska hygieny a opisuje zmesi, ktoré zahŕňujú APO a organické kyseliny. Tieto zmesi sa používajú pri silne kyslom pH, všeobecne pod pH 3.

Predpokladá sa, že iné kombinácie povrchovo aktívne látky/biocídne látky vykazujú znížený účinok, v porovnaní s biocídnou látkou samotnou. V „Surface Active Reagents“ (Porter 1990, Elsevier) je uvedené, že kým nízke koncentrácie neiónových povrchovo aktívnych látok (pod kritickou micelárnou koncentráciou) môžu mať synergický účinok na kvartérne látky, keď tieto látky majú biocídne vlastnosti, neiónové povrchovo aktívne látky vo všeobecnosti majú na biocídy inhibičný účinok. Teóriou, ktorá sa derie do popredia, je že biocídna látka sa adsorbuje na micely povrchovo aktívnej látky a preto sa stane pre pôsobenie menej dostupným. Podobné výsledky boli spomenuté pre fenoly (citované vyššie, strana 107, sekcia 4.5.4) a predpokladá sa, že relatívne veľké koncentrácie neiónovej povrchovo aktívnej látky pravdepodobne rozrušujú biocídnu aktivitu fenolov. Synergia bola opísaná len pre pomer, kde fenol je v prebytku neiónovej povrchovo aktívnej látky, pre všetky ostatné pomery sa zistil antagonizmus.

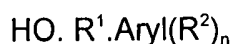
### Podstata vynálezu

Zistilo sa, že sa značná synergia, z hľadiska antimikrobiálnej účinnosti, vykazuje medzi aromatickými alkoholmi alebo fenolmi, inými než fenol samotný a etoxylovanými alkanolovými neiónovými povrchovo aktívnymi látkami, mimo fyziologický pH rozsah.

Podľa prvého uskutočnenia tohto vynálezu sa poskytuje mikrobiocídna ne-

abrazívna zmes s pH nad 9 alebo pri hodnote alebo pod hodnotou 5, ktorá zahŕňa:

a) 0,15 až 15 % hmotnostných voliteľne substituovaných aromatických alkoholov alebo fenolov, iných než fenol samotný, so všeobecným vzorcom:



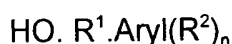
kde:  $\text{R}^1$  je neprítomný alebo je to C1-C6 alkyl, alkenyl alebo alkoxy,  $\text{R}^2$  je neprítomný alebo je to jeden alebo viaceré kruhové substituenty vybrané z C1-C6 alkylu, alkenylu alebo alkoxy,  $n$  je 0 až 5, a

b) 0,1 až 30 % hmotnostných etoxylovaného alkanolu, neiónovej povrchovo aktívnej látky s HLB 9 až 14 alebo aminooxidu.

Druhým uskutočnením tohto vynálezu je použitie voliteľne substituovaných aromatických alkoholov alebo fenolov, iných než fenol samotný, so všeobecným vzorcom:  $\text{HO. R}^1.\text{Aryl}(\text{R}^2)_n$ , kde  $\text{R}^1$  je neprítomný alebo je to C1-C6 alkyl, alkenyl alebo alkoxy,  $\text{R}^2$  je neprítomný alebo je to jeden alebo viaceré kruhové substituenty vybrané z C1-C6 alkylu, alkenylu alebo alkoxy, a  $n$  je 0 až 5, ako aditíva zlepšujúceho biocídnu aktivitu v zmesi s pH hodnotou 5 alebo pod 5 alebo nad 9, ktoré je bez abrazívnych látok a zahŕňa 0,1 až 30 % hmotnostných etoxylovanej alkanolovej neiónovej povrchovo aktívnej látky s HLB 9 až 14 alebo aminooxidu.

Tretím uskutočnením tohto vynálezu je spôsob čistenia a dezinfekcie povrchu, ktorý zahŕňa krok opracovania tohto povrchu s čistiacou zmesou bez abrazívnych látok s pH nad 9 alebo s hodnotou 5 alebo pod 5, ktorá zahŕňa:

a) 0,15 až 15 % hmotnostných voliteľne substituovaných aromatických alkoholov alebo fenolov, iných než fenol samotný, so všeobecným vzorcom:



kde:  $\text{R}^1$  je neprítomný alebo je to C1-C6 alkyl, alkenyl alebo alkoxy,  $\text{R}^2$  je neprítomný alebo je to jeden alebo viaceré kruhové substituenty vybrané z C1-C6 alkylu, alkenylu alebo alkoxy,  $n$  je 0 až 5, a

b) 0,1 až 30 % hmotnostných etoxylovaného alkanolu, neiónovej povrchovo aktívnej látky s HLB 9 až 14 alebo aminooxidu.

Ako je uvedené vyššie, alkoxylované alkoholové povrchovo aktívne látky s HLB 9 až 14 sú známe ako inhibítory bakteriálneho rastu, ale sú len slabo biocídne pri typických pH prípravkov. V prítomnosti špecifických alkoholov alebo fenolov poskytuje synergia so špecifickými neiónovými povrchovo aktívnymi látkami aj účinné čistenie aj biocídnu aktivitu. Tieto vlastnosti sú požadované v čistiacej zmesi pre hygienické účely, pretože je dôležité zabezpečiť aj vysoké usmrtenie baktérií aj odstránenie znečistenia a tak spomaliť reinfekciu a opätovný rast bakteriálnych populácií. Považuje sa za prekvapivé, získanie takejto synergie s neiónovo-bohatými pomermi. Teda výhody tohto vynálezu, dôležité javy účinného usmrtenia mikrobov a zlepšené odstránenie znečistenia, sa oba dosiahnu s relatívne jednoduchým a teda cenovo-účinným prípravkom.

Bez želania obmedziť sa nejakou teóriou pôsobenia sa predpokladá, že prítomnosť aromatického alkoholu alebo fenolu spolu s povrchovo aktívnou látkou tvorí „póry“ v cytoplazmickej membráne baktérií, cez ktoré sa obsah buniek môže vymieňať s okolím. To sa potvrdilo štúdiom s fluorescenčnou sondou Propidium jodid, ktorá sa nezachytáva bunkami s intaktnými membránami.

Aby mohol byť vynález ďalej pochopený, bude v tomto dokumente ďalej opísaný pomocou výhodných rysov a materiálov.

#### Neiónové povrchovo aktívne látky

Neiónové povrchovo aktívne látky sú prítomné v zmesiach podľa tohto vynálezu. Tieto povrchovo aktívne látky sa považujú za látky zúčastnené v synergickej interakcii s aromatickým alkoholom alebo fenolom, čím sa zlepšuje dezinfekčná kvalita zmesi. Vhodné neiónové povrchovo aktívne látky, ako je uvedené vyššie, sú etoxylované alkanoly a aminooxidy.

Vhodné na etoxylovanom alkanole založené detergentne aktívne látky môžu byť široko opísané ako látky tvorené kondenzáciou etylénoxidových skupín, ktoré sú prirodzene hydrofilné, s organickou hydrofóbnou látkou, ktorá môže byť alifatickej alebo alkyl-aromatickej povahy. Dĺžka hydrofilného alebo polyoxy-etylénového radikálu, ktorý je kondenzovaný s konkrétnou hydrofóbnou skupinou, môže byť ľahko nastavená tak, aby poskytla vo vode rozpustnú látku, ktorá má

požadovaný stupeň rovnováhy medzi hydrofilnými a hydrofóbnymi prvkami.

Konkrétne príklady zahŕňajú kondenzačný produkt alifatických alkoholov, ktoré majú od 8 do 22 uhlíkových atómov buď v priamej alebo rozvetvenej reťazovej konfigurácii s etylénoxidom, ako napríklad kondenzát kokosového oleja s etylénoxidom, ktorý má od 3 do 10 molov etylénoxidu na mol kokosového alkoholu. Alkylfenolové etoxyláty nespádajú do rozsahu pojmu etoxylované alkanolové neiónové povrchovo aktívne látky, ako je použitý v tejto prihláške.

HLB konkrétnej etoxylovanej alkoholovej neiónovej povrchovo aktívnej látky môže byť určené výpočtom alebo pomocou merania. Výhodné HLB spadá do rozsahu 10 až 17, výhodnejšie 11 až 15.

Množstvo neiónovej detergentne aktívnej látky, ktorá sa má použiť v zmesi podľa tohto vynálezu, bude výhodne od 1 do 20 % hmotnostných, a najvýhodnejšie od 3 do 10 % hmotnostných pre nekonzentrované produkty, koncentrácia okolo 7 % hmotnostných je typická pre uskutočnenia podľa tohto vynálezu. Konzentrovane produkty budú všeobecne mať 10 až 20 % hmotnostných neiónovej povrchovo aktívnej látky, kým zriedené produkty vhodné na striekanie budú mať 0,1 až 5 % hmotnostných neiónovej povrchovo aktívnej látky.

Typicky je alkoxylovanou neiónovou povrchovo aktívnou látkou je etoxylovaný alkohol, ktorý má dĺžku reťazca  $C_8-C_{14}$  a 4 až 10 etoxyskupín na molekulu.

Predpokladá sa, že kritická micelárna koncentrácia (CMC) etoxylovaných neiónových povrchovo aktívnych látok by mala výhodne byť pod  $10^{-3}$  mol/liter, výhodnejšie v rozsahu  $10^{-3}$  až  $10^{-5}$  mol/liter.

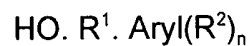
DOBANOL 91-8 (TM, ex. Shell)  $C_{9-11}$  alkohol s priemerne ôsmimi molmi etoxylácie sa zistil ako vhodná neiónová povrchovo aktívna látka pre zmesi podľa tohto vynálezu. Pre tento materiál sa vypočítalo HLB 13,7 a predpokladá sa, že má CMC  $7,8 \times 10^{-4}$  mol/liter.

Aminooxidy sú vhodnou alternatívou povrchovo aktívnych látok. Predpokladá sa, že tieto sa pri pH nad 2 správajú ako neiónové povrchovo aktívne látky. Výhodnými aminooxidmi sú monoalkyl-dimetyl-aminooxidy, kde výhodne alkylovou skupinou je  $C_6-C_{12}$ . Zvlášť výhodné aminooxidy sú  $C_6-C_{10}$  dimetylamo-oxidy.

Množstvo aminooxidovej detergentne aktívnej látky, ktorá sa má použiť v zmesi podľa tohto vynálezu bude výhodne od 1 do 20 % hmotnostných, a najvýhodnejšie od 3 do 10 % hmotnostných pre nekoncentrované produkty. Koncentrované produkty budú všeobecne mať 10 až 20 % hmotnostných aminooxidovej povrchovo aktívnej látky, kým zriedené produkty vhodné na striekanie budú mať 0,1 až 5 % hmotnostných aminooxidovej povrchovo aktívnej látky.

#### Aromatické alkoholy alebo fenoly

Ako je uvedené vyššie, zmesi podľa tohto vynálezu zahŕňujú voliteľne substituované aromatické alkoholy alebo fenol, iný než fenol samotný, so všeobecným vzorcom:



kde:  $\text{R}^1$  je neprítomný alebo je to rozvetvený alebo lineárny  $\text{C}_1\text{-C}_6$  alkyl, alkenyl alebo alkoxy,  $\text{R}^2$  je neprítomný alebo je to jeden alebo viaceré kruhové substituenty vybrané z rozvetveného alebo lineárneho  $\text{C}_1\text{-C}_6$  alkylu, alkenylu alebo alkoxy a  $n$  je 0 až 5, za predpokladu, že  $\text{R}^1$  nie je neprítomný, keď  $n = 0$ .

Keď  $n > 1$  substituentová skupina  $\text{R}^2$  nemusí byť rovnaká. Výhodne  $\text{R}^2$  skupina alebo skupiny sú vybrané z izopropylu, metylu, metoxy a 2-propenylu. Výhodne najmenej jeden zo substituentov  $\text{R}^2$  je umiestnený v 2-polohe alebo 5-polohe fenolu. Výhodnejšie zmesi podľa tohto vynálezu zahŕňujú di-substituovaný fenol, t.j.  $\text{R}^1$  je neprítomný a  $n = 2$ . V prípade di-substituovaných fenolov je výhodné, ak dve prítomné substituentové  $\text{R}^2$  skupiny sú rôzne.

Zvlášť výhodné zmesi zahŕňujú:

- Tymol (5-metyl(2-izopropylfenol)),
- 2-fenyletanol,
- Eugenol (2-metoxy-4-(2-propenyl)fenol),
- Karvakrol (5-izopropyl-2-metylfenol),
- benzylalkohol, alebo ich zmesi.



Tymol, Eugenol a Karvakrol sú zvlášť výhodné.

Je zvlášť výhodné, ak  $\log(P_{\text{oct}})$  aromatických alkoholov alebo fenolov, kde  $P_{\text{oct}}$  je oktanol/voda rozdeľovací koeficient materiálu, je väčší než 1. Výhodne je  $\log(P_{\text{oct}}) > 3$  a najvýhodnejšie je v rozsahu 3 až 4. Predpokladá sa, že tieto materiály s výhodnými rozdeľovacími koeficientami vykazujú zvlášť účinné synergické biocídne vlastnosti.

Rozumie sa, že žiaden z alkoholov alebo fenolov nie sú kyseliny a rozsah vynálezu napríklad nezasahuje k derivátom kyseliny benzoovej, ako je napríklad kyselina salicylová a jej ďalšie deriváty.

Ako je uvedené vyššie, hladiny obsahu aromatických alkoholov alebo fenolov sú 0,15 až 15 % hmotnostných zo zmesi. Výhodne bude hladina obsahu aromatického alkoholu alebo fenolu 0,5 až 10 % hmotnostných v čistej zmesi, hladiny obsahu 1 až 5 % hmotnostných sú zvlášť výhodné. Je výhodné, ak pomer neiónovej povrchovo aktívnej látky ku aromatickému alkoholu alebo fenolu je v rozsahu 20:1 až 1:1, výhodnejšie 10:1 až 3:1.

## pH

Zmesi podľa tohto vynálezu všeobecne majú pH nad 2 a pod 12, t.j. 2 až 5 alebo 9 až 12.

Vhodne má zmes pH 3,2 až 4,5 alebo 9,5 až 11,0. Zmesi, ktoré majú pH menej než 3,0 môžu poškodzovať niektoré typy enamelových povrchov. Zmesi, ktoré majú pH vo fyziologickom rozsahu (viac než 5 až menej než 9) budú vykazovať významne zníženú hodnotu log usmrtenia mikroorganizmov. Zmesi, ktoré majú veľmi vysoké pH môžu byť nebezpečné pre užívateľa.

## Minoritné a voliteľné zložky

Zmes podľa tohto vynálezu môže obsahovať iné minoritné, nepodstatné zložky, ktoré napomáhajú jej čistiacej účinnosti a udržiavajú fyzikálnu a chemickú stabilitu produktu.

Výhodne môže zmes obsahovať detergentné zložky. Vo všeobecnosti, ak sa použije detergentná stavebná zložka, výhodne bude tvoriť od 0,1 do 25 %

hmotnostných zo zmesi. Vhodnými zložkami sú uhličitan sodný, hydrogénuhličitan sodný a ich zmesi.

Voliteľne môže zmes zahŕňať jednu alebo viaceré amfotérne povrchovo aktívne látky, výhodne betaíny, alebo iné povrchovo aktívne látky, ako sú napríklad alkyl-amino-glycináty. Betaíny sú výhodné z dôvodov ceny, nízkej toxicity a širokej dostupnosti.

Typickými betaínmi v zmesiach podľa tohto vynálezu sú amido-alkylbetaíny, zvlášť amido-propylbetaíny, ktoré výhodne majú alifatický alkylový radikál z 8 až 18 uhlíkových atómov, a ktorý má výhodne priamy reťazec. Tieto betaíny sú výhodné, pretože sa predpokladá, že zahŕňujú relatívne nízke hladiny obsahu nitrózaminových prekursorov, hoci sa môžu použiť iné betaíny, ako napríklad alkylbetaíny.

Typické hladiny obsahu amfotérnych povrchovo aktívnych látok je v rozsahu od 0,01 do 8 % hmotnostných, s hladinou obsahu 1 až 5 % hmotnostných, zvlášť okolo 2 %, ktorá je výhodná pre normálne zmesi a až štyrikrát koncentrované v takzvaných koncentrovaných produktoch. Tak ako pre neiónové povrchovo aktívne látky, bude sa v striekateľných produktoch používať nižšia hladina obsahu okolo 0,05 až 1 % hmotnostné a v koncentrátoch sa použijú vyššie hladiny obsahu, typicky okolo 4 % hmotnostné.

Výhodné zmesi podľa tohto vynálezu by mali byť bez prítomnosti aniónových povrchovo aktívnych látok, alebo tieto majú mať relatívne nízke hladiny obsahu. Je výhodné, ak menej než 33 % hmotnostných z celkovej prítomnej povrchovo aktívnej látky je aniónová povrchovo aktívna látka a výhodne ak menej než 10 % hmotnostných prítomnej povrchovo aktívnej látky je aniónová povrchovo aktívna látka.

Môžu sa tiež použiť sekvestranty iónov kovov, vrátane etyléndiamíntetraacetátov, aminopoly-fosfonátov (ako napríklad z radu DEQUEST<sup>®</sup>) a fosfáty a široký rozsah iných poly-funkčných organických kyselín a solí. Predpokladá sa, že hygienická účinnosť zmesi sa zlepšuje prítomnosťou sekvestrantu iónov kovov.

Pre kyslé zmesi je zvlášť výhodný citran, pretože táto látka pri zriedení ako pufor udržiava zmes pri pH v rozsahu 3 až 5. Môžu sa použiť aj iné pufre.

Typické hladiny obsahu citranu sú v rozsahu od 0,5 do 5 % hmotnostných, pričom sa vyššie hladiny obsahu od 5 do 10 % hmotnostných používajú v koncentrátoch a nižšie hladiny obsahu 0,1 až 1 % hmotnostné sa používajú v striekateľných produktoch. Citran sa môže nahradiť na udržanie pH v tomto rozsahu inými vhodnými pufovacími činidlami. Citran je tiež výhodný z environmentálnych dôvodov a malých reziduí, a tak sa predpokladá, že je najúčinnjšou kyselinou z hľadiska pomeru cena/hmotnosť.

Vhodné hydrotrópne látky zahŕňujú, toluénsulfonáty alkalických kovov, močovinu, xylén- a kumén-sulfonáty alkalických kovov, polyglykoly, >20EO etoxylované alkoholy a glykoly. Výhodnými spomedzi týchto hydrotrópných látok sú sulfonáty, zvlášť kumén-, xylén- a toluén-sulfonáty. Typické hladiny obsahu dodatočnej hydrotrópnej látky je v rozsahu od 0 až 5 % hmotnostných sulfonátov. Pre zriedené striekateľné produkty sa hydrotrópne látky nie vždy vyžadujú, ale môžu byť vyžadované, ak sa použijú nižšie EO alebo etoxyláty s dlhším alkylom alebo ak sa má významne zvýšiť bod zákalu. Kuménsulfonát je najvýhodnejšou hydrotrópnou látkou.

Zmesi podľa tohto vynálezu môžu tiež obsahovať okrem už zmienených zložiek, rôzne iné voliteľné zložky, ako napríklad ďalšie rozpúšťadlá, farbivá, optické zjasňovače, činidlá na suspendovanie znečistenia, deterzívne enzýmy, kompatibilné bieliace činidlá, činidlá riadiace gél, stabilizátory tuhnutia-topenia, ďalej baktericídne látky, parfumy a zakaľovadlá.

Najvýhodnejšie prípravky podľa tohto vynálezu, s vylúčením minoritných zložiek, zahŕňujú:

	percento hmotn./obj.
a) uhličitan sodný dekahydrát	1,14
hydrogénuhličitan sodný	0,08
Dobanol 91-8	5,0
Tymol	1,0
Voda do	100

	percento hmotn./obj
b) uhličitan sodný dekahydrát	1,14
hydrogénuhličitan sodný	0,08
Dobanol 91-8	5,0
Karvakrol	1,0
Voda do	100

Aby sa tento vynález mohol ďalej pochopiť, bude ilustrovaný ďalej pomocou nasledujúcich príkladov:

#### Príklady uskutočnenia vynálezu

##### Príklad 1

Povrchovo aktívne látky - etoxyláty alkoholu;

Mikrobiálne kultúry sa udržiavali pri  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  pomocou „Microbank“ [TM] skladovací systém (Pro-Lab Diagnostics, Bromborough, UK). Liekovky (25) obsahujúce 25 perličiek sa očkovali súčasne odobratím kryo-ochrany z liekoviek, očkovaním s kultúrou na požadovanú turbiditu a vrátením kryo-ochrany do liekoviek obsahujúcich perličky. Pri odstraňovaní kryo-ochrany sa postupovalo podľa návodu výrobcu.

Perlička obsahujúca mikroorganizmy (*E. coli*) sa zobrala zo zásobníka pri  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  a kultivovala sa v Nutrient Broth No. 2 (dodaný od Oxoid Unipath [TM]) pri  $37\text{ }^{\circ}\text{C}$  s konštantným premiešavaním počas 24 hodín v pretrepávacom vodnom kúpeli. Bunky sa oddelili prenesením do 50 ml centrifugačných skúmaviek, centrifugáciou v centrifúge Mistral [TM] 1000 Centrifuge počas 10 minút pri 4100 ot./min. a re-suspendovali sa v maximálne výťažnom rozpúšťadle (peptón 0,1 percenta, chlorid sodný 0,85 percenta). Predpokladá sa, že tento postup poskytuje bakteriálnu suspenziu  $10^9$  až  $10^{10}$  cfu/ml (kolónie tvoriace jednotky - cfu).

Táto suspenzia sa zriedila desaťkrát v maximálne výťažnom rozpúšťadle a vzorky sa vystavili testovaným roztokom neiónovej povrchovo aktívnej látky a

aromatických alkoholov alebo fenolov a kontrolným prípravkom, ako je uvedené v zozname v Tabuľkách 1 až 4 nižšie. Kyselinové prípravky sú ukázané v príkladoch 2a až 2b.

Všetky testy sa uskutočnili použitím mikroplatňového spôsobu pre 5 minútový kontaktný čas pri 20 °C so zriedením prípravku 1 ku 30. Prípravky sa pufrovali so zmesou uhličitanu sodného (1,14 dekahydrátu) a hydrogénuhličitanu sodného (0,08 hmotn./obj. percento) na pH10,5: pH po zriedení s destilovanou vodou je uvedené v Tabuľkách.

V týchto experimentoch boli použitými neiónovými povrchovo aktívnymi látkami Dobanol 91-8 [TM] a alkoholy a fenoly sú identifikované takto:

triviálny názov		systematický názov
BA:	benzylalkohol	fenylmetanol
PEA:	-	2-fenyletanol
THY:	Tymol	2-izopropyl-5-metylfenol
CAR:	Karvakrol	5-izopropyl-2-metylfenol
EUC:	Eugenol	2-metoxy-4-[2-propenyl]fenol

Po expozícii sa prežívajúce organizmy určili kultivovaním na Tryptón-sójovom agare počas 24/48 hodín pri 30/37 °C. Určili sa dekadické logaritmicke hodnoty zníženia prežívajúcich počtov ako priemer zo štyroch opakovaní.

Tabuľky 1 až 4 ukazujú selektívnu synergiu medzi neiónovou povrchovo aktívnou látkou a aromatickými alkoholmi alebo fenolmi. Všetky koncentrácie sú uvedené v mmol/l pre fenoly a alkoholy a % hmotnostných pre povrchovo aktívne látky. Uskutočnenia vynálezu (príklady 5 až 7, 11 až 13, 17 až 19, 22 až 23 a 26 až 27 v Tabuľke 1) sú uvedené písmom „bold“.

Výsledky, ktoré poskytujú log usmrtenia väčší ako 5 sú menej presné a zahŕňajú úplné alebo takmer úplné usmrtenie za podmienok testu. Z výsledkov uvedených v Tabuľkách 1 až 4 možno vidieť, že neiónová povrchovo aktívna látka samotná nemá v tomto teste významné antimikrobiálne vlastnosti (pozri porovnávací Príklad 1).

Ak sa zoberie samotný, potom len tymol má pozorovateľné antimikrobiálne vlastnosti a to len keď je prítomný s hladinou obsahu nad 2,23 mmol/l (t.j. pri 4,47 mmol/l: pozri Príklad 16). Avšak kombinácie fenolov a alkoholov s neiónovou povrchovo aktívnou látkou vykazujú jasnú synergiu.

Tabuľka 1

Príklad	PAL	BA	PEA	THY	CAR	EUG	priemerný Log zníženia
1	0,17						0,96
2		3,1					0,04
3		6,2					0,00
4		31,0					0,21
5	0,17	3,1					2,07
6	0,17	6,2					2,22
7	0,17	31,0					2,83
8			2,75				0,00
9			5,5				0,01
10			13,67				0,00
11	0,17		2,75				2,18
12	0,17		5,5				2,36
13	0,17		13,67				2,78
14				1,125			0,00
15				2,23			0,49
16				4,47			7,94
17	0,17			1,125			4,65
18	0,17			2,23			7,94
19	0,17			4,47			1,94
20					1,12		0,97
21					2,23		1,40
22	0,17				1,12		5,26
23	0,17				2,23		6,99
24						2,03	0,91
25						4,07	1,01
26	0,17					2,03	4,04
27	0,17					4,07	4,43

Tabuľka 2: Synergia s Tymolom (2-izopropyl-5-metylfenol)

Dobanol 91-8 (percento)	Tymol (percento)	pH	Stredný log (zníženie) E.coli	Štandardná odchýlka
5,0	0	9,4	1,0	0,3
0	0,5	10,3	0	0
5,0	0,5	10,3	4,7	0,3
0	1,0	10,2	0,5	0,3
5,0	1,0	10,3	>7,9	0

Tabuľka 2a: Synergia s Tymolom za kyslých podmienok (pH 4,00)

Dobanol 91-8 (percento)	Tymol (percento)	pH (zriedené)	Stredný log (zníženie) S. aureus
0	0	4,0	0,25
5,0	0	4,0	0,79
0	0,5	4,0	0,11
5,0	0,5	4,0	0,03
0	1,0	4,0	0,15
5,0	1,0	4,0	2,48

Tabuľka 2b: Synergia s Tymolom za kyslých podmienok (pH 5,00)

Dobanol 91-8 (percento)	Tymol (percento)	pH (zriedené)	Stredný log (zníženie) S. aureus
0	0	5,0	0,14
5,0	0	5,0	0,07
0	0,5	5,0	0,17
5,0	0,5	5,0	0,26
0	1,0	5,0	0,04
5,0	1,0	5,0	1,28

Tabuľka 3: Synergia s 2-fenyletanolom

Dobanol 91-8 (percento)	2-fenyletanol (percento)	pH	Stredný log (zníženie) E.coli	Štandardná odchýlka
5,0	0	9,4	1,0	0,3
0	1,0	10,4	0	0
5,0	1,0	10,2	2,2	0,2
0	2,0	10,3	0,0	0,0
5,0	2,0	10,3	2,4	0,4
0	5,0	10,3	0	0
5,0	5,0	10,3	2,8	0,5

Tabuľka 4: Synergia s benzylalkoholom

Dobanol 91-8 (percento)	benzylalkohol (percento)	pH	Stredný log (zníženie) E.coli	Štandardná odchýlka
5,0	0	9,4	1,0	0,3
0	1,0	10,3	0	0,1
5,0	1,0	10,2	2,1	0,1
0	2,0	10,4	0,0	0,0
5,0	2,0	10,3	2,2	0,4
0	10,0	10,4	0,2	0,4
5,0	10,0	10,2	2,8	0,5

## Príklad 2

### Aminooxidy

Všetky testy sa uskutočnili použitím mikroplatňového spôsobu pre 5 minútový kontaktný čas pri 20 °C so zriedením prípravku 1 ku 30. Prípravky sa pufrovali so zmesou uhličitanu sodného (1,14 dekahydrátu) a hydrogénuhličitanu sodného (0,08 hmotn./obj. percento) na pH 9,5 (upravené s HCl). Všetky príklady



sa vykonali pri konečnej hladine obsahu v prípravku 7 % hmotnostných aktívnej látky pred zriedením. Konečná koncentrácia Tymolu (ex Sigma) v čistom prípravku bola 1 % hmotnostné. C8 aminooxidom bol Admox 8 (TM: ex. Albemarle), C12 aminooxidom bol Admox 12 (TM: ex. Albemarle). Po expozícii sa prežívajúce organizmy určili kultivovaním na Tryptón-sójovom agare počas 24/48 hodín pri 30/37 °C. Určili sa dekadické logaritmicke hodnoty zníženia prežívajúcich počtov ako priemer zo štyroch opakovaní a sú uvedené v Tabuľke 5 nižšie.

Tabuľka 5: Aminooxidové prípravky

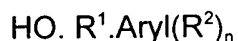
Aminooxid	S. aureus	S. aureus (+ Tymol)	E. coli	E. coli (+ Tymol)
žiaden	0,0	0,05	0,0	0,28
C8	0,4	4,3	0,3	>5,0
C8 + C12	0,4	5,0	0,2	>5,0
C12	0,7	1,8	0,6	>5,0

Z týchto výsledkov možno vidieť, že kombinácia aminooxidu a tymolu poskytuje synergické zvýšenie biocídnej aktivity oproti aminooxidu alebo tymolu samotnému, pre C8 aminooxid a C8 aminooxid v kombinácii s C12.

## PATENTOVÉ NÁROKY

1. Mikrobiocídna neabrazívna zmes s pH nad 9 alebo pri hodnote alebo pod hodnotou 5, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že zahrnuje:

a) 0,15 až 15 % hmotnostných voliteľne substituovaných aromatických alkoholov alebo fenolov, iných než fenol samotný, so všeobecným vzorcom:



kde:  $\text{R}^1$  je neprítomný alebo je to C1-C6 alkyl, alkenyl alebo alkoxy,  $\text{R}^2$  je neprítomný alebo je to jeden alebo viaceré kruhové substituenty vybrané z C1-C6 alkylu, alkenylu alebo alkoxy,  $n$  je 0 až 5, za predpokladu, že  $\text{R}^1$  nie je neprítomný, keď  $n = 0$  a ktorý má  $\log(\text{P}_{\text{oct}}) > 3$ , a

b) 0,1 až 30 % hmotnostných neiónovej povrchovo aktívnej látky vybranej z etoxylovaných alkanolov s HLB 9 až 14 a aminooxidov.

2. Mikrobiocídna neabrazívna zmes podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že etoxylovaný alkohol má dĺžku reťazca  $\text{C}_8\text{-C}_{14}$  a má 4 až 10 etoxylových skupín na molekulu.

3. Mikrobiocídna neabrazívna zmes podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že aminooxidom je mono  $\text{C}_6\text{-C}_{12}$  alkyldimetylaminooxid.

4. Mikrobiocídna neabrazívna zmes podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že obsahuje fenol, kde  $\text{R}^2$  skupina alebo skupiny sú vybrané z izopropylu, metylu, metoxyly a 2-propenylu.

5. Mikrobiocídna neabrazívna zmes podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že obsahuje fenol, kde najmenej jeden zo substituentov  $\text{R}^2$  je umiestnený v 2-polohe alebo 5-polohe fenolu.

6. Mikrobiocídna neabrazívna zmes podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a

s a t ý m, že obsahuje fenol, kde R<sup>1</sup> je neprítomný a n = 2.

7. Mikrobiocídna neabrazívna zmes podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že obsahuje fenol alebo aromatický alkohol vybraný z 5-metyl-(2-izopropylfenolu), 2-fenyletanolu, 2-metoxy-4-[2-propenyl]-fenolu, 5-izopropyl-2-metyl-fenolu, benzylalkoholu, alebo ich zmesí.

8. Mikrobiocídna neabrazívna zmes podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že pomer neiónovej povrchovo aktívnej látky ku aromatickému alkoholu alebo fenolu je v rozsahu 20:1 až 1:1.

9. Spôsob dezinfekcie povrchu, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zahrnuje krok opracovania tohto povrchu so zmesou podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 8.