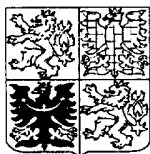


# PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

## 286 401

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1995 - 2348

(22) Přihlášeno: 02.05.1994

(30) Právo přednosti:

08.05.1993 DE 1993/4315397

02.08.1993 DE 1993/4325922

(40) Zveřejněno: 17.01.1996

(Věstník č. 1/1996)

(47) Uděleno: 03.02.2000

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 12.04.2000

(Věstník č. 4/2000)

(86) PCT číslo: PCT/EP94/01386

(87) PCT číslo zveřejnění: WO 94/26859

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>:

C 11 D 3/00

C 11 D 3/12

C 11 D 3/02

C 11 D 3/04

C 11 D 3/20

C 11 D 3/36

(73) Majitel patentu:

HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT  
AUF AKTIEN, Düsseldorf, DE;

(72) Původce vynálezu:

Härer Jürgen, Düsseldorf, DE;  
Blum Helmut, Düsseldorf, DE;  
Burg Birgit, Alpen, DE;  
Holderbaum Thomas, Monheim, DE;  
Buchmeier Willi, Mettmann, DE;  
Jeschke Peter, Neuss, DE;  
Speckmann Horst Dieter, Langenfeld, DE;  
Wiechmann Frank, Düsseldorf, DE;  
Nitsch Christian, Düsseldorf, DE;

(74) Zástupce:

Korejzová Zdeňka JUDr., Spálená 29, Praha 1,  
110 00;

(54) Název vynálezu:

**Použití anorganických redox-aktivních látek**

(57) Anotace:

Použití anorganických redox-aktivních látek ze skupiny solí kovu a/nebo komplexu kovu ze skupiny solí a/nebo komplexů manganu, titanu, zirkonu, hafnia, vanadu, kobaltu a ceru, přičemž kovy jsou v jednom z oxidačních stupňů II, III, IV, V nebo VI jako prostředků proti korozi stříbra v přípravcích na mytí nádobí.

CZ 286401 B6

## Použití anorganických redox-aktivních látek

### Oblast techniky

5

Vynález se týká použití anorganických redox-aktivních látek.

### Dosavadní stav techniky

10

Je všeobecně známou skutečností, že stříbro, jestliže se ho nepoužívá, „zajde“. Je to jen otázkou času, než se vytvoří tmavé, nahnědlé, modravé až modročervené skvrny nebo stříbro celkově změní barvu a podle obvyklého vyjadřování „je zašlé“.

15

I při strojním čištění stolního stříbra v praxi vznikají stále znovu problémy v podobě zašlých nebo barevně změněných stříbrných povrchů. Stříbro zde může reagovat na látky, obsahující síru, které jsou obsaženy v oplachovací vodě, popřípadě v ní rozptýleny, neboť při mytí nádobí v samočinných myčkách pro domácnost (HGSM) se do mycí vody zanesou zbytky jídel a tím mj. také hořčice, hrášek, vejce a jiné látky s obsahem síry, jako merkaptoaminokyseliny. Také mnohem vyšší teploty a delší doby styku se zbytky jídla, obsahujícími síru, které jsou při strojním oplachování, podporují ve srovnání s ručním oplachováním, zacházení stříbra. Intenzivním čisticím postupem v mycím stroji se kromě toho povrch stříbra úplně zbaví tuku a tím je citlivější vůči chemickým vlivům.

20

25

Při použití čisticích prostředků, obsahujících aktivní chlor, může být zašlosti stříbra působením sloučenin s obsahem síry značně zabráněno, jelikož tyto sloučeniny se oxidací sulfidických funkcí mění v sekundární reakci na sulfony nebo sírany.

30

Problém zacházení stříbra se stal však znovu aktuálním, když se střídavě se sloučeninami aktivního chloru začaly používat sloučeniny aktivního kyslíku, jako například perboritan sodný nebo peruhličitan sodný, které slouží k odstraňování bělitelných znečištění, jako například skvrn od čaje, čajové usazeniny, kávové sedliny, barviv ze zeleniny, zbytků rtěnky a podobně.

35

Tyto sloučeniny aktivního kyslíku se používají především v moderních slabě alkalických mycích prostředcích z nové generace čisticích prostředků spolu s bělicími aktivátory. Tyto moderní prostředky sestávají celkem z následujících funkčních složek: základní složka (komplexotvorná látka/dispergační činidlo), nosič alkalického kovu, bělicí systém (bělicí prostředek a bělicí aktivátor), enzymy a smáčedla (tensidy).

40

Na změněné parametry receptury nové, aktivního chloru prosté generace čisticích prostředků se sníženými hodnotami pH a aktivovaným bělením kyslíkem reagují stříbrné povrchy zásadně citlivěji. Při strojní mytí uvolňují tyto prostředky při čištění vlastní bělicí činidlo, totiž peroxid vodíku, popřípadě aktivní kyslík. Bělicí působení čisticích činidel, obsahujících aktivní kyslík, se zesiluje bělicími aktivátory, takže již při nízkých teplotách se dosáhne dobrého bělicího účinku.

45

V přítomnosti těchto bělicích aktivátorů se jako reaktivní meziprodukt vytváří kyselina peroctová. Za těchto změněných mycích podmínek se v přítomnosti stříbra vytvářejí nejen sulfidické (siričkové), nýbrž v důsledku oxidačního rozrušování přechodně vytvářených peroxidů, popřípadě aktivního kyslíku s výhodou oxidové povlaky na povrchu stříbra. Při vysokém zatížení solemi mohou mimoto vznikat povlaky, obsahující chlor. Zašlost stříbra se kromě toho zesiluje vyšší zbytkovou tvrdostí vody během čisticího pochodu.

50

Odstranění koroze stříbra, tj. vytvoření siričkových oxidových nebo chloridových povlaků na stříbrě, je tématem četných publikací. Korozi stříbra je v těchto uveřejněných čeleno především tak zvanými prostředky pro ochranu stříbra.

Z britského patentového spisu č. GB 1 131 738 jsou známy alkalické mycí prostředky pro nádoby, které jako zpomalovače koroze pro stříbro obsahují benzotriazoly. V US patentovém spise č. 3 549 539 jsou popsány silně alkalické, v myčkách nádobí použitelné prostředky, které jako oxidační prostředky mohou obsahovat mj. perboritan s organickým bělicím aktivátorem. Jako prostředek pro zabránění zašlosti jsou popsány silně alkalické, v myčkách nádobí použitelné prostředky, které jako oxidační prostředek mohou obsahovat mj. Perboritan s organickým bělicím aktivátorem. Jako prostředky k zabránění zašlosti se doporučují přídavky mj. rovněž benzotriazolu nebo také chloridu železitého. Přitom se uvádějí hodnoty pH s výhodou 7 až 11,5. V evropských patentových spisech č. 135 226 a 135 227 jsou popsány slabě alkalické, v myčkách nádobí použitelné prostředky s obsahem peroxysloučenin a aktivátorů, které mohou jako prostředek pro ochranu stříbra obsahovat mj. benzotriazoly a mastné kyseliny. Konečně je z německého patentového spisu DE 41 28 672 známo, že peroxysloučeniny, které jsou aktivovány přidáním známých organických bělicích aktivátorů, zabraňují v silně alkalických čisticích prostředcích zacházení (zašlost) stříbrných částí.

### Podstata vynálezu

Neočekávaně bylo nyní zjištěno, že anorganické redox-aktivní látky, zejména soli, popřípadě komplexní sloučeniny určitých kovů, které nebyly dosud popsány jako ochranné prostředky proti korozi stříbra, účinně zabraňují korozi stříbra v myčkách nádobí.

Podstatu vynálezu tvoří použití anorganických redox-aktivních látek ze skupiny solí kovu a/nebo komplexů kovu ze skupiny solí a/komplexů manganu, titanu, zirkonu, hafnia, vanadu, kobaltu a ceru, přičemž kovy jsou v jednom z oxidačních stupňů II, III, IV, V nebo VI jako prostředků proti korozi stříbra v přípravcích na mytí nádobí.

Výraz „koroze“ je třeba vykládat v jeho nejširším, v chemii používaném významu, zejména má zde „koroze“ znamenat každou ještě právě rozeznatelnou změnu povrchu kovu, zde stříbra, ať už jde o bodové změny barvy, nebo o velkoplošnou zašlost.

Anorganické redox-aktivní látky jsou takové anorganické látky, které jsou přístupny snadno probíhající reversibilní oxidaci a/nebo redukci. Pod tuto definici tak nespádají například oxidy, hydroxidy nebo halogenidy amonných solí nebo solí alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin.

Jako anorganické redox-aktivní látky lze například uvést látky, založené na různých stupních oxidace síry, jako  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (sirnatan sodný, thiosíran sodný),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (dithionit sodný) nebo  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (pyrosiřičitan sodný).

Zvláště výhodné jsou však soli nebo komplexní sloučeniny určitých kovů. Výhodné je použití kovu a/nebo komplexů kovu, vybraných ze skupiny solí nebo komplexů manganu, titanu, zirkonu, hafnia, vanadu, kobaltu a ceru, k zamezení koroze stříbra, přičemž kovy se nalézají v jednom z oxidačních stupňů II, III, IV, V nebo VI.

Definice pro „oxidační stupeň“ je například uvedena v „Römpf Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York, 9. vyd. 1991, str. 3168“.

Použití soli nebo komplexy kovů mají být alespoň částečně rozpustné ve vodě. Opačné ionty, vhodné pro vytvoření soli, zahrnují všechny obvyklé, jednou, dvakrát nebo trojnásobně negativně nabitě anorganické anionty, například zbytky oxidu, síranu, dusičnanu, fluoridu nebo také organické anionty, jako stearan.

Komplexy kovů ve smyslu vynálezu jsou sloučeniny, které sestávají z centrálního atomu a z jednoho nebo několika ligandů. Centrální atom je jeden ze shora uvedených kovů v jednom ze shora uvedených oxidačních stupňů. Ligandy jsou neutrální molekuly nebo anionty, které jsou vícevazné nebo jednovazné, pojem „ligand“ ve smyslu vynálezu je blíže vysvětlen například v „Röppm Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York, 9. vyd., 1990, str. 2507“.

Jestliže se v komplexu kovu nevyrovnává náboj centrálního atomu a náboj ligandu nebo ligandů na nulu, pak podle tohoto, je-li přebytek kationtového nebo aniontového náboje, dojde k tomu, že buď jeden, nebo několik ze shora uvedených aniontů nebo jeden nebo několik ze shora uvedených kationtů, například ionty sodíku, draslíku nebo amonia, náboj vyrovná. Vhodné komplexotvorné látky jsou například citronan, acetylacetonát nebo 1-hydroxyethan-1,1-difosfonát.

Zvláště výhodné soli kovu a/nebo komplexy kovu lze vybrat ze skupiny  $\text{MnSO}_4$ , citronan manganatý, stearan manganatý, acetylacetonát manganatý, 1-hydroxyethan-1,1-difosfonát manganatý,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_4$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{TiSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{TiF}_6$ ,  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ , jakož i z jejich směsí. Zvláště výhodné je  $\text{MnSO}_4$ .

U těchto solí kovu, popřípadě komplexů kovu jde celkem o běžně dodávané látky, jichž lze bez předchozího čištění použít podle vynálezu za účelem ochrany stříbra proti korozi. Tak je například vhodná směs z pětimocného a čtyřmocného vanadu ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_4$ ), známá z výroby  $\text{SO}_3$  (kontaktní způsob), jakož i titanyl-sulfát,  $\text{TiOSO}_4$ , vznikající zředěním roztoku  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ .

Anorganické redox-aktivní látky, zejména soli nebo komplexy kovu, jsou s výhodou povlečeny, tj. úplně potaženy vodotěsným, při teplotách čištění však snadno rozpustným materiálem, aby se zabránilo jejich předčasnému rozložení nebo oxidaci při uskladnění. Výhodné povlékací materiály, jež se nanášejí podle známých postupů, třeba tavným povlékacím způsobem podle Sandwika z potravinářského průmyslu, jsou parafiny, mikrovosky, vosky přírodního původu, jako karnaubský vosk, kanutilový vosk, včelí vosk, alkoholy s vysokou teplotou tání, například hexadekanol, mýdla nebo mastné kyseliny. Přitom se povlékací materiál který je při teplotě místnosti pevný, nanáší v roztaveném stavu na povlékaný materiál, například tím, že se jemnozrnný povlékaný materiál vede ve spojitém proudu mlžný, rovněž spojitě vytvářeným pásmem roztaveného povlékacího materiálu. Teplota tání musí být zvolena tak, aby se povlékací materiál při následujícím použití prostředků proti korozi stříbra snadno rozpustil nebo roztavil v myčce nádobí. Teplota tání by proto měla pro většina použití ležet ideálně v rozmezí mezi  $45\text{ }^\circ\text{C}$  a  $65\text{ }^\circ\text{C}$  a s výhodou mezi  $50\text{ }^\circ\text{C}$  až  $60\text{ }^\circ\text{C}$ .

Shora popsané anorganické redox-aktivní látky se však zvláště hodí pro zabránění koroze stříbra, v případě, že jsou obsaženy ve slabě alkalických čisticích prostředcích pro mytí nádobí v myčkách. To je o to překvapivější, že tyto prostředky proti korozi stříbra nejsou ve svém působení poškozovány přítomností bělicích prostředků na bázi kyslíku, které jsou obvykle obsaženy ve slabě alkalických čisticích prostředcích.

Dalším předmětem vynálezu jsou proto slabě alkalické prostředky pro mytí nádobí v myčkách, jejichž jednoprocenní roztoky (% hmotnostní) mají hodnotu pH 8 až 11,5, s výhodou 9 až 10,5 a obsahují 15 až 60 % hmotnostních, s výhodou 30 až 50 % hmotnostních základní složky ve vodě rozpustné, 5 až 25 % hmotnostních, s výhodou 10 až 15 % hmotnostních bělidla na bázi kyslíku, 1 až 10 % hmotnostních, s výhodou 2 až 6 % hmotnostních organického aktivátoru bělidla, obsahujícího O- nebo N-acylové skupiny s obsahem 1 až 12 atomů uhlíku, 0,1 až 5 % hmotnostních, s výhodou 0,5 až 2,5 % hmotnostních enzymu, vždy vztaheno na hmotnost celého prostředku a ochranné prostředky proti korozi stříbra, přičemž jako prostředek proti korozi stříbra je obsažena anorganická redox-aktivní látka. Zejména jsou vhodné soli kovů a/nebo komplex kovů, vybrané ze skupiny solí a/nebo komplexů manganu, titanu, zirkonu, hafnia, vanadu, kobaltu a ceru, přičemž kovy jsou v jednom z oxidačních stupňů II, III, IV, V nebo VI.

Výhodné prostředky na mytí nádobí obsahují soli kovů, popřípadě komplexy kovů, vybrané ze skupiny:  $\text{MnSO}_4$ , citronan manganatý, stearan manganatý, acetylacetonát manganatý, 1-dihydroxyethan-1,1-difosfonát manganatý,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_4$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{TiF}_6$ ,  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , jakož i jejich směsi. Zejména je výhodný  $\text{MnSO}_4$ .

Anorganické redox-aktivní látky, zejména soli kovů a/nebo komplexy kovů, jsou s výhodou v prostředcích podle vynálezu obsaženy v celkovém množství 0,05 až 6 % hmotnostních, s výhodou 0,2 až 2,5 % hmotnostních, vztaheno na celkové množství prostředku.

Anorganické aktivátory bělidel, obsahující O- nebo N-acylové skupiny s obsahem 1 až 12 atomů uhlíku, jsou látky, ve kterých nejméně jedna acylová skupina, mající 1 až 12 atomů uhlíku, s výhodou acylová skupina, je vázána na atom kyslíku nebo atom dusíku, v látce obsažený, a jejichž perhydrolyza poskytuje alkanperkyseliny s 1 až 12 atomy uhlíku, s výhodou kyselinu peroctovou.

Jako stavební, ve vodě rozpustné složky, přicházejí v zásadě v úvahu všechny složky, užívané obvykle v prostředcích myčky nádobí, například polymerní alkalické fosforečnany, které mohou být přítomny v podobě jejich alkalických neutrálních nebo kyselých sodných nebo draselných solí. Příklady tohoto jsou tetranatriumdifosfát, dinatriumdihydrogendifosfát, pentanatriumtrifosfát, tak zvaný hexamethafosforečnan sodný, jakož i příslušné draselné soli, popřípadě směsi hexamethafosforečnanu sodného, jakož i odpovídající draselné soli, popřípadě směsi sodných a draselných solí. Množství fosforečnanu leží v rozmezí až do asi 30 % hmotnostních, vztaheno na celý prostředek, s výhodou jsou však prostředky podle vynálezu prosty takových fosforečnanů. Další možné ve vodě rozpustné složky jsou například organické polymery přírodního nebo syntetického původu, především polykarboxyláty, které zejména ve tvrdé vodě působí jako pomocné složky. V úvahu přicházejí například kyseliny polyakrylové a kopolymery anhydridu kyseliny maleinové a kyseliny akrylové jakož i sodné soli těchto polymerních kyselin. Výrobky běžně dodávané jsou například Sokalan<sup>R</sup> CP 5 a PA 30, fy. BASF, Alcosperse<sup>R</sup> 175 nebo 177 fy. Alco, LMW<sup>R</sup> 45 N a SPO2 N fy. Norsohaas. K přírodním polymerům patří například oxidovaný škrob (například SRN patentový spis č. P 42 28 786.3) a polyaminokyseliny, jako kyselina polyglutamová nebo polyaspargová, například firem Cygnus, popřípadě SRCHEM.

Další možné stavení složky jsou v případě se nacházející kyseliny hydroxykarboxylové, jako například kyselina mono- nebo dihydroxyjantarová, kyselina alfa-hydroxypropionová a kyselina glukonová. Výhodné stavební složky jsou soli kyseliny citronové, zejména citronan sodný. Jako citronan sodný přicházejí v úvahu bezvodý citronan sodný, popřípadě s výhodou dihydrát citronanu sodného. Dihydrát citronanu sodného lze použít jako jemně nebo hrubě krystalický prášek. V závislosti od hodnoty pH nastává v prostředcích podle vynálezu, se mohou také vyskytnout kyseliny, odpovídající citronanu.

Jako bělicí prostředky na bázi kyslíku přicházejí především v úvahu mono- a tetrahydrát perboritanu sodného nebo peruhličitan sodný. Užití peruhličitanu sodného má své výhody, jelikož má zvláště příznivý vliv na korozní chování u skleněných předmětů. Bělicí prostředek na bázi kyslíku je proto s výhodou sůl peruhličitanu, zejména peruhličitanu sodného. Jelikož aktivní kyslík rozvíjí svůj plný účinek sám od sebe teprve při vyšších teplotách, užívá se pro jeho aktivaci v myčkách nádobí tak zvaných aktivátorů bělidla. Jako aktivátory bělidla slouží organické aktivátory, obsahující O- nebo N-acylové skupiny s 1 až 12 atomy uhlíku, například PAG (pentaacetylglukóza), DADHT (1,5-diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin) a ISA (anhydrid kyseliny isationové), s výhodou však  $\text{N,N,N',N'}$ -tetraacetylethylen diaminu (TAED). Kromě toho může být účelné také přidání malých množství známých stabilizátorů bělidel, například fosfonátů, boritanů, popřípadě metaboritanů a metakřemičitanů, jakož i solí hořečnatých, jako síranu hořečnatého.

Pro lepší oddělení zbytků jídel, obsahujících bílkoviny, tuk nebo škrob, obsahují čisticí prostředky na nádobí podle vynálezu enzymy, jako proteázy, amylázy, lipázy a celulózy, například proteázy, jako BLAP<sup>R</sup> 140 firmy Henkel, Optimase<sup>R</sup>-M-440, Optimase<sup>5</sup>-M-330, Opticlean<sup>R</sup>-M-375, Opticlean<sup>R</sup>-M-250 firmy Solvay Enzymes, Maxacal<sup>R</sup> CX 450.000, Maxapem<sup>R</sup> firmy Ibis, Savinase<sup>R</sup> 4,0 T, 6,0 T, 8,0 T firmy Novo, Experase<sup>R</sup> T firmy Ibis a amylázy jako Termamyl<sup>R</sup> 60 T, 90 T, firmy Novo, Amylase-LT<sup>R</sup>, formy Solvay Enzymes nebo Maxamy<sup>R</sup> P 5000, CXT 5000 nebo CXT 2900, firmy Ibis, lipázy, jako Lipolase<sup>R</sup> 30 T, firmy Novo, celulózy, jako Celluzym<sup>R</sup> 0,7 T, firmy Novo Nordisk. S výhodou obsahují prostředky na mytí nádobí proteázy a/nebo amylázy.

S výhodou obsahují prostředky podle vynálezu ještě nosiče alkality, obsažené v obvyklých, slabě alkalických prostředcích na mytí nádobí v myčkách, jako například křemičitany, uhličitany a/nebo hydrogenuhličitany alkalických kovů. K nosičům alkality, obvykle používaným, náleží uhličitany, hydrogenuhličitany a křemičitany alkalických kovů s molárním poměrem SiO<sub>2</sub>/M<sub>2</sub>O (M je atom alkalického kovu) 1,5 : 1 až 2,5 : 1. Křemičitany alkalických kovů mohou být přitom obsaženy v množstvích až 30 % hmotnostních, vztaženo na celý prostředek. Od použití silně alkalických methakřemičitanů jako nosičů alkálií se s výhodou upouští. Systém nosičů alkality s výhodou použitý v prostředcích podle vynálezu, je směs v podstatě uhličitanu a hydrogenuhličitanu, s výhodou uhličitanu sodného a hydrogenuhličitanu, která je obsažena v množství až do 60 % hmotnostních, s výhodou 10 až 40 % hmotnostních, vztaženo na celý prostředek. Podle toho, která hodnota pH je nakonec žádána nebo nastavena, mění se poměr použitého uhličitanu a použitého hydrogenuhličitanu, obvykle se však použije přebytku hydrogenuhličitanu sodného, takže hmotnostní poměr mezi hydrogenuhličitanem a uhličitanem obvykle činí 1 : 1 až 15 : 1.

K prostředkům podle vynálezu lze případně přidávat také ještě smáčedla, zejména slabě pěnicí neiontová smáčedla, která slouží k lepšímu uvolnění mastných zbytků jídla a slouží jako smáčedla, jako granulační činidla nebo jako dispergační činidla pro lepší, homogenní rozložení uvedených ochranných prostředků proti korozi stříbra v mycí lázni a povrchu stříbra. Jejich množství činí pak až 5 % hmotnostních, s výhodou až do 2 % hmotnostních. Obvykle se používá extrémně málo pěnivých sloučenin. K nim náleží s výhodou alkylpolyethylenglykol–polypropylenglykolether s obsahem 12 až 18 atomů uhlíku, vždy až do 8 molů jednotek ethylenoxidu a propylenoxidu v molekule. Lze však také použít jiných neiontových smáčedel, známých jako nepěnicí, jako například alkylpolyethylenglykol–polybutylenglykolether o 12 až 18 atomech uhlíku, vždy až do 8 molů jednotek ethylenoxidu a butylenoxidu v molekule, dále směsné ethery alkylpolyalkylenglykolu s uzavřenou koncovou skupinou, jakož i sice pěnicí, avšak ekologicky aktivní alkylpolyglukosidy s 8 až 14 atomy uhlíku a polymeračním stupněm přibližně 1 až 4 (například APR<sup>R</sup> 225 a APG<sup>6</sup> 600, firmy Henkel) a/nebo alkylpolyethylenglykoly s obsahem 12 až 14 atomů uhlíku a se 3 až 8 jednotkami ethylenoxidu v molekule. Mělo by být použito bělené jakosti, neboť jinak vznikne hnědý granulát. Rovněž vhodná jsou smáčedla ze skupiny glukamidů, jako například alkyl–N–methylglukamidy (alkyl je mastný alkohol s délkou uhlíkového řetězce 6 až 14 atomů uhlíku). Je částečně výhodné užívat popsaných smáčedel jako směsí, například kombinace alkylpolyglukosidu s ethoxyláty mastných alkoholů nebo glukamidů s alkylpolyglukosidy, atd.

Pokud čisticí prostředky pění při použití příliš silně, lze k nim přidat ještě až 6 % hmotnostních, s výhodou asi 0,5 až 4 % hmotnostní sloučeniny, potlačující pěnění, s výhodou ze skupiny silikonových olejů, směsí silikonového oleje a hydrofobní kyseliny křemičité, parafinové oleje/beta–alkoholy a dále lze užít parafiny, hydrofobní kyseliny křemičité, amidy kyselin bistearové a ostatní další známá dostupná odpěňovací činidla. Další možné přísady jsou například parfémovací oleje.

Prostředky na mytí nádobí podle vynálezu jsou s výhodou v podobě práškových, granulovaných nebo tabletových přípravků, které mohou být vyrobeny obvyklým způsobem, například mísením, granulováním, stlačením válcováním a/nebo sušením a rozprašováním.

- 5 Pro výrobu čisticích prostředků podle vynálezu ve formě tablet se postupuje s výhodou tak, že se všechny složky navzájem smíchají v míchacím zařízení a směs se pomocí tabletovacích lisů, například výstředníkových lisů nebo lisů s obvodovým rotorem, slisuje lisovacími tlaky v rozmezí  $200 \cdot 10^5$  Pa až  $1500 \cdot 10^5$  Pa. Tak se bez potíží získají pevné a přesto při podmínkách použití dostatečně rychle rozpustné tablety s pevností v ohybu obvykle přes 150 N. S výhodou má takto vyrobená tableta hmotnost od 15 g do 40 g, zejména pak 20 g až 30 g při průměru 10 35 mm až 40 mm.

- 15 Výroba prostředků pro mytí nádobí v myčkách v podobě neprášicích, při skladování stabilně sypkých prášků a/nebo granulátů s vysokými sypnými hustotami v rozmezí 750 až 1000 g/l se vyznačuje tím, že se v prvním dílčím stupni postupu základní složky smíchají s alespoň částí tekutých složek směsi za zvýšení sypné hustoty této předběžné směsi a pak se, případně po sušicím mezistupni, s předběžnou, takto získanou směsí spojí další složky prostředku na mytí nádobí v myčkách včetně anorganických, redox-aktivních látek.

- 20 Jelikož případný obsah uhličitane alkalického kovu silně ovlivňuje alkalitu výrobku, musí být sušící mezistupeň prováděn tak, aby rozpad hydrogenuhličitanu sodného na uhličitane sodný byl co nejmenší (nebo alespoň pokud možno konstantní). Na podíl uhličitane sodného, vznikající navíc sušením, by totiž musel být vzat zřetel při tvorbě receptury granulátu. Nízké teploty sušení přitom působí nejen proti rozkladu hydrogenuhličitanu sodného, nýbrž zvyšují také rozpustnost 25 granulovaného čisticího prostředku při jeho použití. Výhodný je proto při sušení teplota přiváděného vzduchu, která jednak pro zabránění rozpadu hydrogenuhličitanu sodného by měla být co nejmenší a která na druhé straně musí být tak vysoká, aby se získal výrobek s dobrými skladovacími vlastnostmi. Při sušení je nejvýhodnější teplota přiváděného vzduchu přibližně 80 °C. Granulát samotný by neměl být zahříván na teploty nad přibližně 60 °C. V prvním dílčím 30 stupni směšovacího postupu je na základní složku zpravidla ve směsi s nejméně jednou další složkou prostředku na mytí nádobí nanášena postřikem kapalná složka. V úvahu zde přichází například předběžný stupeň, ve kterém je základní složka ve směsi s perboritanem postřikována neiontovými smáčedly a/nebo roztokem vonných látek a s nimi je důkladně promíchávána. Potom se přidávají zbývající složky a celá směs se propracuje a homogenizuje v míchacím zařízení. 35 Spolupoužití přídavných množství kapaliny, zejména také přívod přídavné vody, není zpravidla zapotřebí. Výsledná směs látek je pak v podobě neprášicího, sypkého prášku se žádanou vysokou sypnou hustotou v rozmezí 750 až 1000 g/l.

- 40 Předběžné granuláty se pak s ještě chybějícími složkami mycího prostředku na nádobí, mezi nimiž jsou anorganické redox-aktivní látky, smíchají na hotový výrobek. Doba míchání ve všech zde uvedených případech, a to jak v předstupu zhušťovacího míchání pod vlivem kapalných složek, tak i v následujícím konečném promíchávání s dalšími složkami, leží v rozsahu několika málo minut, například v rozmezí 1 až 5 minut.

- 45 Podle zvláštního provedení vynálezu může být při výrobě jemných zrn granulátu účelné, nanesením jemných částic na povrch vytvořených zrn granulátu dosáhnout pronikavé stabilizace a egalizace. K tomu jsou vhodné zejména malé podíly práškového vodního sklad typu práškového uhličitane alkalického kovu.

- 50 Uvedených prostředků lze použít jak v myčkách nádobí pro domácnosti, tak i v provozních myčkách. Přidávání se provádí ručně nebo vhodnými dávkovacími zařízeními. Koncentrace použité v mycí lázni činí přibližně 2 až 8 g/l, s výhodou 2 až 5 g/l.

Program mytí nádobí se obvykle doplní a ukončí několikerým po čisticím pochodu následujícím opláchnutím čistou vodou a nakonec opláchnutím v obvyklém oplachovacím přípravku. Po usušení se získá nejen úplně čisté a v hygienickém ohledu bezvadné nádobí, avšak především se získají také jasně lesklé součásti stříbrných příborů.

5

#### Příklady provedení vynálezu

10 Stříbrné lžice (typ WMF, hotelový příbor, Form Berlin) byly vyčištěny čističem stříbra, benzinem zbaveny tuku a usušeny. Vždy tři lžice byly vloženy do přiborníkového koše myčky nádobí pro domácnost (HGSM) typu Bosh S712. Nyní byl spuštěn čisticí program (65 °C, 16° dH), v průběhu čisticího programu bylo přidáno 50 g nečistoty (1), jakož i 30 g čisticího prostředku, a to přímo do myčky. Po ukončení oplachování a sušení byly myčky (HGSM) po 15 Po 10. mycím postupu byly lžice vyjmuty a ohodnoceny. Za tím účelem byly barvy zašlosti ohodnoceny v rozsahu od 0 do 4:

20 (0 = žádná zašlost, 1 = zcela slabé zbarvení do žluta, 2 = silnější zbarvení do žluta, 3 = celoplošné zbarvení do zlata až hněda, 4 = fialové až černé zbarvení lžic, hodnoty jsou uvedeny v horní levé části tabulky 1.)

#### 1) Složení nečistoty:

25	Kečup	25 g
	hořčice (zvláště ostrá)	25 g
	šťávy z pečeně	25 g
	bramborový škrob	5 g
	kyselina benzoová	1 g
	vaječný žloutek	3 kusy
30	mléko	1/2 l
	margarin	92 g
	voda z vodovodu	608 ml

35 Zároveň bylo posouzeno odstranění znečištění čajem na porcelánovém nádobí. Zde leželo označení mezi 0 a 10, kde 0 = žádné odstranění čaje a 10 = úplné odstranění čaje, hodnoty v dolní pravé části tabulky 1.

#### Zašpinění čajem

40 V kotli na úpravu vody bylo krátce až do varu zahřáto 16 litrů studené vody z vodovodu (16° d). 96 g tmavého čaje v nylonové síťce se nechá 5 minut stát při uzavřeném víku a čaj se převede do ponorného přístroje s topným tělesem a míchadlem.

45 60 šáleků čaje se 25x ponoří v jednominutovém taktu při 70 °C do čajového vývaru. Potom se šálky sejmou a otvorem dolů položí na plech k uschnutí.

#### Složení čisticího prostředku

50 Nejdříve byl vyroben základní výrobek s nízkým obsahem alkalických kovů, jehož 1% roztok (podle hmotnosti) měl v destilované vodě hodnotu pH 9,5:

56,0 % dihydrátu citronanu sodného  
35,1 % hydrogenuhličitanu sodného  
6,1 % uhličitanu sodného, bezvodý



1,8 % směs neiontových smáčedel APG 225 (alkyloligoglukosidu s 8 až 10 atomy uhlíku) a Dehydrolu<sup>R</sup> LS2 (2EO-ethoxylátu mastného alkoholu s 12 až 14 atomy uhlíku) v poměru 1:1.

5 Údaje jsou provedeny v % hmotnostních.

S tímto základním výrobkem byly provedeny různé testy, variace složení jsou předepsané následující recepturou. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

- 10 81 - 86 % hmotnostních základní výrobek  
12 % hmotnostních peruhličitan sodný  
0 - 10 % hmotnostních TAED  
0 - 2 % hmotnostní parafinem povlečený monohydrát síranu manganatého  
1 % hmotnostní proteáza
- 15 1 % hmotnostní amyláza

Tabulka 1

Čištění od čaje/ochrana stříbra proti korozi

redox-aktivní látka	značí: zašlost stříbra/čaj					
MnSO <sub>4</sub>						
2,0 %	0 / 3,9	0 / 3,2	0 / -	0 / 3,5	0 / -	0 / 3,3
1,0 %	0 / 5,0	0 / 4,0	0 / 6,6	0 / 7,8	0 / -	0 / 4,8
0,5 %	0 / 7,3	0 / 7,8	0 / 8,0	0 / 8,5	0 / 8,5	0 / 9,8
0,4 %	0 / -	0 / 8,2	0 / -	0 / 8,5	0 / 9,5	0 / 9,3
0,3 %	0 / 6,1	1 / 9,7	0 / 9,2	0 / 8,7	0 / 9,0	1 / 8,7
0,2 %	- / -	1 / 9,0	1 / 9,7	1 / 8,5	1 / 8,8	2 / 9,3
0,0 %	0 / 2,2	2 / 5,2	3 / 7,0	3 / 7,8	4 / 8,2	4 / 9,0
	0,0 %	1,0 %	1,5 %	2,0 %	2,5 %	3,0 %

5

Stroj: Bosch S712  
 dávka: 30 g  
 program: 65 °C  
 tvrdost vody: 16° dH

čaj: 1 = žádné vyčištění  
 10 = optimální vyčištění  
 stříbro: 0 = žádná zašlost  
 4 = silná zašlost.

10

Dále byly vyrobeny prostředky na mytí nádobí v myčkách, mající složení uvedené v tabulce 2. Jako ochranné prostředky proti korozi stříbra byly použity sloučeniny A - E:

15

A: V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
 B: TiOSO<sub>4</sub>  
 C: CoSO<sub>4</sub>  
 D: CE(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
 E: Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 5H<sub>2</sub>O

Tabulka 2: (všechny údaje v % hmotn.)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
soda (uhličitan sodný)	–	27	8	–	26	8	–	26	8	–
hydrogenuhličitan sodný	–	–	31	–	–	30	–	–	30	–
dvojkřemičitan sodný	35	20	–	35	20	–	35	20	–	34
dihydrát citrátu sodného	40	25,5	44	40	25,5	44	39	25,5	43	39
Polykarboxylát (Sokalan CP5 fy. BASF)	10	10	–	10	10	–	10	10	–	10
peruhličitan sodný	–	10	10	–	10	10	–	10	10	–
monohydrát perboritanu sodného	7	–	–	7	–	–	7	–	–	7
TAED	2	3	2	2	3	2	2	3	2	2
ethoxylát mastného alkoholu o 12 až 14 atomech uhlíku (2EO) (Dehydol LS2 fy. Henkel)	1	0,75	1	1	0,75	1	1	0,75	1	1
alkyloligoglukosid o 8 až 10 atomech uhlíku (APG 225 fy. Henkel)	1	0,75	1	1	0,75	1	1	0,75	1	1
proteáza	1,5	1	1	1,5	1	1	1,5	1	1	1,5
amyláza	1,5	1	1	1,5	1	1	1,5	1	1	1,5
přípravek proti korozi stříbra A - E	(A) 1	(B) 1	(C) 1	(D) 1	(E) 2	(A) 2	(B) 2	(C) 2	(D) 3	(E) 3
hodnota pH 1% vodného roztoku	10,5	11	9,5	10,5	11	9,5	10,5	11	9,5	10,5

Tabulka 2 - pokračování

5

	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
soda (uhličitan sodný)	26	8	–	25,5	8	–	26	7	–	26
hydrogenuhličitan sodný	–	30	–	–	29	–	–	29	–	–
Na–disilikát	19,5	–	34	19	–	34	18,5	–	34	18,5
dihydrát citrátu sodného	25	43	38	25	43	38	24	43	38	24
Polykarboxylát (Sokalan CP5 fy. BASF)	10	–	10	10	–	10	10	–	9	10
peruhličitan sodný	10	10	–	10	10	–	10	10	–	10
monohydrát perboritanu sodného	–	–	7	–	–	7	–	–	7	–
TAED	3	2	2	3	2	2	3	2	2	3
ethoxylát mastného alkoholu (Dehydol LS2 fy. Henkel)	0,75	1	1	0,75	1	1	0,75	1	1	0,75
Alkyloligoglukosid (APG 225 fy. Henkel)	0,75	1	1	0,75	1	1	0,75	1	1	0,75
Proteáza	1	1	1,5	1	1	1,5	1	1	1,5	1
Amyláza	1	1	1,5	1	1	1,5	1	1	1,5	1
prostředek proti korozi stříbra A - E	(A) 3	(B) 3	(C) 4	(D) 4	(E) 4	(A) 4	(B) 5	(C) 5	(D) 5	(E) 5
hodnota pH 1% vodného roztoku	11	9,5	10,5	11	9,5	10,5	11	9,5	10,5	11

Stříbrné lžičky byly vždy ohodnoceny 0 až 1, tj. „žádné nebo velmi slabá zašlost“. Nadto projevíly sestavy 1 až 20 vynikající čistící účinek proti bělitelným zašpiněním, jako například čaji.

- 5 Identická složení, avšak bez prostředků A až D proti korozi stříbra, působily sice rovněž velmi dobře proti bělitelným zašpiněním, avšak na stříbrných lžičkách vyvolaly žlutá až fialová zbarvení (hodnocení 2 až 4).

#### Elektronická měření

10

#### Příprava vzorků:

Pro zkoumání bylo jako zkušebního materiálu místo stříbrného přístroje použito stříbrného drátu (d = 2 mm, 99,99%). Od tohoto stříbrného drátu byly odřezány úseky o délce přibližně 10 cm a část vzorku, ponořená do měřicího roztoku byla obroušena brusným papírem z SiC (zrnění 15 600). Potom byly vzorky dobře opláchnuty dvakrát destilovanou vodou a případně ulpívající zbytky po broušení setřeny látkou, netvořící opletky. Tento postup byl případně několikrát opakován, až do opticky bezvadného dojmu. Po obroušení byly vzorky ihned použity pro měření, aby se zabránilo reakci kovového stříbra se vzduchem laboratoře. Účinný, do roztoku ponořený 20 povrch vzorku činil 0,70 cm<sup>2</sup>.

#### Elektrolyty a elektrody:

Pokusy byly prováděny v Duravově skleněné baňce. Jako měřicí elektrody sloužily uvedené 25 stříbrné dráty (A = 0,70 cm<sup>2</sup>). Protielektroda sestávala ze zlatého plechu (99,99%) s plochou 1 cm<sup>2</sup>. Jako srovnávací elektroda byla na základě alkalických elektrolytických roztoků zvolena elektroda z NaOH v Hg/HgO/0,1 m, která byla s elektrolytem spojena přes kapiláru Haber-Lugginovu. Měření byla prováděna s 5 g/l čistícího prostředku ve vodě z vodovodu o 16° d a se zatížením solí v množství přibližně 600 mg (sušina).

30

Při přípravě roztoků čistícího prostředku byl nejdříve rozpuštěn slabě alkalický základní výrobek (viz shora) a roztok zahřát na 65 °C. Těsně před měřením byl přidán bělicí prostředek a aktivátor bělicího prostředku a/nebo ochranný prostředek proti korozi stříbra. Potom bylo prováděno elektrochemické měření. Při elektrochemických pokusech byly roztoky elektrolytu zahřívány na 35 65 °C a proplachovány vzduchem.

#### Aparatura a snímání měřených křivek:

Pro snímání křivek závislosti proudu na napětí byl potenciál elektrod počítaje od -0,62 V, 40 vztaženo na standardní vodíkovou elektrodu (SHE), zvyšován konstantní rychlostí. Po zvýšení celkem o 1,1 V byl potenciál stejnou rychlostí snižován. K tomu sloužil standardní potenciostat, sestávající z vazebního zesilovače, radikálového zesilovače, sčítačky a měniče impedance, jakož i funkčního generátoru (Prodis 16, fy Intelligent Controle CLZ GmbH).

#### Výsledky:

Charakterizace korozního chování byla prováděna na základě křivek závislosti proudu na napětí. Podstatné informace pocházejí přitom z průchodu křivek závislosti proudu na napětí nulou (klidový potenciál, který se sám od sebe nastaví i bez vnějšího ovlivnění potenciálu) a ze stoupání křivky na průchodu nulou (reciproční polarizační odpor) E. Heitz, R. Henkhaus, 50 A. Rahmel, „Korrosionskunde im Experiment“ Verlag Chemie (1983), str. 31, H. Kaesche, „Die Korrosion der Metalle“, 2. vyd., Springer Verlag (1979), str. 117 ff. Přitom se přísadou prostředku pro ochranu nulou k nižším hodnotám a stoupání se zmenšuje. Koroze stříbra se

přísadu ochranného prostředku proti korozi stříbra tedy značně snižuje tak, že to je také elektrochemicky měřitelné.

složení čisticí prostředek % hmotnostní	poloha průchodu nulou E(mV) (SHE)	stoupání v průchodu nulou di/dE (mA/V)
základní výrobek (87 %) + 12 % peruhličitanu + 1 % TAED	435	25
základní výrobek (87 %) + 12 % peruhličitanu + 1 % prostředek proti korozi stříbra <sup>x</sup>	360	0,3
základní výrobek (86,5 %) + 12 % peruhličitan + 1 % TAED + 0,5 % prostředek proti korozi stříbra <sup>x</sup>	405	7
základní výrobek (86 %) + 12 % peruhličitan + 1 % TAED + 1 % prostředek proti korozi stříbra <sup>x</sup>	375	0,6

5 <sup>x</sup> Prostředek proti korozi stříbra: monohydrát síranu manganatého.

10

## PATENTOVÉ NÁROKY

1. Použití anorganických redox-aktivních látek ze skupiny solí kovu a/nebo komplexů kovů ze skupiny solí a/nebo komplexů manganu, titanu, zirkonu, hafnia, vanadu, kobaltu a ceru, přičemž  
15 kovy jsou v jednom z oxidačních stupňů II, III, IV, V nebo VI jako prostředků proti korozi stříbra v přípravcích na mytí nádobí.

2. Použití podle nároku 1, při němž se soli kovu a/nebo komplexy kovu volí ze skupiny síran manganatý, citronan manganatý, stearan manganatý, acetylacetonát manganatý, 1-hydro-  
20 xyethan-1,1-difosfonát manganatý, oxid vanadičný, oxid vanadičitý, dimer oxidu vanadičitého, síran titanylu, fluorotitaničitan draselný, fluorozirkoničitan draselný, síran kobaltnatý, dusičnan kobaltnatý a dusičnan ceritý.

3. Použití podle nároku 2, při němž se jako sůl kovu užije síran manganatý.  
25

4. Nízkoalkalický prostředek k mytí nádobí v myčkách, jehož 1% roztoky, % hmotnostní, mají hodnotu pH 8 až 11,5 s výhodou 9 až 10,5, obsahující 15 až 60 % hmotnostních, s výhodou 30 až 50 % hmotnostních základní, ve vodě rozpustné složky, 5 až 25 % hmotnostních, s výhodou 10 až 15 % hmotnostních, bělicího činidla na bázi kyslíku, 1 až 10 % hmotnostních, s výhodou 2 až  
30 6 % hmotnostních organického aktivátoru bělicího činidla, obsahujícího O- nebo N-acylové skupiny o 1 až 12 atomech uhlíku, 0,1 až 5 % hmotnostních, s výhodou 0,5 až 2,5 % hmotnostních enzymu, vztaženo vždy na všechny prostředek, a prostředek proti korozi stříbra, **vyznačující se tím**, že jako prostředek proti korozi stříbra obsahuje anorganické redox-aktivní látky ze skupiny solí a/nebo komplexů kovů, které jsou alespoň částečně rozpustné

ve vodě a jsou vybrány ze skupiny solí a/nebo komplexů manganu, titanu, zirkonu, hafnia, vanadu, kobaltu a ceru, a tyto kovy jsou v jednom z oxidačních stupňů II, III, IV, V nebo VI.

- 5 **5.** Prostředek podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že se soli kovu a/nebo komplexy kovu volí ze skupiny síran manganatý, citronan manganatý, stearan manganatý, acetylacetonát manganatý, 1-hydroxyethan-1,1-difosfonát manganatý, oxid vanadičný, oxid vanadičitý, dimer oxidu vanadičitého, síran titanylu, fluorotitaničitan draselný, fluorozirkoničitan draselný, síran kobaltnatý, dusičnan kobaltnatý a dusičnan ceritý.
- 10 **6.** Prostředek podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že sůl kovu je síran manganatý.
- 7.** Prostředek podle nároků 4 až 6, **vyznačující se tím**, že obsahuje anorganické, redox-aktivní látky v množství 0,05 až 6 % hmotnostních, s výhodou 0,2 až 2,5 % hmotnostních, vztaženo na celý prostředek.
- 15 **8.** Prostředek podle nároků 4 až 7, **vyznačující se tím**, že základní, ve vodě rozpustnou složku je sůl kyseliny citronové, s výhodou citronan sodný.
- 9.** Prostředek podle nároků 4 až 8, **vyznačující se tím**, že bělicí činidlo na bázi kyslíku je peruhličitanová sůl, s výhodou peruhličitan sodný.
- 20 **10.** Prostředek podle nároků 4 až 9, **vyznačující se tím**, že organický aktivátor bělicího činidla, obsahuje O- nebo N-acylové skupiny o 1 až 12 atomech uhlíku je N,N,N',N'-tetraacetyلهنديamin (TAED).
- 25 **11.** Prostředek podle nároků 4 až 10, **vyznačující se tím**, že enzym je tvořen amylázou a/nebo proteázou.
- 12.** Prostředek podle nároků 4 až 11, **vyznačující se tím**, že ještě obsahuje až 60 % hmotnostních, s výhodou 10 až 40 % hmotnostních, vztaženo na všechny prostředek, nosného systému alkality, který sestává z uhličitanu nebo hydrogenuhličitanu, s výhodou uhličitanu sodného a hydrogenuhličitanu sodného.
- 30 **13.** Prostředek podle nároků 4 až 12, **vyznačující se tím**, že obsahuje ještě až do 5 % hmotnostních, s výhodou až do 2 % hmotnostních, vztaženo na celý prostředek, smáčedel, s výhodou málo pěnicích neiontových smáčedel.
- 35 **14.** Prostředek podle nároků 4 až 13, **vyznačující se tím**, že je v podobě prášku nebo granulátu a má sypanou hustotu 750 g/l až 1000 g/l.
- 40

45

---

Konec dokumentu

---