

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В
СООТВЕТСТВИИ С ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) Всемирная Организация
Интеллектуальной Собственности
Международное бюро



(43) Дата международной публикации
16 сентября 2021 (16.09.2021)

WIPO | РСТ



(10) Номер международной публикации
WO 2021/183004 A1

(51) Международная патентная классификация:

C11D 1/83 (2006.01) C11D 3/37 (2006.01)
C11D 3/08 (2006.01) C11D 3/39 (2006.01)
C11D 3/10 (2006.01) C11D 3/386 (2006.01)
C11D 3/30 (2006.01)

(21) Номер международной заявки: PCT/RU2021/050004

(22) Дата международной подачи:

12 января 2021 (12.01.2021)

(25) Язык подачи:

Русский

(26) Язык публикации:

Русский

(30) Данные о приоритете:

2020110374 12 марта 2020 (12.03.2020) RU

(71) Заявитель: **ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "СИНЕРГЕТИК"** (OBSHCHESTVO S OGRANICHENNOY OTVETSTVENNOSTYU SYNERGETIC) [RU/RU]; наб. Нижне-Волжская, 6, 1, офис 306 Нижний Новгород, 603001, Nizhny Novgorod (RU).

(72) Изобретатель: **КОНОВАЛОВ, Алексей** (KONOVALOV, Aleksey); наб. Нижне-Волжская, 6, 1, офис 306 Г.Нижний Новгород, 603001, Nizhny Novgorod (RU).

(81) Указанные государства (если не указано иначе, для каждого вида национальной охраны): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,

SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Указанные государства (если не указано иначе, для каждого вида региональной охраны): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), евразийский (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), европейский патент (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Декларации в соответствии с правилом 4.17:

- касающаяся установления личности изобретателя (правило 4.17 (i))
- касающаяся права испрашивать приоритет предшествующей заявки (правило 4.17 (iii))
- об авторстве изобретения (правило 4.17 (iv))

Опубликована:

- с отчётом о международном поиске (статья 21.3)
- до истечения срока для изменения формулы изобретения и с повторной публикацией в случае получения изменений (правило 48.2(h))

(54) Title: ENVIRONMENTALLY FRIENDLY DETERGENT FOR WASHING FABRICS

(54) Название изобретения: ЭКОЛОГИЧНОЕ МОЮЩЕЕ СРЕДСТВО ДЛЯ СТИРКИ ТКАНЕЙ

(57) Abstract: The invention is directed to improving the effectiveness of a detergent for washing fabrics at a low temperature. The stated problem is solved by including the following components: 8.0-15.0 of sodium salts of alpha-sulfonated methyl esters of fatty carboxylic acids C12-C18 with an even number of carbon atoms and obtained from natural vegetable oils; 3.0-10.0 of sodium or potassium salts of sulfonated fatty alcohols C8-C18 with an even number of carbon atoms and obtained from natural vegetable oils; 3.0-5.0 of sodium or potassium salts of saturated or unsaturated fatty carboxylic acids C8-C24 with an even number of carbon atoms and obtained from natural vegetable oils (soaps); ethoxylated fatty alcohols of the general formula R-(OCH₂CH₂)_x-OH, where ROH is fatty alcohols C10-C18 with an even number of carbon atoms and obtained from natural vegetable oils.

(57) Реферат: Изобретение направлено на повышение эффективности моющего средства для стирки тканей при низкой температуре. Указанная задача достигается включением следующих компонентов натриевые соли альфа-сульфированных метиловых эфиров жирных карбоновых кислот C 12-C 18 с чётным числом атомов углерода, полученных из натуральных растительных масел 8,0-15,0; натриевые или калиевые соли сульфированных жирных спиртов C8-C18 с чётным числом атомов углерода, полученных из натуральных растительных масел 3,0-10,0; натриевые или калиевые соли насыщенных или ненасыщенных жирных карбоновых кислот C8-C24 с чётным числом атомов углерода, полученных из натуральных растительных масел (мыла) 3, 0-5,0; этоксилированные жирные спирты общей формулы R-(OCH₂CH₂)_x-OH, где ROH - жирные спирты C 10-C 18 с чётным числом атомов углерода, полученные из натуральных растительных масел.

WO 2021/183004 A1

Экологичное моющее средство для стирки тканей

Изобретение относится к составам порошкообразных экологичных моющих средств, предназначенных для ручной и машинной стирки, а также для замачивания всех видов тканей, кроме шерстяных и шёлковых, и других бытовых нужд.

В настоящее время тенденции в исследованиях и разработках новых рецептур экологичных моющих средств заключаются в создании составов, сочетающих высокую моющую способность по отношению к загрязнениям различной природы с отбеливающей способностью при низких температурах стирки. Основная ключевая потребность заключается в благоприятном воздействии моющего средства на ткань, заключающаяся в отсутствии инкрустации и сохранении яркости окрашенных тканей. При анализе уровня техники известны составы средств, которые в той или иной мере отвечают этим требованиям.

Известно универсальное сухое моющее очищающее средство (патент RU 2514047, МПК C11D 3/382, опубл. 27.04.2014 , бюлл № 12), в виде порошка, содержащее перемолотые части сапонинсодержащих растений, выделяющих поверхностно-активные вещества непосредственно в момент применения, а именно части мыльного корня или мыльного дерева в количестве 5-99,9 мас.%. В качестве вспомогательных компонентов природного происхождения, выполняющих стабилизирующую и противослёживающую функции, средство содержит цеолит, горчичный порошок, соль, гуар или кварц в количестве 0,1-95 мас.%.

Недостатком данного указанного моющего средства является недостаточная эффективность, заключающаяся в низкой моющей способности, повышенном пенообразовании и недостаточной мягкости изделий после стирки.

Известна также органическая чистящая композиция для стирки (патент US9447366, МПК C11D 9/10 от 20.09.2016,), содержащая от около 0,1% до около 95% мыльной ягоды; от около 0,1% до примерно 35% ПАВ; от примерно 0,01% до

примерно 95% одного или нескольких компонентов: карбоната натрия, бикарбоната натрия, гидроксида натрия, гидроксида калия; от примерно 0,1% до 95% омыленных масел; от примерно 0,1% до примерно 45% спирта; от примерно 0,01% до примерно 10% консерванта(ов); между от около 0,01% до около 10% хлорида кальция; от около 0,1% до около 35% загустителя(ей) и от около 0,01% до 10% ароматизатора(ов).

Однако, указанное моющее средство обладает недостаточной эффективностью по удалению пятен и отбеливанию, так как не содержит химических отбеливателей, ферментов и комплексообразователей и при регулярном его использовании на тканях будут накапливаться загрязнения, в том числе минеральные соли, а сама ткань будет становиться грубой на ощупь и терять яркость цвета.

Наиболее близким техническим решением является композиция натуральных стиральных порошков (патент US 7638474 от 29.12.2009, МПК C11D 17/00), содержащая: более 60% источника перекиси водорода, выбранного из группы, состоящей из перкарбоната натрия, пербората натрия и их смесей; менее 30% карбоната натрия; 0,1-10% поверхностно-активного вещества сульфата жирного спирта, агломерированного с силикатом и вторым карбонатом натрия.

Основным недостатком данной композиции является сравнительно низкая эффективность, а именно невысокая моющая способность по отношению к загрязнениям при пониженных температурах, наличие инкрустаций и недостаточная мягкость выстиранных тканей. Это происходит вследствие того, что указанная композиция содержит значительное количество перекисных отбеливателей, эффективных без активаторов только при высоких температурах стирки, отсутствуют ферменты, комплексообразователи и композиции поверхностно-активных веществ (далее ПАВ) с высокой моющей способностью по отношению к различным типам загрязнений.

Задача изобретения заключается в повышении эффективности моющего средства для стирки тканей, улучшении моющей и отбеливающей способности при низкой температуре стирки, предотвращении инкрустации выстиранной ткани, и

разработке состава, содержащего только биоразлагаемые и экологически чистые компоненты.

Технический результат заявляемого решения достигается за счет создания уникальной комбинации биоразлагаемых ПАВ, изготовленных из натурального растительного сырья, энзимов, компонентов, умягчающих воду, и других активных добавок, которая показывает исключительно высокую эффективность по сравнению с известными экологичными средствами и является порошкообразной.

Поставленная задача решается тем, что заявленное экологичное моющее средство содержит следующие компоненты, мас. %:

натриевые соли альфа-сульфированных метиловых эфиров жирных карбоновых кислот $C_{12}-C_{18}$ с чётным числом атомов углерода в углеродной цепи, полученных из натуральных растительных масел	8,0-15,0
натриевые или калиевые соли сульфированных жирных спиртов C_8-C_{18} с чётным числом атомов углерода в углеродной цепи, полученных из натуральных растительных масел	3,0-10,0
натриевые или калиевые соли насыщенных или ненасыщенных жирных карбоновых кислот C_8-C_{24} с чётным числом атомов углерода в углеродной цепи, полученных из натуральных растительных масел (мыла)	3,0-5,0
этоксигированные жирные спирты общей формулы $R-(OCH_2CH_2)_x-OH$, где ROH – жирные спирты $C_{10}-C_{18}$ с чётным числом атомов углерода в углеродной цепи, полученные из натуральных растительных масел и x – количество молей окиси этилена от 0,5 до 9	4,0-9,0
Цеолит	15,0-30,0
карбонат натрия	4,0-10,0
силикат натрия	2,0-10,0
перкарбонат натрия	10,0-30,0
Тетраацетилэтилендиамин	1,0-10,0
смесь энзимов (протеаза/липаза/амилаза/маннаназа)	0,05-5,0
Поливинилпирролидон	0,1-2,0

Карбоксиметилинулин	1,5-3,5
комплексон аминополикарбоксилатный	1,0-7,0
Пеногаситель	0,2-2,0

Таким образом, совокупность входящих в состав средства компонентов, взятых в указанных выше количественных пределах, обеспечивает высокую моющую способность средства по отношению к различного рода загрязнениям. При этом средство не слеживается и сохраняет стабильность свойств при хранении.

Анионные поверхностно активные вещества

В качестве основного анионного ПАВ в экологичном моющем средстве для стирки тканей использовали натриевые соли альфа-сульфированных метиловых эфиров жирных кислот (MES). Благодаря олеохимическому происхождению, превосходной биоразлагаемости, устойчивости к солям жёсткости, хорошей растворимости в жёсткой воде, высокой смачивающей, эмульгирующей и диспергирующей способности MES рассматриваются как альтернатива классическим алкилбензолсульфонатам в современных средствах для стирки. MES может состоять только из моонатриевых солей альфа-сульфированных метиловых эфиров жирных кислот $R-CH(SO_3Na)-COOCH_3$ (I), но чаще всего промышленные продукты также содержат примесь динатриевых солей альфа-сульфированных жирных кислот $R-CH(SO_3Na)-COONa$ (II).

Альфа-сульфированные метиловые эфиры обычно получают сульфированием метиловых эфиров жирных кислот сульфирующим агентом, таким как серный ангидрид (SO_3), с последующей нейтрализацией продукта гидроксидом натрия. При таком производстве динатриевые соли альфа-сульфированных жирных кислот образуются в результате омыления эфира. Так как динатриевые соли (II) в сравнении с моонатриевыми солями (I) имеют пониженную моющую способность, хуже растворяются в воде, имеют более низкую устойчивость к выпадению осадков в жёсткой воде, то предпочтительнее использовать промышленные продукты, содержащие динатриевые соли альфа-сульфированных эфиров жирных карбоновых кислот менее 6 масс.%. Соответственно для получения альфа-сульфированных

метиловых эфиров используют жирные карбоновые кислоты с чётным количеством атомов углерода и длиной углеродной цепи C_{12} - C_{18} , полученные из натуральных растительных масел: пальмового, пальмоядрового, соевого и др.

Учитывая, что MES с длиной углеродной цепи C_{16} - C_{18} обладают пониженным пенообразованием и хорошей моющей способностью, они являются оптимальными базовыми ПАВ для машинной стирки.

В качестве натриевых солей альфа-сульфированных метиловых эфиров жирных карбоновых кислот могут быть использованы следующие товарные продукты Mizulan P-82 от «LION ECO CHEMICALS SDN BHD»; Wilfames C16 PR-15 от «Wilmar, PT GLOBAL ECO CHEMICALS INDONESIA»; PALMFONATE 6738 от «KLK Oleo»; MES 80% от «Zanyu Technology Group»; MES 60 от «RENSIN CHEMICALS LIMITED».

В настоящем решении натриевые соли альфа-сульфированных метиловых эфиров жирных карбоновых кислот являются базовым ПАВ. Сульфонаты натрия известны как наиболее эффективные и доступные анионные ПАВ в моющих средствах для стирки тканей. В отличие от распространённых алкилбензолсульфоната натрия, вторичного алкансульфоната натрия и альфаолефинсульфоната натрия MES является сравнимым с ними по эффективности продуктом, но изготовленным не из нефтяного, а из натурального растительного сырья. Биоразлагаемость, а следовательно экологичность MES несравненно выше, чем перечисленных синтетических сульфонов. Содержание MES может колебаться примерно от 50% до 75% от суммарного количества ПАВ. По отношению к массе композиции моющего средства MES вводят в количестве от 8 до 15 мас. %.

В качестве анионных ПАВ средство также содержит алкилсульфаты щелочных металлов. Сульфаты жирных спиртов имеют общую формулу $R-SO_3M$, где R - жирная алкильная цепь C_8 - C_{18} спиртов с чётным числом атомов углерода, полученных из натуральных растительных масел, а M – катион натрия или калия.

Алкилсульфаты обладают высокой солюбилизующей, смачивающей и диспергирующей способностью, что обуславливает их высокие моющие характеристики. Изготовленные из натурального растительного сырья

алкилсульфаты отличаются высокой биоразлагаемостью в окружающей среде. Высокая пенообразующая способность алкилсульфатов регулируется добавкой пеногасителей. Наиболее предпочтительными алкилсульфатами для использования в настоящем изобретении являются алкилсульфаты с длиной цепи C₁₂-C₁₄ или C₁₂-C₁₆, в связи с высокой сравнительной эффективностью по удалению загрязнений различной природы в холодной воде, например, Emal 10G производства «Kao Chemicals Europe»; Sulfolon LMG95 от «AARTI INDUSTRIES LIMITED»; Sulfofon 1216 G от «BASF»; GINOPOL - 24 N от «Godrej Industries Limited»; Hansapon FAS 1214 G от «Enaspol»; UFAROL TCL 92 G от «UNGER FABRIKKER A.S»; TENSOPOL USP94 от «KLK Oleo».

Алкилсульфаты имеют высокую моющую способность, но низкую устойчивость к осаждению в жёсткой воде. При совместном присутствии в моющих средствах жирные алкилсульфаты щелочных металлов и MES проявляют синергетический эффект, выражающийся в повышении моющей способности в воде любой жёсткости. Оптимальное массовое соотношение между MES и жирными алкилсульфатами находится в примерном диапазоне 3:1 – 3:2. Таким образом, алкилсульфаты включают в рецептуры экологичного моющего средства в количестве от 3% до 10 мас. %.

Средство также включает натриевые или калиевые соли насыщенных или ненасыщенных жирных карбоновых кислот с чётным числом атомов углерода в углеродной цепи, полученных из натуральных растительных масел (мыла).

Соли жирных кислот могут быть представлены общей формулой R-COOM, где R представляет собой линейную алкильную или алкенильную группу, имеющую от 8 до 24 атомов углерода, а М – катион натрия или калия. Жирнокислотные мыла известны с давних времён как эффективные средства для стирки тканей. Создаваемая при гидролизе мыл щелочная среда, а также высокие моющие свойства данных анионных ПАВ используются в составе данного изобретения. Кроме того мыла обладают эффектом уменьшения пены в стиральной машине, что особенно выгодно для стиральных машин с горизонтальной загрузкой.

Жирные кислоты, из которых получают мыла в композиции настоящего изобретения, могут быть получены из натуральных растительных масел, например, из кокосового, хлопкового, подсолнечного, касторового, соевого, пальмового, пальмоядрового, оливкового, арахисового, кукурузного, кунжутного, масла рисовых отрубей, масла бабассу, и др., а также их смесей. Предпочтительными жирными кислотами для использования в настоящем изобретении являются кислоты, выделенные из кокосового масла. Предпочтительными солями жирных кислот являются соли щелочных металлов, такие как натрий и калий или их смеси. В составах настоящего изобретения использовался продукт по торговым названием «Palmosalt N 3020» производства «KLK Oleo», Pure Powder Soap «Wilmar Nabati Indonesia».

Для проявления в полной мере пеногасящих, моющих и диспергирующих свойств жирнокислотные натриевые и/или калиевые мыла включают в рецептуру настоящего экологичного моющего средства в количестве от 3% до 5%. При содержании мыла в составах менее 3% пеногасящая способность данного ПАВ является недостаточной. Введение мыла в композицию более 5% пропорционально снижает долю других ПАВ и делает средство менее эффективным в жёсткой воде.

Неионные поверхностно активные вещества

Средство содержит также неионные поверхностно-активные вещества, поскольку они являются эффективными смачивателями, эмульгаторами и солюбилизаторами гидрофобных загрязнений. Неионные ПАВ превосходно удаляют пигментно-масляные загрязнения тканей и могут быть получены из натурального растительного сырья, отличающегося высокой биоразлагаемостью в окружающей среде.

В составах средства используют этоксилированные первичные спирты, представленные общей формулой $R-(OCH_2CH_2)_x-OH$, где R – линейный углеводородный радикал жирных спиртов $C_{10}-C_{18}$ с чётным числом атомов углерода в углеводородной цепи, полученных из натуральных растительных масел, а x – количество молей окиси этилена от 0,5 до 9. Наиболее полезными в качестве неионных поверхностно-активных веществ в настоящем изобретении являются

следующие марки этоксилированных жирных спиртов: ROKAnol L7 от «PCC Exol»; MONOPOL LAE7 от «Dongnam Chemical», MASCOLETH 2407 от «Maschem B.V.»; RHODASURF B7 от «Solvay»; MARLIPAL 24/70 от «Sasol»; Genapol LA 070 от «Clariant»; Dehydol LT 6 от «BASF»; ELOTANT LAE107 от «LG Household & Health Care»; Gifran 7M от «INDUSTRIA CHIMICA PANZERI S.R.L.»; Синтанор АЛМ-7 от «Завод синтанолов», Ifralan L7 от «Ecogreen Oleochemicals GmbH».

Высокая моющая способность и синергизм смесей анионных и неионных ПАВ достигается при массовом соотношении анионные ПАВ: неионогенные ПАВ в диапазоне 4:1 - 2:1. При использовании в настоящем изобретении этоксилированные спирты вводят в количестве от 4 до 9 мас. %.

Совокупность перечисленных анионных и неионных ПАВ в указанных пределах обеспечивает высокую моющую способность средства в отношении различного вида загрязнений в мягкой воде. В жёсткой воде, используемой для стирки тканей, активность анионных ПАВ может быть заметно снижена из-за неблагоприятного влияния на них солей кальция и магния.

Так, например, жирнокислотные мыла и алкилсульфаты в жёсткой воде реагируют с ионами кальция и магния, образуя липкие хлопья. В результате ПАВ не только не принимают участия в моющем процессе, что ведёт к перерасходу моющего средства, но и осаждаются на ткани в виде загрязнений. Ткань становится грубой на ощупь, менее эластичной, переплетения волокон её забиваются, ухудшается гигроскопичность и воздухопроницаемость, окраска волокон тускнеет.

Кроме того, независимо от качества стирки, после каждого полоскания тканей в жёсткой воде при их сушке испаряется вода, а минеральные соли остаются в волокнах. При последующих циклах использования, стирки и полоскания тканей растворимые соли удаляются, а соли жесткости накапливаются в них.

Кристаллы солей делают волокна шероховатыми и, таким образом, менее эластичными, гладкими. При приложении механической нагрузки на ткань инкрустированные волокна затруднительно смещаются относительно друг друга. В результате неравномерного распределения механической нагрузки по площади

ткани, некоторые участки ткани испытывают чрезмерное напряжение, что вызывает частичное повреждение волокон ткани или их разрыв.

Для предотвращения отрицательного воздействия солей жёсткости во время стирки на эффективность работы ПАВ, а также для удаления существующих минеральных инкрустаций на ранее стираных тканях в экологических составах, предлагаемого изобретения, используется сбалансированный комплекс минеральных и органических добавок, направленных на устранение мешающего влияния ионов кальция и магния. К данным добавкам относятся: цеолиты, комплексоны, карбоксиметилинулин, силикаты, карбонаты и гидрокарбонаты.

Цеолиты

Для связывания ионов кальция и по меньшей степени магния из моющего раствора в настоящем изобретении используют цеолиты А (CAS № 1318-02-1). Цеолиты представляют собой натуральные или синтетические алюмосиликаты щелочных элементов. Это порошкообразные твёрдые вещества, не растворимые в воде. Кристаллы цеолитов пронизаны системой каналов или полостей, благодаря которым они обладают хорошо развитой внутренней поверхностью. При контакте моющего раствора с жёсткой водой цеолиты сорбируют ионы кальция и магния замещая их на ионы натрия или калия. Ионообменная емкость цеолитов – один из основных параметров, характеризующих их сорбционные и технологические свойства. Максимальная ионообменная емкость соответствует полному замещению одного иона другим во всех кристаллических позициях, что соответствует максимальной сорбционной способности цеолита.

Цеолиты распространённые и доступные компоненты. Они обладают хорошими регенерационными способностями, выдерживают высокие температуры (до 500-600 °С), устойчивы к воздействию агрессивных сред без видимых следов разрушения. Цеолиты признаны экологичными, не токсичными компонентами, их мутагенного действия не обнаружено.

При проведении испытаний использовали синтетический цеолит А торговой марки Dousil A24 производства «PQ Corporation».

При стирке тканей в стиральных машинах используется питьевая вода централизованных систем водоснабжения с максимальной жёсткостью 7°Ж. Если предположить, что в среднем на приготовление моющего раствора расходуется 10 литров водопроводной воды и 60г порошкообразного моющего средства, то для полного умягчения водопроводной воды с максимальной жёсткостью потребуется около 12 г безводного цеолита с полной обменной ёмкостью 165 мг СаО/1г цеолита или 20% от массы моющего средства. Учитывая, что товарная форма цеолитов содержит около 10% воды, а обменная емкость цеолита при стирке составляет не более 80% от величины полной обменной ёмкости цеолита, получаем максимальное расчётное значение содержания цеолита равное около 30%. Считая, что во многих регионах питьевая вода средней жёсткости, то есть 3,5°Ж, получаем, что в моющие составы для стирки настоящего изобретения цеолиты вводят в количестве от 15 до 30 мас. %.

Для снятия инкрустаций ранее стиранных тканей, а также для усиления умягчающего действия цеолитов используют экологичные **аминополикарбоксилатные комплексоны**:

- натриевую соль метилглициниминодиуксусной кислоты (МГДА) CAS № 164462-16-2;
- натриевую соль глютаминиминодиуксусной кислоты (ГЛДА) CAS № 51981-21-6;
- натриевую соль гидроксиэтилиминодиуксусной кислоты (ГЭИДА) CAS № 135-37-5, взятые отдельно или в виде смесей.

Перечисленные аминополикарбоксилатные комплексоны хорошо растворимы и в щелочном моющем растворе связывают ионы кальция и магния, а также ионы тяжёлых металлов, таких как цинк, медь, марганец и др., в устойчивые водорастворимые комплексоны. МГДА, ГЛДА и ГЭИДА характеризуются низкой токсичностью для человека и животных, высокой биоразлагаемостью, а также безопасностью применения.

В составах настоящего изобретения могут быть использованы следующие марки товарных продуктов: Trilon M Granules производства «BASF» или Dissolvine

M-S производства «Nouryon»; Dissolvine GL-PD-S производства «Nouryon»; Versene Heida производства «Dow Chemicals Company».

Аминокарбоксилатные комплексоны характеризуются высокой скоростью связывания ионов кальция и магния в устойчивые водорастворимые комплексы. Они удачно дополняют свойства цеолитов, которые обладают низкой ионообменной способностью по отношению к ионам магния, а также не способны растворять неорганические инкрустации тканей, представляющие собой нерастворимые соли жёсткости, такие как карбонат кальция, сульфат кальция, карбонат магния и другие. Кроме того, дополнительное введение в составы моющего средства аминокрбоксилатных комплексонов позволяет сохранить высокое моющее действие при сниженной дозировке средства и в случаях использования водопроводной воды с жёсткостью более 7°Ж. Учитывая различные молярные массы используемых аминокрбоксилатных комплексонов, в моющий состав заявляемого средства, их вводят в количестве от 1,0 до 7,0 мас. %.

В качестве полимерного комплексообразователя, диспергатора и ингибитора отложения солей жёсткости, в частности карбоната кальция, использовали карбоксиметилинулин CAS № 430439-54-6, изготавливаемый из натурального растительного сырья – инулина.

Карбоксиметилинулин представляет собой порошкообразное вещество, легко растворяющееся в воде, не токсичное и полностью биоразлагаемое в окружающей среде. При стирке тканей в очень жёсткой воде или при необоснованно сниженной концентрации моющего средства, связывающей способности цеолитов и аминокрбоксилатных комплексонов недостаточно для предотвращения выпадения в растворе нерастворимых солей жёсткости. В присутствии карбоксиметилинулина в средстве соли жесткости не выпадают в осадок или находятся в диспергированном состоянии и при этом не могут сорбироваться на волокнах тканей. В составах настоящего изобретения могут быть использованы твёрдые формы карбоксиметилинулина, например Carboxyline 25 D Powder (45%) производства «Cosun Biobased Products» или CMI SPE 1436 производства «Italmatch Chemicals» или другие близкие по качеству продукты.

В предлагаемом решении карбоксиметилинулин используется как экологичный функциональный аналог традиционных полиакрилатов натрия и натриевых солей сополимеров акриловой и малеиновой кислот, выступающих в роли эффективных диспергаторов и ингибиторов отложений минеральных солей. При использовании карбоксиметилинулина в составах моющих средств содержащих цеолиты и аминокарбоксилатные комплексоны норма ввода составляет 1,5-3,5 мас.% по активному веществу.

Силикат натрия

Силикат натрия в предлагаемом решении – это натриевые соли кремниевой кислоты общей формулы $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_2$. Отношение числа молей SiO_2 к числу молей Na_2O называют кремнезёмным модулем. Данный модуль определяет растворимость и склонность к гидролизу силикатов натрия. Оптимальным силикатным модулем силиката натрия в моющих средствах по настоящему изобретению является величина 1,7-2,5. Силикаты натрия связывают соли жёсткости в мелкодисперсные нерастворимые соединения, создают щелочной буфер, благоприятный для удаления загрязнений, а также являются хорошими ингибиторами коррозии металлов. Кроме того, добавки силиката натрия уменьшают критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) ПАВ и увеличивают их поверхностную активность. При гидролизе силиката натрия в моющем растворе выделяется гелеобразная кремниевая кислота, которая выполняет функцию ресорбента, предохраняя ткань от повторного осаждения на ней загрязнений. Используемый в настоящем изобретении дисиликат натрия CAS № 13870-28-5 имеет кремнезёмный модуль равный 2. Он содержится в товарном продукте Nabion 26 производства «Seqens Mineral Specialties», представляющим собой гранулированную смесь карбоната натрия 45-55% и дисиликата натрия 24-40%.

В моющий состав указанного средства дисиликат натрия вводят в оптимальном количестве от 2,0 до 10 мас.%. При концентрации дисиликата в моющем средстве менее 2% ресорбирующие функции компонента проявляются не в полной мере. При концентрации дисиликата более 10% в моющем растворе создаётся слишком высокая щёлочность, что неблагоприятно влияет на волокна

тканей и препятствует эффективной работе других компонентов средства, таких как ферменты, комплексообразователи, АПАВ.

Карбонат натрия

Карбонат натрия (Na_2CO_3 , CAS № 497-19-8) является средней натриевой солью угольной кислоты. Он представляет собой белый порошок, растворимость которого в воде при 20°C 21,8 г/100г. В водном растворе карбонат натрия гидролизует, придавая раствору щелочную среду. В процессе стирки карбонат натрия омыляет и переводит натуральные жировые и масляные загрязнения в раствор, тем самым увеличивая моющее действие средства. Карбонат натрия осаждает соли жёсткости в моющем растворе в виде нерастворимых карбонатов кальция и магния, тем самым умягчая воду. Кроме того, карбонат натрия связывает ионы тяжёлых металлов, таких как железо, марганец и др., в нерастворимые осадки основных карбонатов металлов.

Карбонат натрия использовали в виде товарного продукта Nabion 26 производства «Seqens Mineral Specialties», представляющим собой гранулированную смесь карбоната натрия 45-55% и дисиликата натрия 24-40%.

Карбонат натрия вводят в количестве от 4,0 до 10,0 мас.%. При концентрации карбоната натрия в моющем средстве менее 4,0% буферные и осадительные функции компонента проявляются не в полной мере. При концентрации карбоната натрия более 10,0% в моющем растворе создаётся слишком высокая щёлочность. Для поддержания оптимального уровня pH моющего раствора, содержащего высокие концентрации карбоната натрия, часть его заменяют гидрокарбонатом натрия с целью корректировки pH.

Ферменты (энзимы)

Средство содержит один или более ферментов, либо отдельно, либо в любой комбинации из двух или более. Ферменты включены в настоящие моющие средства для удаления белковых, углеводных и натуральных жирных пятен с тканей. Как правило, ферменты состоят из: целлюлазы, гемицеллюлазы, протеазы, глюкоамилазы, амилазы, липазы, кутиназы, пектиназы, ксиланазы, кератиназы, редуктазы, оксидазы, фенолоксидазы, липоксигеназы, лигниназы, пуллулаказы, танназы, хондриотиназы, термитазы, пентозаназы, малаказы, β -глюканызы,

арабинозидазы или их смеси. Ферменты, используемые в настоящем изобретении, имеют растительное или микроорганизмовое (бактериальное или дрожжевое) происхождения. Предпочтительными ферментами для использования в настоящем изобретении являются такие, которые обладают устойчивостью в щелочных средах, термостабильностью, устойчивостью к поверхностно-активным веществам, комплексообразователям и другим неблагоприятным факторам, снижающим их ферментативную активность. Предпочтительной комбинацией ферментов является моющая композиция, содержащая смесь гидролаз, таких как протеазы, амилазы, маннаназы и липазы. Ферменты включаются в настоящие составы экологичных моющих средств в концентрациях, достаточных для обеспечения эффективного очищения тканей от пятен загрязнений, отбеливания тканей и дезодорирования тканей. Для составления рецептур моющих средств для стирки можно применять, например, смесь ферментов под торговым названием Medley Pure 100 T производства Novozymes.

Ферменты вводили в количестве от 0,05 до 5,0 мас.%. Оптимальная концентрация ферментов в виде товарного продукта зависит от его ферментативной активности.

Перкарбонат натрия - отбеливатель

Для повышения эффективности стирки и более полного удаления окрашенных загрязнений введены химические отбеливатели, наиболее распространённым из которых является перкарбонат натрия ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$, CAS № 15630-89-4). Он представляет собой порошок белого цвета, хорошо растворимый в воде. Данное соединение перекисного типа гидролизуется в водном растворе с выделением перекиси водорода, обладающей сильной окислительной способностью и дезинфицирующим действием. Качество отбеливания в основном определяют четыре фактора: концентрация перкарбоната натрия, величина уровня pH моющего раствора, температура стирки и продолжительность отбеливания. Для снижения температуры отбеливания с 60-90°C до 20-40°C совместно с перкарбонатом натрия используют активаторы отбеливания. В качестве активатора отбеливания был использован тетраацетилэтилендиамин (ТАЭД, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$, CAS № 10543-57-4). Он

реагирует в моющем растворе с пероксид ионами с образованием промежуточных соединений, более активных при низкотемпературном отбеливании. ТАЭД является органическим соединением с низкой токсичностью и высокой биоразлагаемостью. Возможно использование перкарбонат натрия производства «Перкарбонат» или «Zhejiang Jinke Peroxides», в количестве от 1 до 10,0 мас.%. В качестве активатора отбеливания предпочтительнее использовать TAED от «Zhejiang Jinke Household Chemical Materials»; Peractive AC white от «WeylChem Wiesbaden GmbH»; TAED от «Shanghai Deborn».

Для **предотвращения переноса красителей** во время стирки в предлагаемом средстве использовали биоразлагаемый, не токсичный ингибитор – сополимер винилпирролидона CAS № 38139-93-4 под торговой маркой Sokalan HP 56 Granules производства «BASF» или VPVI Copolymer HP 56 K от «Kenko (Qingdao) Co.», в количестве 0,1-2,0 мас.%.

В качестве **пеногасителей** в составах моющих средств настоящего изобретения используют натуральные монокарбоновые жирные кислоты, сложные эфиры натуральных жирных кислот (например, триглицериды жирных кислот), сложные эфиры натуральных жирных кислот и одноатомных спиртов, а также алкоксилированные терпены. Благодаря хорошей пеногасящей способности в сочетании с моющими свойствами предпочтительным пеногасителем является алкоксилированный (этоксиглированный/пропоксилированный) терпен Rhodoclean EFC производства «SOLVAY Solutions Italia S.p.A» CAS № 174955-61-4. Оптимальная концентрация пеногасителя в моющей композиции составляет 0,2-2,0 мас.%.

Заявляемое экологичное моющее средство для стирки тканей получают на действующем технологическом оборудовании методом сухого смешения порошкообразных и гранулированных компонентов. Порошкообразное экологичное моющее средство по настоящему изобретению характеризуется высокими потребительскими свойствами, технологичностью, экономичностью как в производстве, так и в применении. Состав базируется на доступных сырьевых компонентах.

В таблице 1 приведены примеры, иллюстрирующие предлагаемое техническое решение без ограничения его объема.

Таблица 1

Компоненты моющего средства	Содержание, мас. %						US 7638474 B1
	1	2	3	4	5	6	
PALMFONATE 6738	8,0	9,0	11,2	8,0	9,5	15,0	—
Sulfopon 1216 G	3,0	4,0	3,0	3,0	6,5	10,0	6,06
Ifralan L7	4,0	4,5	4,5	6,0	6,5	9,0	—
Pure Powder Soap	3,0	3,0	3,5	3,0	4,0	5,0	—
Doucil A24	30,0	27,0	26,8	15,0	30,0	26,0	—
Nabion 26	20,0	16,2	14,2	9,0	7,0	17,0	—
Перкарбонат натрия капсулированный	21,0	27,0	26,6	30,0	20,0	10,0	87,0
ТАЭД	1,5	1,5	3,0	10,0	5,2	1,0	—
Trilon M	7,0	1,0	2,0	6,3	4,0	1,85	—
Medley Pure 100 T	0,6	5,0	1,2	3,0	2,5	0,05	—
Sokalan HP 56 Granules	0,1	0,1	0,3	2,0	1,0	0,1	—
CMI SPE 1436	1,5	1,5	3,0	3,5	2,5	3,0	—
Rhodoclean EFC	0,3	0,2	0,7	1,2	1,3	2,0	—
Сода кальцинированная	—	—	—	—	—	—	5,93
Цветные гранулы	—	—	—	—	—	—	1,00
Отдушка	—	—	—	—	—	—	0,01

Моющая способность определялась по стандартным методикам ГОСТ 22567.15-95 как отношение степени снятия загрязнения раствором, испытуемого моющего средства, к степени снятия загрязнения раствором состава сравнения на искусственно загрязненной пигментно-масляным и белковым составом хлопчатобумажной ткани при температуре 40°C в лабораторной стиральной машине.

Отбеливающую способность определяли в соответствии с ГОСТ 22567.11-82 по отношению прироста белизны ткани при отбеливании испытуемым моющим средством к приросту белизны той же ткани при отбеливании составом сравнения (температура 40°C, концентрация раствора – 3,0 г/л, время - 30 минут).

Неорганическую инкрустацию определяли путем сжигания стандартного образца хлопка после стирок и взвешивания остатка золы в соответствии с DIN 53

919 часть 2. Результат представлен в виде массовой доли золы по отношению к начальному значению массы предварительно промытых образцов (табл. 2).

Органическую инкрустацию (кальциевое мыло, поверхностно-активные вещества и т. д.) определяли по ISO 4312:1989 путем экстракции стандартного образца хлопчатобумажной ткани после определенного количества стирок. Остаток экстракта, после выпаривания растворителя, взвешивали и рассчитывали как процент от массы исследуемой ткани (таб. 2).

Таблица 2

Пример №	Моющая способность, пигментно-масляные, %	Моющая способность, белковые, %	Отбеливающая способность, %	Инкрустация, %	
				неорганическая	органическая
1	100	136	173	0,1	0,1
2	130	152	175	0,1	0,1
3	127	147	185	0,3	0,1
4	125	160	187	0,1	0,1
5	129	151	185	0,1	0,1
6	116	132	135	0,8	0,4
US 7638474 B1	62	73	127	3,1	1,5

Результаты испытаний приведены для образцов, полученных в промышленных условиях. На основании представленных данных можно сделать вывод, что заявляемое экологичное моющее средство позволяет расширить ассортимент высококачественных моющих средств для стирки, обладает высокими потребительскими свойствами, имеет высокую моющую и отбеливающую способность. Кроме того, предлагаемое средство имеет гораздо более низкую высоту столба пены, чем у известных решений, что позволяет его использовать в современных высокоскоростных автоматических стиральных машинах.

Уникальная комбинация биоразлагаемых ПАВ, изготовленных из натурального растительного сырья, энзимов, компонентов, умягчающих воду, и других активных добавок демонстрирует исключительную эффективность по сравнению с известными экологичными моющими средствами.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Экологичное моющее средство для стирки тканей

п.1. Экологичное моющее средство для стирки тканей включающее следующие компоненты, масс. %:

- натриевые соли альфа-сульфированных метиловых эфиров жирных карбоновых кислот $C_{12}-C_{18}$ с чётным числом атомов углерода в углеродной цепи, полученных из натуральных растительных масел 8,0-15,0
- натриевые или калиевые соли сульфированных жирных спиртов C_8-C_{18} с чётным числом атомов углерода в углеродной цепи, полученных из натуральных растительных масел 3,0-10,0
- натриевые или калиевые соли насыщенных или ненасыщенных жирных карбоновых кислот C_8-C_{24} с чётным числом атомов углерода в углеродной цепи, полученных из натуральных растительных масел 3,0-5,0
- этоксилированные жирные спирты общей формулы $R-(OCH_2CH_2)_x-OH$, где ROH – жирные спирты $C_{10}-C_{18}$ с чётным числом атомов углерода в углеродной цепи, полученные из натуральных растительных масел и x – количество молей окиси этилена от 0,5 до 9 4,0-9,0
- цеолит 15,0-30,0
- карбонат натрия 0,5-10,0
- силикат натрия 0,5-10,0
- перкарбонат натрия 10,0-30,0
- тетраацетилэтилендиамин 1,0-10,0
- смесь энзимов (протеаза/липаза/амилаза/маннаназа) 0,05-5,0
- поливинилпирролидон 0,1-2,0
- карбоксиметилинулин 1,5-3,5
- комплексон аминополикарбоксилатный 1,0-7,0
- пеногаситель 0,2-2,0

2. Средство по п.1, отличающееся тем, что натриевые соли альфа-сульфированных метиловых эфиров жирных карбоновых кислот и цеолит могут использоваться в виде предварительно приготовленной порошкообразной смеси.

3. Средство по п.1, отличающееся тем, что карбонат натрия и силикат натрия могут использоваться в виде предварительно приготовленной порошкообразной смеси.

4. Средство по п.1, отличающееся тем, что в качестве аминополикарбонового комплексона используют натриевые соли метилглициниминодиуксусной кислоты или глютаминиминодиуксусной кислоты или гидроксипропилиминодиуксусной кислоты взятые отдельно или в виде смеси.

5. Средство по п.1, отличающееся тем, что в качестве пеногасителя содержит алкоксилированный терпен в количестве 0,2-2,0 масс. %.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/RU 2021/050004

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(see supplemental sheet)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Espacenet, PatSearch, RUPTO, USPTO, DWPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
D, A	US 7638474 B1 (THE CLOROX COMPANY), 29.12.2009	1-5
D, A	US 2016/010834 A1 (GREENOLOGY PRODUCTS, INC.), 21.04.2016	1-5
D, A	RU 2514047 C2 (KAMENIK ILIA VLADIMIROVICH et al.), 27.04.2014	1-5
A	US 2019/0169546 A1 (NOVOZYMES A/S), 06.06.2019	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 June 2021 (04.06.2021)

Date of mailing of the international search report

01 July 2021 (01.07.2021)

Name and mailing address of the ISA/ RU

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C11D 1/83 (2006.01)

C11D 3/08 (2006.01)

C11D 3/10 (2006.01)

C11D 3/30 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 3/39 (2006.01)

C11D 3/386 (2006.01)

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Номер международной заявки

PCT/RU 2021/050004

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ (см. дополнительный лист)		
Согласно Международной патентной классификации МПК		
В. ОБЛАСТЬ ПОИСКА Проверенный минимум документации (система классификации с индексами классификации)		
C11D		
Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки		
Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины) Espacenet, PatSearch, RUPTO, USPTO, DWPI		
С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:		
Категория*	Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
D,A	US 7638474 B1 (THE CLOROX COMPANY), 29.12.2009	1-5
D,A	US 2016/010834 A1 (GREENOLOGY PRODUCTS, INC.), 21.04.2016	1-5
D,A	RU 2514047 C2 (КАМЕНИК ИЛЬЯ ВЛАДИМИРОВИЧ и др.), 27.04.2014	1-5
A	US 2019/0169546 A1 (NOVOZYMES A/S), 06.06.2019	1-5
☐ последующие документы указаны в продолжении графы С. ☐ данные о патентах-аналогах указаны в приложении		
* Особые категории ссылочных документов: “А” документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным “D” документ, цитируемый заявителем в международной заявке “Е” более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее “L” документ, подвергающий сомнению притязание(я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылочного документа, а также в других целях (как указано) “O” документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д. “P” документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета	“I” более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение “X” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности “Y” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает изобретательским уровнем, когда документ взят в сочетании с одним или несколькими документами той же категории, такая комбинация документов очевидна для специалиста “&” документ, являющийся патентом-аналогом	
Дата действительного завершения международного поиска	Дата отправки настоящего отчета о международном поиске	
04 июня 2021 (04.06.2021)	01 июля 2021 (01.07.2021)	
Наименование и адрес ISA/RU: Федеральный институт промышленной собственности, Бережковская наб., 30-1, Москва, Г-59, ГСП-3, Россия, 125993 Факс: (8-495) 531-63-18, (8-499) 243-33-37	Уполномоченное лицо: Козырева Е.И. Телефон № (8-499) 240-25-91	

C11D 1/83 (2006.01)
C11D 3/08 (2006.01)
C11D 3/10 (2006.01)
C11D 3/30 (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)
C11D 3/39 (2006.01)
C11D 3/386 (2006.01)