



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **81191**

(13) **U**

(51) МПК

C11D 1/72 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2012 14574**

(22) Дата подання заявки: **19.12.2012**

(24) Дата, з якої є чинними
права на корисну
модель: **25.06.2013**

(46) Публікація відомостей
про видачу патенту: **25.06.2013, Бюл.№ 12**

(72) Винахідник(и):

Волювач Ольга В'ячеславівна (UA)

(73) Власник(и):

**ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І.І. МЕЧНИКОВА,
вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082 (UA)**

(54) МИЮЧИЙ ЗАСІБ НА ОСНОВІ СИНЕРГЕТИЧНОЇ КОМБІНАЦІЇ БІОЛОГІЧНО М'ЯКИХ АНІОННОЇ ТА НЕІОНОГЕННОЇ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

(57) Реферат:

Миючий засіб на основі синергетичної комбінації біологічно м'яких аніонної та неіоногенної поверхнево-активних речовин (ПАР), в якому як аніонну ПАР використовують додецилсульфат натрію, а як неіоногенну ПАР - Твін-40.

UA 81191 U

Корисна модель належить до миючих засобів на основі синергетичної комбінації біологічно м'яких аніонної (додецилсульфат натрію) та неіоногенної (Твін-40) поверхнево-активних речовин (ПАР) визначеного складу, і може бути використана у хімічній, автомобільній, авіаційній та інших промисловостях при безпечній очистці скляних і металевих поверхонь від забруднень різної природи без негативного впливу на поверхні, що обробляються; на підприємствах текстильного та лакофарбового виробництва, зокрема для промивання вовняного волокна і підготовки поверхні металів під лакофарбове покриття, а також рекомендовано для очистки фарбових апаратів, декільких полотен та офсетних форм; для підготовки скляних волокон до хімічної металізації та обробки поверхні готових виробів для поліпшення їх якості і зовнішнього вигляду та ін.

Досягнутий рівень техніки в даній області характеризується наступними прикладами:

1. Відомі миючі засоби на основі природних і синтетичних речовин [А. Шварц, Дж. Пери, Дж. Берч. Поверхностно-активные вещества и моющие средства. Пер. с англ./ Под ред. А.В. Таубмана. - М.: ИЛ, 1960. - 55 с.; Г. Штюпель. Синтетические моющие и очищающие средства. Пер. с нем./ Под ред. А.И. Гершеневича. - М.: Госхимиздат, 1960. - 672 с.; Ф.В. Неволин. Химия и технология синтетических моющих средств. - М.: Пищевая промышленность, 1971.; З.И. Бухштаб. Технология синтетических моющих средств. - М., 1988; А.И. Ильина, А.Д. Карасева, Р.М. Спиртова "Моющее средство для очистки металлической поверхности", Патент РФ на изобретение № 2041927, опубл.: 20.08.1995], де як детергент використовують мила, одержані із природних речовин; або використовують синтетичні поверхнево-активні речовини, за миючою здатністю схожі з милом.

Недоліком використання природних детергентів (мила) є ускладнення їх миючої дії, якщо вода жорстка. Крім цього в процесі наприклад прання слід витратити більше мила, щоб досягти відчуття мильності. Це пояснюється наявністю у воді солей типу гідрокарбонату кальцію, що реагують з милом, утворюючи нерозчинні сполуки. Лише після того, як розчинні солі вилучені реакцією з милом, додавання додаткової кількості мила приводить до появи його миючих властивостей. Якщо після прання милом тканину прополоскати у жорсткій воді, то на ній осаджується нерозчинне і важко вилучаєме "кальцієве мило", що шкодить її зовнішньому вигляду.

Недоліком синтетично миючих засобів (СМЗ) є їх непридатність для якісної обробки полімерних, скляних поверхонь від широкого спектру забруднень через наявність у їх складі, окрім значної кількості ПАР, й інших допоміжних "агресивних" речовин - фосфатів, силікатів, лугів тощо. Так, використання синтетично миючих розчинів, які містять фосфати, силікати і луги, наприклад, у гальванічному виробництві, негативно впливає на міцність тонких скловолокон, що характеризуються розвинутою поверхнею (у порівнянні зі склом) і при впливі агресивного середовища руйнуються інтенсивніше, внаслідок чого знижується їх міцність на 50 %. Крім цього фосфати ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), що присутні у СМЗ, також негативно впливають на стан відкритих водойм внаслідок посиленого росту синьо-зелених водоростей та інших водних рослин, що веде до нової проблеми евтрофікації. Синтетично миючі засоби, що містять в своєму складі силікати натрію, не можуть бути використані для очистки сталевих виробів перед фосфатуванням або зафарбовуванням, оскільки негативно впливають на формування якісного фосфатного шару. Наявність в рецептурі СМЗ первинних спиртів $\text{C}_7\text{-C}_{12}$, хоча й задовольняє ефективній миючій дії, але має інші суттєві недоліки - нестабільне піноутворення та різкий неприємний запах.

2. Відомі безфосфатні миючі засоби [Закрытое акционерное общество ДЕСКО "Дезинфицирующе-моющий раствор" Патент РФ на изобретение № 2173337, дата публикации: 09.06.2001; С.А. Кондратов, В.В. Костин, Ю.А. Мавашев "Способ очистки емкостей, предназначенных для хранения нефтепродуктов", Патент РФ на изобретение № 2008121690, опубл.: 10.12.2009; С.В. Новгородцев "Моющее средство", Патент РФ на изобретение № 2427618, опубл.: 27.08.2011], що можуть бути використані для обробки різних поверхонь без негативного впливу на них.

Недоліками більшості безфосфатних миючих засобів є: високий вміст у їх складі ПАР, більшість з яких або мають неприємний запах, або самі по собі як реагенти є пожежобезпечними (наприклад триетаноламін (ТЕА) неможна зберігати на складі разом з агресивними та їдкими продуктами), а тому не є екологічно безпечними для людини; значна кількість складових компонентів, що веде до збільшення тривалості приготування миючого засобу з урахуванням розчинення компонентів у воді, змішування та відстоювання.

Відомий найбільш близький за технічною суттю, основним складом використаних аніонної та неіоногенних ПАР і досягнутому позитивному ефекту є миючий засіб (найближчий аналог) [А.В.Єрмолаєва, Ю.Г.Сарібекова, С.А. Мясников, Г.С.Сарібеков, О.І. Кулаков "Композиція

поверхнево-активних речовин для промивання вовняного волокна", Патент України на винахід № 32960, опубл.: 14.01.2008. Промислова власність. Офіційний бюлетень № 11, 2008]. До активної основи миючого засобу входить суміш аніонної ПАР сульфонолу НП-1 і неіоногенних ПАР: рицинокса-80 (суміш поліетиленгліколевих ефірів кислот касторового масла), синтанолу ДС-10 (моноалкіловий ефір поліетиленгліколю на основі первинних жирних спиртів $C_nH_{2n+1}(C_2H_4O)_mH$, де $n=10-18$ при ступені оксиетилування 8-10), взятих у масовому співвідношенні компонентів (мас. %) - 10÷30 (сульфонол НП-1) : 35÷55 (рицинокс-80) : 25÷45 (синтанол ДС-10).

Недоліком миючої композиції за найближчим аналогом є те, що усі використані ПАР є технічними, тому в залежності від фірми виробника вони можуть містити різний вміст домішок, що може вплинути на ефективність дії миючого розчину, а тому для досягнення кінцевого результату необхідно коригувати оптимальне співвідношення компонентів. На приготування активної основи миючого засобу витрачається три компоненти у значних кількостях. Крім того, по ступеню біорозкладання синтанол ДС-10 займає середню позицію між біологічно м'якими і жорсткими неіоногенними ПАР, а сульфонол НП-1 належить до біологічно жорстких ПАР.

В основу корисної моделі поставлена задача використання доступних, не технічних реагентів, здатних до біорозкладання, зменшення їх кількості та витрат для одержання комбінації з поліпшеною миючою здатністю за рахунок виявленого синергетичного ефекту в процесах міцелоутворення і адсорбції бінарних сумішей аніонної та неіоногенної ПАР на межі розділу фаз рідина - повітря.

Поставлена задача вирішується використанням миючого засобу на основі синергетичної комбінації біологічно м'яких аніонної та неіоногенної поверхнево-активних речовин (ПАР), який відрізняється тим, що як аніонну ПАР використовують додецилсульфат натрію, а як неіоногенну ПАР - Твін-40 з мольним співвідношенням компонентів - 0,3 (додецилсульфат натрію) : 0,7 (Твін-40), що дає змогу зменшити кількість реагентів та їх витрати.

Розроблено двокомпонентний водний миючий засіб на основі легкодоступних, нетоксичних і біологічно м'яких аніонної та неіоногенної ПАР: додецилсульфату натрію (ДДСН) з Твіном-40, взятих у мольному співвідношенні 0,3 (ДДСН) : 0,7 (Твін-40), що володіють у порівнянні з водними розчинами індивідуальних ПАР синергетичною миючою здатністю.

Оскільки для широкого практичного використання миючих засобів на основі водних розчинів ПАР вирішальне значення мають їх колоїдно-хімічні характеристики, було проведено дослідження процесів змішаного міцелоутворення і адсорбції ПАР на межі розділу фаз рідина - повітря в залежності від мольного співвідношення компонентів.

Для визначення оптимального мольного співвідношення ДДСН з Твіном-40 (оксиетильований монопальмітат сорбітану широко використовується у харчовій промисловості, фармацевтичному і парфумерному виробництві) у бінарному водному розчині, при якому ПАР виявляють найбільший синергетичний ефект у процесах змішаного міцелоутворення і адсорбції на межі розділу фаз розчин - повітря, а отже володіють поліпшеними у порівнянні з індивідуальними компонентами миючою здатністю, проведені тензіометричні дослідження. Рівноважні значення поверхневого натягу водних розчинів ПАР виміряні при кімнатній температурі за методом Вільгельмі з точністю $\pm 0,5$ мДж/м².

Комбінації ДДСН з Твіном-40 одержують змішуванням індивідуальних $1,0 \cdot 10^{-2}$ М розчинів ПАР, приготовлених із препаратів фірми "ч.д.а." без додаткової очистки на дистильованій воді, і наступним їх розбавленням. Так, наприклад, для одержання колоїдного змішаного розчину ДДСН і Твіну-40 з мольною часткою α (Твін-40) = 0,7 у розчині змішують 150 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ М розчину ДДСН, приготовленого шляхом розчинення відповідної наважки реагенту у вигляді порошку у воді, з 350 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ М розчину Твіну-40, приготовленого шляхом розчинення відповідної наважки реагенту у вигляді маслянистої рідини у воді при кімнатній температурі. Після відстоювання протягом двох годин миючий засіб стає придатним для застосування. При розбавленні матричного розчину ПАР у 10-100 разів миючий засіб не втрачає миючої здатності: значення критичної концентрації міцелоутворення (ККМ), знайденої за ізотермою поверхневого натягу, складає $1,85 \cdot 10^{-2}$ М; значення поверхневого натягу (σ) водного розчину ДДСН - Твін-40 зменшується з 72,75 до 42,50 мДж/м² (при оптимальному мольному співвідношенні компонентів). Результати проведених досліджень представлені у таблиці.

Таблиця

α (Твін-40)	ККМ (експ), моль/дм ³	ККМ (розрах), моль/дм ³ (рівняння Ланге)	g Дж × м/моль (метод Ребіндера)	σ ($C \geq C_{ККМ}$) > мДж/м ²
ДДСН ($R = C_{12}H_{25}$) - Твін-40 ($R = C_{15}H_{31}$)				
0,0	$8,30 \cdot 10^{-3}$	$8,30 \cdot 10^{-3}$	0,10	49,00
0,1	$4,70 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	5,5	48,00
0,3	$1,30 \cdot 10^{-4}$	$1,73 \cdot 10^{-4}$	6,7	48,00
0,5	$0,80 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	7,0	47,70
0,7	$1,85 \cdot 10^{-5}$	$7,51 \cdot 10^{-5}$	9,5	42,50
0,9	$2,15 \cdot 10^{-5}$	$5,85 \cdot 10^{-5}$	10,0	44,00
1,0	$5,30 \cdot 10^{-5}$	$5,30 \cdot 10^{-5}$	2,8	47,00

Із даних таблиці видно, що змішування водного розчину ДДСН з водним розчином Твіну-40 в різних мольних співвідношеннях значно відображується на зміні їх колоїдно-хімічних характеристик: зі збільшенням мольної частки Твіну-40 від 0,1 до 0,9 значення ККМ ПАР зменшуються (здатність до міцелюутворення у порівнянні з індивідуальним ДДСН збільшується на один-два порядки) та збільшується поверхнева активність (g) бінарних сумішей ДДСН - Твін-40. Адсорбуючись на поверхні розділу фаз рідина - повітря, досліджувані ПАР при сумісній присутності в більшому ступені знижують поверхневий натяг (σ) води, що сприяє поліпшенню миючої здатності їх змішаних водних розчинів у порівнянні з розчинами індивідуальних ПАР за умови малої витрати реагентів.

В міцелярній області поверхневий натяг найбільше знижується у випадку змішаних розчинів ПАР з мольним співвідношенням компонентів - 0,3 (ДДСН) : 0,7 (Твін-40), а тому посилюється миюча здатність цього розчину в порівнянні як із розчинами індивідуальних ПАР, так і зі змішаними розчинами ПАР з мольною часткою (α) Твіну-40 у розчинах $\alpha \leq 0,5$. Виявлений максимальний синергізм колоїдно-хімічних властивостей водного розчину ДДСН з Твіном-40 при α (Твін-40) = 0,7, дозволяє запропонувати його як активну основу миючого засобу широкого призначення.

Дію розробленого миючого засобу можна бачити із наведених прикладів.

Приклад 1. Розроблений миючий засіб був використаний для знежирювання скловолокон, що призначені до хімічної металізації. При обробці миючим засобом скляних волокон, оброблених замаслювачами, ступінь знежирювання, оцінений гравіметрично за втратою маси їх наважки, при температурі $18 \pm 40^\circ\text{C}$ досягав 94 %, що відповідає технологічним вимогам.

Приклад 2. Розробленим миючим засобом було оброблено забруднені друкарською фарбою офсетні форми друкарських апаратів. Було визначено швидке та рівномірне змивання фарби і паперового пилу з твердих поверхонь. Після оброблення і змивання водою поверхні були чистими від забруднень і не пошкодженими, а тому засіб може пропонуватися для використання у поліграфічній промисловості.

Як видно з прикладів, розроблений миючий засіб володіє ефективною миючою дією, що не втрачається навіть у жорсткій воді.

Переваги запропонованого миючого засобу на основі експериментально вишуканої синергетичної комбінації аніонної (додецилсульфат натрію) та неіоногенної (Твін-40) ПАР у порівнянні з існуючими миючими засобами за найближчим аналогом: зменшується кількість складових компонентів з трьох до двох ПАР, що є біологічно м'якими; при знайдених мольних співвідношеннях компонентів - 0,3 (ДДСН) : 0,7 (Твін-40) вдалося досягти необхідної миючої здатності при кімнатній температурі; час приготування водного розчину ПАР скорочується до двох годин. Мала витрата реагентів при досягненні необхідного кінцевого результату дає значний економічний ефект. Технологія приготування синергетичної комбінації ДДСН - Твіну-40 з покращеними колоїдно-хімічними властивостями не потребує енергетичних витрат, є досить простою і безпечною для людини і навколишнього середовища.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Миючий засіб на основі синергетичної комбінації біологічно м'яких аніонної та неіоногенної поверхнево-активних речовин (ПАР), який **відрізняється** тим, що як аніонну ПАР використовують додецилсульфат натрію, а як неіоногенну ПАР - Твін-40 з мольним

співвідношенням компонентів - 0,3 (додецилсульфат натрію) : 0,7 (Твін-40), що дає змогу зменшити кількість реагентів та їх витрати.

Комп'ютерна верстка М. Ломалова

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601