Влияние новых хелатирующих агентов GLDA и MGDA на моющие средства

J. Seetz, G. Bongen, K. Henning

введение

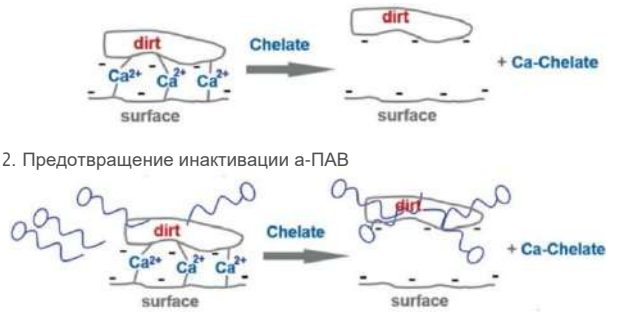
Современные сильные хелатирующие агенты GLDA (глутаминовая кислота N,N-диуксусная кислота) и MGDA (метилглициндиуксусная кислота) подвержены быстрому биоразложению и не маркируются как опасные. Они обладают способностью связывать ионы кальция и магния, которые скрепляют большинство пятен с поверхностью. Эти хелаты также способны удалять твердые карбонатные отложения, превращая их в водорастворимые хелаты металлов, также предотвращая инактивацию анионных поверхностно-активных веществ катионами жесткости воды, что значительно улучшит моющую способность средств.

Жесткая вода /Накипь

Отложения накипи и грязи на поверхностях обычно образуются катионами жесткости; кальцием и магнием. Эти катионы образуют "клей", который связывает большинство пятен с поверхностью и затрудняет удаление грязи. Связывая ионы жесткости и образуя водорастворимые хелаты металлов, хелатирующий агент удаляет этот Са “клей”. Кроме того, хелатирующими агентами предотвращается инактивация а-ПАВов, чувствительных к жесткости воды, таких как LAS и мыло.
Растворение накипи от жесткой воды хелатирующим агентом, повышает эффективность процесса очистки. Кроме того, предотвращая инактивацию анионных поверхностно-активных веществ, можно предотвратить другие нежелательные явления, такие как помутнение и флокуляция мыла (мыльная накипь). Для быстрого и эффективного разрыва связей ионов металлов с поверхностными отложениями, грязью, карбонатными солями и анионными поверхностно-активными веществами необходимы сильные хелатирующие агенты. Таким образом, моющая способность при низких температурах и более коротких циклах стирки может быть значительно улучшена (рис. 1).

Усиление моющей способности хелатирующим агентом

1. Удаление «кальциевого клея», который удерживает пятна на поверхности



3. Растворение солей жесткости

Рис. 1 Усиление моющей способности хелатирующим агентом

Хелатирующие агенты 1-го и 2-го поколений

Традиционные хелатирующие агенты, такие как фосфаты и аминополикарбоксилаты NTA (нитрилотриуксусная кислота), EDTA (этилендиаминтетрауксусная кислота) и DTPA (диэтилентриаминтетрауксусная кислота), которые относятся к 1 - му поколению хелатирующих агентов, имеют свои экологические и/или токсикологические недостатки. Фосфаты, как триполифосфат натрия (STPP), вызывают эвтрофикацию водоемов и приводят к широкому распространению экологических проблем. ЭДТА не поддается (легкому) биологическому разложению и должна маркироваться знаком опасности для здоровья GHS08 в ЕС от 10% и в США от 1 %. NTA является предполагаемым канцерогеном, а также маркируется одним и тем же знаком опасности в ЕС от 5% и в США от 1 %.
Хелатирующие агенты GLDA (глутаминовая кислота N,N-диуксусная кислота) и MGDA (метилглициндиуксусная кислота) относятся ко 2-му поколению. Эти 2 сильных хелата легко поддаются биологическому разложению, экологически безвредны и не маркируются как опасные. Структурно-химические формулы хелатирующих агентов 1-го и 2-го поколений приведены на рис. 2.

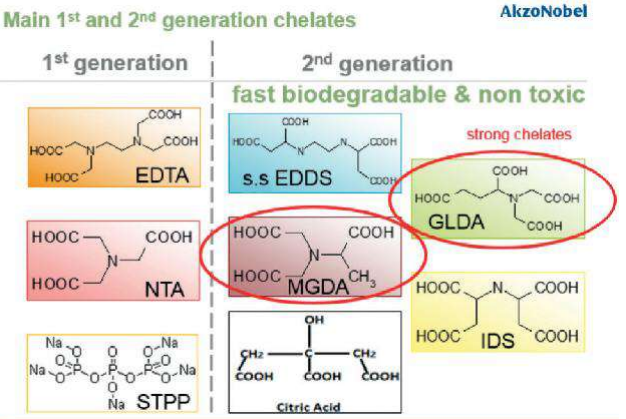


Fig. 2 Структурные химические формулы хелатов первого и второго поколений

Спектр эффективности хелатирующих агентов

Сильные хелатирующие агенты GLDA и MGDA быстро и эффективно разрывают связи между поверхностной накипью, грязью и анионными поверхностно-активными веществами. Они также прочно связываются с катионами тяжелых металлов, такими как железо, медь и цинк, и образуют водорастворимые хелаты металлов. Эти свойства поддерживают производительность GLDA и MGDA во многих областях применения.

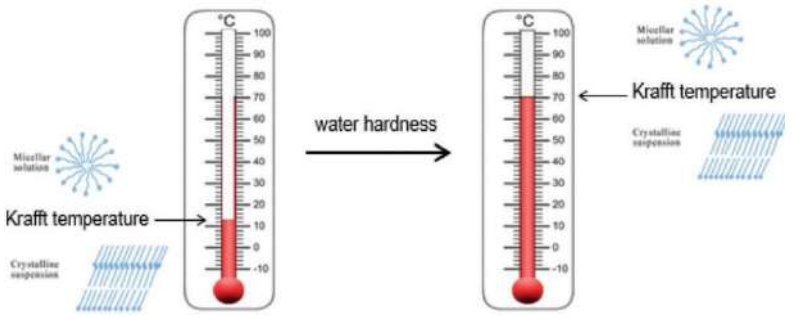


Fig.4 Жесткость воды повышает температуру Краффта анионных поверхностно-активных веществ до высокого уровня

Растворение отложений солей жесткости ($CaCO_3$)

Сильные хелатирующие агенты, такие как GLDA, MGDA, EDTA и NTA, которые образуют водорастворимые хелаты металлов, могут легко растворять соли жесткости. Плохо растворимые и или слабые хелатирующие агенты, такие как тетраэтилендиамин (метиленфосфоновая кислота) (EDTMP), иминодисукцинат (IDS), цитрат и STPP, не могут эффективно бороться с солями жесткости в воде и накипью. Рис.3 .

Инактивация аПАВ в жесткой воде

Температура Краффта (также известная как точка Краффта или критическая температура мицелл) анионного поверхностно-активного вещества - это минимальная температура, при которой поверхностно-активные вещества образуют мицеллы. Ниже температуры Краффта нет значения критической концентрации мицелл (КМЦ), то есть мицеллы не могут быть сформированы.

Температура Краффта - это точка фазового перехода, ниже которой поверхностно-активное вещество остается в кристаллической форме даже в водном растворе. Визуально эффект перехода ниже точки Краффта может быть аналогичен эффекту перехода точки помутнения, когда раствор становится мутным из-за того, что молекулы поверхностно-активного вещества подвергаются флокуляции. Жесткость воды поднимает точку Краффта анионных поверхностно-активных веществ на более высокий уровень. На рисунке. 4 показано влияние жесткости воды на температуру Краффта для анионного поверхностно-активного вещества линейного алкилбензолсульфоната (LAS).

При жесткости воды 100 ppm CaCO3 (≈6 dGH) температура Краффта повышается примерно до 70°C. Ниже этой температуры мицеллы не образуются. Это означает, что ниже этой температуры никакая очистка не возможна – моющее средство не работает.

Добавление сильных хелатирующих агентов связывает соли жесткости воды, температура Крафта снижется до ее минимального значения, и помутнения анионных поверхностно-активных веществ растворяются. Например, флокуляция мыл (мыльная накипь), образовавшихся с водопроводной водой при 8 dGH, может быть полностью растворена добавлением сильных хелатирующих агентов GLDA и MGDA, чего невозможно добиться со слабыми хелатирующими агентами, такими как цитрат натрия.

Прочность связей хелатирующих агентов и ионов металлов

Важным свойством хелатообразующих агентов является их способность координировать ионы многовалентных металлов. Эта реакция обратима. Для константы стабильности K между хелатирующим агентом и ионом металла справедлив “закон действия массы " или "закон равновесия" в соответствии со следующим уравнением:

Высокое значение K указывает на сильное связывание соответствующего иона металла, например, ионов кальция. Стабильность комплекса сильно зависит от величины pH. Условная константа стабильности K' учитывает влияние величины pH на равновесие комплекса металл + хелат.

на рисунке. 5 показаны условные константы стабильности K' для сильных хелатирующих агентов MGDA, GLDA и для слабого хелата – цитрата при pH 3 - 12

Fig.3 Молярная эффективность CaCO3 различными хелатирующими агентами (PH 8, время экспозиции 10 минут)

Рис. 5 Условная константа стабильности K′ кальция

Для достижения максимальной эффективности умягчения и очистки воды значение K' должно быть как можно выше. При pH =6. Эти три хелата имеют одинаковую (малую) прочность. При увеличении pH стабильность металл-хелата для GLDA и MGDA возрастает в 1000 раз (три единицы по логарифмической шкале), в то время как дальнейшее увеличение условной константы стабильности K' для цитрата натрия не происходит

Умягчение воды

Необходимое количество хелатирующего агента для умягчения воды определяется константой стабильности соответствующего иона металла и используемого хелатирующего агента. На рисунке. 6 жесткость воды (в ppm CaCO3) строится в зависимости от молярного количества добавленных хелатирующих агентов. С сильными хелатирующими агентами GLDA, MGDA и EDTA при жесткости воды 100 ppm CaCO3 (5,6 dGH) эквимолярное количество является достаточным для удаления всей жесткости воды. Для слабого хелата цитрата даже при избыточном количестве 7,2 моля цитрата (по сравнению с кальцием) полное умягчение воды не достигается.

Повышение эффективности продуктов

Способность хелатирующих агентов GLDA и MGDA образовывать водорастворимые хелаты кальция приводит к повышению стабильности продукта и эффективности технических и бытовых моющих и чистящих средств, средств для стирки

Моющие Средства Для Автомобилей

На рисунке. 7, продемонстрирована эффективность удаления автомобильной грязи без механического воздействия (бесконтактное).

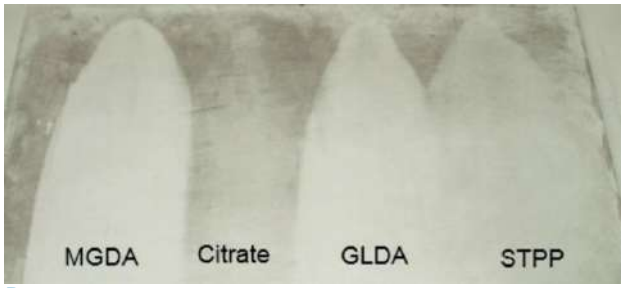


Рис. 7 Улучшенное бесконтактное удаление автомобильной грязи путем промывки чистящим раствором, содержащим сильные хелатирующие агенты MGDA и GLDA, по сравнению со слабыми хелатирующими агентами цитратом и STPP

Рецептуры основаны на 9 % Berol ® ENV226 Plus (смесь спирта узкого диапазона этоксилата и катионного со-ПАВа) и 4 % (на 100% активного вещества) хелатирующих агентов GLDA, MGDA, цитрата натрия и STPP. Рецепты были разбавлены 1: 60 мягкой водой (3 dGH).

В этом тесте бесконтактной очистки от AkzoNobel автомобильная грязь наносится кистью на металлическую пластину с белым покрытием, а затем чистящий раствор наливается сверху на вертикально расположенную пластину. Чистящий раствор стекает всего за несколько секунд. После этого панель промывают водопроводной водой и измеряют уровень загрязнения.
Хелатирующие агенты необходимы для быстрого удаления Ca "клея", который связывает грязь с поверхностью. Как видно, сильные хелатирующие агенты MGDA и GLDA дают лучшее удаление грязи по сравнению с более слабыми хелатами: цитратом и STPP. Для полной очистки за короткое время контакта (характерное для мойки автомобилей) количество хелата должно быть примерно в 3 раза выше по сравнению с ионами жесткости воды.

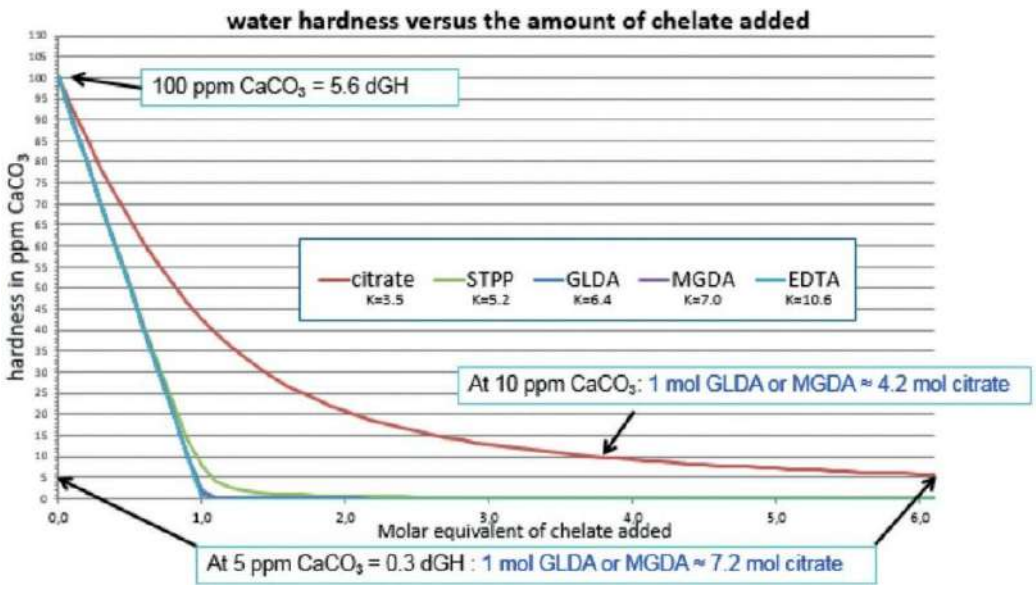


Рис. 6 Необходимое для умягчения воды количество хелатирующего агента определяется прочностью образующегося хелата металла

Чистящие средства для кухни

Эффективность чистящих средств для кухни проверяется с помощью трудноудаляемой грязи, такой как мясной соус (грязь 1) или смесь арахисового, рапсового, подсолнечного масла и растительного жира, смешанного с сажей и красным красителем (грязь 2). Грязь выкладывают на пластину из нержавеющей стали и выдерживают при температуре 200°C в течение 20 минут и при температуре 135°C в течение 6 часов, соответственно. Затем с помощью тестера блеска и стирания удаление грязи определяется визуально после нескольких стирающих движений.

Были испытаны три образца кухонных чистящих средств, продающихся в Германии, (коммерческие доступные модели A, B и C), испытанные в немецком потребительском тесте кухонных чистящих средств Stiftung Warentest (опубликованное в журнале “test de” от 06-2016 года). Составы чистящих средств, характеристики продукта и классификация приведены в Табл. 1. Четвёртый испытанный рецепт - это коммерчески доступный в Бенилюксе очиститель Dasty, содержащий Берол R648 NG (катионный гидротроп и со-ПАВ) и триполифосфат калия (KTPP) в качестве комплексообразователя. Последний рецепт не содержит никаких неводных растворителей. Достигнутые показатели очистки показаны на рис. 8 (соус, 115 стираний/протирочных движений) и на рис. 9 (растительное масло / жир, 170 стираний). Очевидно, что 4-й рецепт превосходит эффективность очистки средств A, B и C в обоих тестах.

Было проведено еще одно испытание, чтобы выяснить, можно ли повысить эффективность очистки Dasty путем замены неиогенного поверхностно-активного вещества C9-C11 Pareth-4 на узкополосный неиогенный C9-C11 4 EO (Berol 260) и одновременной замены комплексообразователя триполифосфат калия (TKPP) более сильным хелатирующим агентом GLDA. Было приготовлено два состава. Один без органического растворителя (JH#1) и один с добавлением неводного растворителя 1 - пропокси-пропанол-2 (PnP, в JH#2). Соответствующие составы приведены в Табл. 2. Результаты испытаний на удаление грязи с использованием загрязнения растительным маслом и жиром (почва 2) приведены на рис. 10. Составы JH#1 и JH#2, содержащие неиогенные C9-C11 4 EO (Berol 260), катионный со-ПАВ Berol R648 НГ и сильный хелатирующий агент GLDA (Dissolvine ® GL-38) превзошли лучший на рынке продукт, доступный на сегодняшний день. Добавление небольшого количества неводного растворителя к JH#1, приводящее к JH#2, еще больше повышает эффективность очистки.

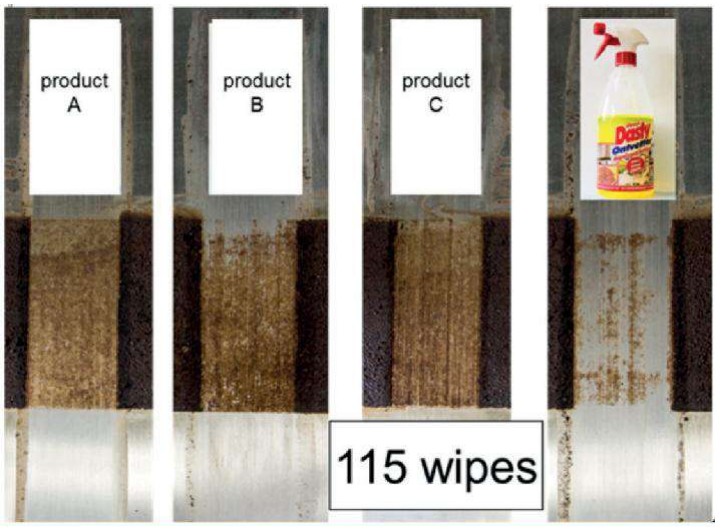


Рис. 8 Определение эффективности кухонных моющих средств в скраб-тесте на загрязнении из мясного соуса (грязь 1, tests: *Julius Hoesch*, Düren)

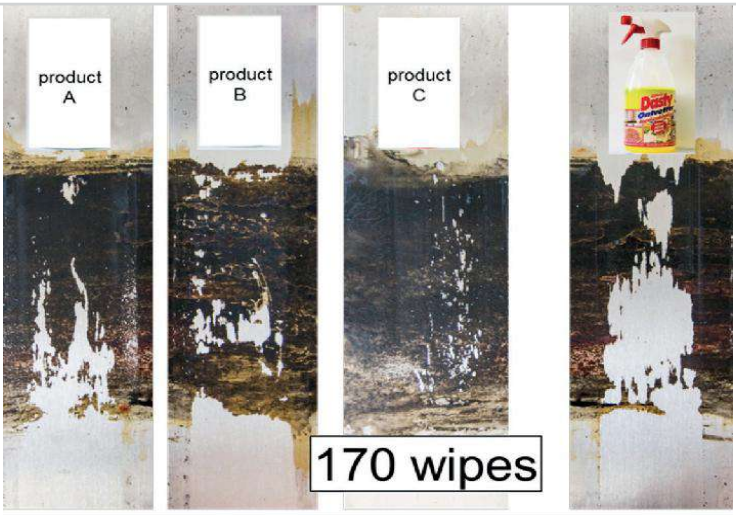


Рис. 9 Определение эффективности кухонных моющих средств в скраб-тесте на загрязнении из арахисового, рапсового, подсолнечного масел, растительного жира в смеси с сажей и красителя (soil 2 ,tests: *Julius Hoesch*, Düren)

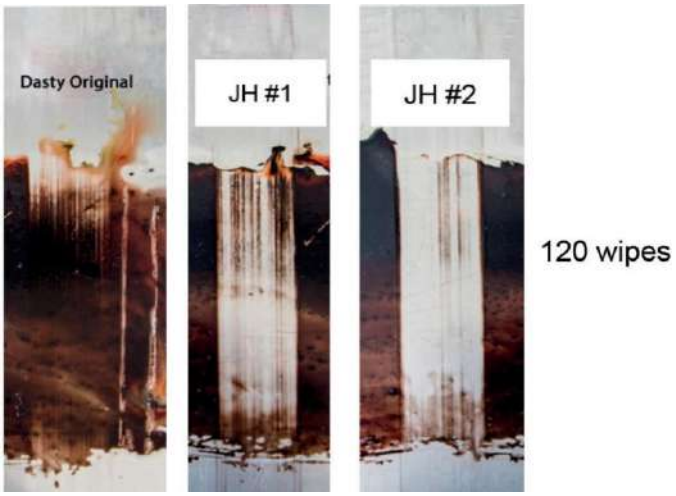


Рис. 10 Определение эффективности очистки с помощью неиогенного ПАВ C9-C11 4 EO (Berol 260), хелатирующего агента GLDA и неводного растворителя PnP (Составы JH #1 and JH #2 *Julius Hoesch, Düren*; tests: *Julius Hoesch*, Düren)

Характеристики продуктов	Tecm Stiftung Warentest Consumer magazine "test de" of 06-2016			Продукт – рынок Бенилюкс
	Продакт А	Product B	Product C	Dasty
Оценка в немецком потребительском тесте от 06-2016	Очень хорошо	Хорошо	Плохо	В тесте не участвовал
pH	10.5	10.8	10.5	10.8
Сухих веществ при 105 °C (%)	2.8	2.4	1.8	6.6
ПАВ	LAS	Lauramine oxide, hexyl alcohol 5 EO	Secondary alcohol ethoxylate	C9-11 Pareth-4 Berol R648 NG (катионный гидротропный со-ПАВ)
Хелат/комплексообразователь	$NaHCO_3$	HEDP Na_2CO_3	IDS	Триполифосфат калия
Неводный растворитель	Phenoxy isopropanol	Butoxy propanol	Butoxy propanol	–

Таб.1 Оценка, состав и характеристики тестированных чистящих средств

Состав	Рыночный продукт Dasty	Состав JH #1	Состав JH #2
pH	10.8	10.8*	10.8*
Сухой остаток (%)	6.6	4.3	4.3
ПАВ	C9-11 Pareth-4 Berol R648 NG (cationic hydrotrope and co-surfactant)	1.6 % Berol 260 1.6% Berol R 648 NG (60%)	1.6 % Berol 260 1.6% Berol R 648 NG (60%)
Хелат /Комплексообразователь	TKPP	2.0 % Dissolvine® GL-38 (38 % GLDA-Na_4)	2.0 % Dissolvine® GL-38 (38 % GLDA-Na_4)
Ethanolamine /Этаноламин	–	3.0 %	3.0 %
Растворитель	–	–	2.5 % PnP
Вода	ad 100	91.8 % (demineralized)	89.3 % (demineralized)

Таб.2 Повышение производительности кухонных моющих средств с помощью неиогенного ПАВ C9-C11 4 EO (Berol 260), хелатирующего агента GLDA и неагрессивного растворителя PnP (составы JH #1 и JH #2 *Julius Hoesch*, Düren; tests)

Средства для стирки

Сильные хелатирующие агенты GLDA и MGDA предлагают преимущества при создании рецептур и применении в зависимости от применяемой концентрации.

Для жидких продуктов требуется гораздо меньше (на 50% и более) консервантов при добавлении всего 0,2-0,3% хелата GLDA. Это связано с тем, что хелаты лишают защитные оболочки микроорганизмов многовалентных катионов, что ослабляет их внешнюю поверхность, и делает более уязвимыми для действия биоцидов. GLDA и MGDA более эффективны по сравнению с EDTA.

Всего 0,2 до 0,3 % хелата (GLDA) дает большую гибкость в работе с технологической водой и Са из энзимов, а также увеличивает срок годности и стабильность жидких составов за счет замедленной процессов помутнения, улучшения стабильности цвета и замедления окислительного распада масел и отдушек.

При добавлении 3-5% хелатов (GLDA и MGDA) требуется меньше анионных поверхностно-активных веществ, так как в процессе стирки не образуются отложения кальция и мыла*. Сверхкомпактные (концентрированные) жидкие средства с 10% и более GLDA в составе значительно снижают производственные и логистические расходы (затраты на упаковку, транспортировку, хранение) и имеют лучший экологический профиль.

GLDA и MGDA улучшают процесс очистки белья. В общем, тяжелые металлы препятствуют удалению пятен. Уже 2% хелата улучшает удаление пятен, которые образуются тяжелыми металлами (либо содержат их в той или иной форме), такими как железо и, например, солнцезащитным ингредиентом косметических средств авобензон. Количество хелата от 2 до 4% улучшает защиту цвета и удержание одежды. Лучшее удаление грязи достигается при низких температурах, коротких циклах промывки и меньшем перемешивании за счет удаления «кальциевого клея» и предотвращения инактивации анионных ПАВ. При добавлении 5-10% хелата образуется меньше мыльной накипи и отложений карбоната кальция на белье, что приводит к лучшей смываемости, меньшему поседению и улучшает белизну. Кроме того, улучшается техническое состояние стиральных машин за счет устранения накипи мыльной и известковой накипи на теплообменниках (без дополнительных средств для профилактики и удаления накипи!).

** Мыльная накипь (soap scum) или известковое мыло (lime soap) - это белое твердое нерастворимое вещество, состоящее из стеарата кальция, стеарата магния и аналогичных производных щелочных металлов и жирных кислот, являются результатом добавления мыла и других анионных поверхностно-активных веществ в жесткую воду.*

Средства для мытья посуды

При автоматической мойке посуды (ADW) катионы жесткой воды образуют с карбонатом и грязью нерастворимые соли, которые осаждаются в чистящем растворе и в виде накипи на столовых приборах и посуде. Эти отложения могут еще больше накапливаться в результате недостаточного процесса промывки и сушки, что приводит к появлению налета и пятен.

Сильные хелатирующие агенты, такие как GLDA, MGDA, EDTA и NTA, не только смягчают воду, но и обладают способностью растворять отложения и, таким образом, предотвращают их. Слабые хелатирующие агенты, такие как цитрат, не могут повторно растворить эти отложения. Для продуктов для автоматической мойки посуды (ADW) All-in-1 обычно требуется эквимолярное количество хелатов к катионам жесткой воды. Кроме того, добавление ингибиторов роста кристаллов (таких как полимеры или фосфонаты), которые препятствуют появлению такой из пленки CaCO3 на стадии промывки, имеет решающее значение.

При промышленном мытье посуды остатки темно-коричневых чайных пятен часто рассматриваются как самые трудные пятна для удаления. Механическое мытье посуды (MDW) обычно осуществляется с помощью чистящих средств, содержащих большое количество гидроксида натрия и большое количество сильных комплексообразователей (таких как EDTA, NTA, GLDA или MGDA). Оба компонента являются ключевыми для удаления чайных пятен с посуды. Сочетание высокой щелочности с более слабыми хелатами, такими как тетракалийпирофосфат, тринатрийцитрат и триполифосфат калия, не приводит к удовлетворительному удалению чайных пятен. GLDA имеет значительно более высокую растворимость в растворе, содержащем большое количество каустической соды, чем все другие хелаты. Высокая растворимость GLDA делает возможными (ультра) компактные MDW-капсулы. На рис. . 11 показана растворимость хелатов натрия в зависимости от концентрации гидроксида натрия.

Средства для ручного мытья посуды

Что касается средств для мытья посуды руками, добавление GLDA даст более стабильную рецептуру, большую пену и более высокий блеск на посуде из - за того, что меньше кальция взаимодействует с анионными поверхностно-активными веществами. Состав также будет нуждаться в меньшем количестве консервантов и, следовательно, вероятно, более благоприятен для кожи. Средства для мытья ручного посуды, содержащие GLDA, очень эффективны и заменяют всю ночь замачивания 10 минутами.

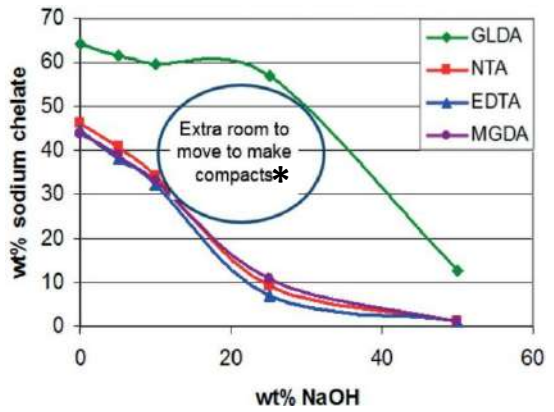


Рис. 11 Растворимость хелата натрия в зависимости от концентрации каустической сод ы NaOH

* Дополнительное пространство для создания компактных средств.

Вывод

Для многих моющих и чистящих средств небольшие количества хелатов могут быть использованы для стабилизации рецептуры и уменьшения количества необходимых консервантов. Большее количество хелатов, добавляемых в эти продукты, значительно улучшает результаты очистки, за счет связывания ионов жёсткости.

Многие продукты I&I рынка (TMC) содержать высокие концентрации MGDA (Dissolvine ® M-40) и GLDA (Dissolvine® GL-47-S и Dissolvine ® GL-38).

В настоящее время многие средства по уходу за домом имеют все больше этих зелёных хелатов GLDA и MGDA в составе для получения идеальных результатов очистки при низкой температуре и коротких циклах стирки и мойки.

контакты

Jan Seetz
Technical Development Manager
Chelates, Ethylene & Sulfur Derivatives
Akzo Nobel Functional Chemicals B.V.
Zutphenseweg 10
7418 AJ Deventer
PO Box 10
7400 AA Deventer | The Netherlands
Tel.: +31 6 53 81 73 91
E-Mail: jan.seetz@akzonobel.com

Gabi Bongen
JULIUS HOESCH GmbH & Co. KG
Anwendungstechnik
Birkendorfer Str. 5
52353 Düren | Germany
Tel.: +49 24 21 80 72 20
E-Mail: g.bongen@julius-hoesch.de

Klaus Henning
Mörikeweg 12
71111 Waldenbuch | Germany
Tel.: +49 71 57 53 45 56

Перевод выполнен ООО ПК «Девелопмент Групп»: поставка перекиси водорода и хелатов из Европы / translated by IC Development Group LLC: hydrogen peroxide and green chelates supplier
www.dv-gr.ru 1@dv-gr.ru +7 831 216 23 00, 215 09 39