

(19) **DANMARK**



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT**

(11) **154347 B**



(21) Patentansøgning nr.: 1777/77

(51) Int.Cl.⁴ **C 11 D 10/04**

(22) Indleveringsdag: 22 apr 1977

(41) Alm. tilgængelig: 23 okt 1977

(44) Fremlagt: 07 nov 1988

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 22 apr 1976 US 679303

(71) Ansøger: *COLGATE-PALMOLIVE COMPANY; 300 Park Avenue; New York; N.Y. 10022, US

(72) Opfinder: Giuseppe *Borrello; IT

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) **Vaskemiddel og fremgangsmåde til fremstilling deraf**

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 3562167, 3664962

DK 154347 B

Opfindelsen angår et forbedret vaskemiddel og nærmere betegnet et vaskemiddel, som er i stand til at blive formet til en vandopløselig, blød, fordelelig, formstabil, fast og eventuelt transparent vaskemiddelgenstand, genstande fremstillet ud fra et sådant materiale samt fremgangsmåder til fremstilling af sådanne materialer og genstande.

Transparente sæber og fremgangsmåder til fremstilling deraf har været velkendte og stået til rådighed i temmelig mange år. Da sådanne sæber er dyrere at fremstille, har de generelt været betragtet som luksusgenstande, og deres transparente egenskaber har været betragtet som ensbetydende med høj renhed og neutralitet. Sådanne

produkter har næsten udelukkende været benyttet på toiletartikel-
området, d.v.s. til badning og vask af hænder og ansigt etc. Sam-
men med uigennemsigtige sæber er de imidlertid ikke helt tilfreds-
stillende, især med hensyn til deres renseeffektivitet i hårdt vand
5 og/eller med hensyn til visse af de syntetiske fibermaterialer og/
eller med hensyn til let fremstilling etc.

I USA patentskrift nr. 3.562.167 beskrives et materiale, som siges
at være egnet til formning af transparente vaskemiddelstænger og
10 -stykker, der er anvendelige i hårdt vand. Sådanne materialer,
stænger og stykker samt fremgangsmåderne, der er omhandlet til deres
fremstilling, har vist sig at lide af et antal ulemper. Nærmere be-
tegnet er produkterne særdeles hygroskopiske, hvorved de resulteren-
de stænger og stykker let absorberer fugt fra atmosfæren, især under
15 betingelser med høj relativ fugtighed, bliver klæbende og mister
deres transparens. Klæbrighed er selvsagt uheldig hos materialerne
ifølge den foreliggende opfindelse. Produkterne er endvidere rin-
gere i henseende til vandopløselighed, renseevne og pletfjernelse,
som selvsagt er vigtige egenskaber hos et vaskemiddel, især et plet-
20 rensende vaskemiddelstykke.

Pletrensende vaskemiddelstykker kendes ligeledes, men lider på lig-
nende måde af et antal ulemper. USA patentskrift nr. 3.417.023 om-
handler således et pletrensende stykke fremstillet af et materiale
25 indeholdende flygtige opløsningsmidler, som har tendens til hurtigt
at fordampe fra vaskemiddelstykket for til sidst at efterlade et
hårdt, skrumpet produkt, der er ude af stand til at blive fordelt
lokalt på forurenede fibrøst eller andet materiale, medmindre det
først fugtes med vand. Det resulterende vaskemiddelstykke er end-
30 videre utilstrækkeligt opløseligt, især i hårdt vand, og utilstræk-
keligt effektivt til rensning af visse typer syntetiske fibermate-
rialer, snavs og vandopløselige pletter, såsom kuglepenneblæk,
motorolie, kropsolier, læbestift og/eller skosvarte og lignende.
Endvidere vedrører dette patentskrift ikke produkter, som er trans-
35 parente.

USA patentskrift nr. 3.664.962 omhandler et pletfjernende stykke,
men tager på lignende måde ikke sigte på produkter, som er transpa-
rente. Det indebærer også udelukkende brug af højtsmeltende natrium
stearatsæbe med højere molekulvægt og anvender for lav en mængde

syntetisk detergent og polyvalent alkohol, hvilket har vist sig at resultere i mangler i henseende til renseevnen.

5 Den foreliggende opfindelses formål er at angive vaskemidler, formgivne vaskemiddelgenstande og fremgangsmåder til fremstilling deraf, som ikke vil lide af en eller flere af de ovennævnte ulemper.

10 Der er ifølge opfindelsen opnået et forbedret materiale, der er i stand til at blive formet til en vandopløselig, blød, fordelelig, men formstabil fast, formgivet vaskemiddelgenstand, såsom et vaskemiddelstykke, der især er anvendeligt som en forvask-plet-reanser.

15 Der er endvidere opnået en sådan genstand, der er transparent.

Endelig er der ifølge opfindelsen opnået en fremgangsmåde til fremstilling af sådanne materialer, hvilken fremgangsmåde undgår nødvendigheden af at opløse en fedtsyresæbe i varmt, organisk opløsningsmiddel.

25 En yderligere fordel ved opfindelsen er at angive et vaskemiddel samt bløde, fordelelige, men formstabile, faste, formgivne vaskemiddelgenstande, som har forbedrede rensevirkninger på mange forskellige typer snavs og pletter og over for mange forskellige typer overflader, især kunstige overflader, såsom tekstiler, eller som kan indstilles til forbedret effektivitet til rensning af særlige typer snavs, pletter og overflader.

30 Andre fordele vil fremgå af den efterfølgende beskrivelse.

Opnåelsen af en eller flere af de ovennævnte fordele muliggøres ved hjælp af opfindelsen, som omfatter angivelsen af et vaskemiddel, der er ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del angivne.

Følgende mængdeangivelser er efter vægt

I. en grundmasse omfattende

A. som sæbekomponent 2-25% af en eller flere alkalimetal-, jordalkalimetal- (f.eks. magneisum etc.), ammonium- eller aminsalte af

fedtsyrer med gennemsnitligt 6-30 carbonatomer pr. molekyle, hvilken sæbekomponent i grundmassen tilvejebringer højst 6% C_{22} - og højere sæber, fortrinsvis højst 4,5% og mest foretrukket højst 3%, højst 8% C_{20} - og højere sæber, fortrinsvis højst 6% og mest foretrukket højst 4%, højst 20% C_{18} - og højere sæber, fortrinsvis højst 18% og mest foretrukket højst 15%, med det forbehold, at hver af nævnte procenter kan forøges med 2% for hver procent sæbe, som benyttes, i tilfælde af at sæben foreligger i form af en kaliumsæbe, og hvor den benyttede sæbe yderligere har et vejet gennemsnitligt carbonindhold på mindst C_{14} , hvilket carbonindhold, for så vidt angår umættede dele, beregnes på grundlag af det faktiske carbonindhold minus 6,

B. som syntetisk detergentkomponent 5% til 88% af mindst ét anionisk organisk sulfonat, anionisk organisk phosphat, anionisk alkoholsulfat, anionisk ethersulfat eller ikke-ionisk alifatisk detergent, og

C. som opløsningsmiddelkomponent 10-70% af mindst ét normalt flydende, i det væsentlige ikke-flygtigt organisk opløsningsmiddel med et kogepunkt på mindst ca. 100°C , således som defineret i det følgende, og

II. en vandkomponent (D), der udgør 0,1-35 dele pr. 100 dele af nævnte grundmasse, hvilken grundmasse samt vandkomponenten er afpasset til opnåelse af vandopløselige, formstabile, bløde, fordelelige, faste formgivne vaskemiddelgenstande.

Grundmassesammensætningerne ifølge opfindelsen er angivet i fig. 1, hvori arealet afgrænset ved hjælp af linier, der forbinder punkterne A, B, C og D, repræsenterer sådanne sammensætninger, og arealet afgrænset af linier, der forbinder punkterne E, F, G og H, repræsenterer foretrukne grundmassesammensætninger.

Opnåelse af sådanne muliggøres også ifølge et andet træk ved opfindelsen, som indbefatter angivelse af en fremgangsmåde til fremstilling af det ovenfor anførte materiale ved smeltning af de frie fedtsyrer, som er indeholdt i komponent A, blanding af de smeltede fedtsyrer med komponent C til dannelselse af en homogen væske og iblanding deri ved en temperatur over smeltepunktet for nævnte frie fedtsyrer og i nærværelse af komponenterne B og D af tilstrækkelige mængder

alkalimetal-, jordalkalimetal-, ammonium- eller aminsaltdannende baser til forsæbning og neutralisering af nævnte fedtsyrer, hvorved deres alkalimetal-, jordalkalimetal-, ammonium- eller aminsalte dannes in situ.

5 Materialerne ifølge opfindelsen formgives fortrinsvis, generelt ved udhældning af det smeltede materiale i en fjernelig form eller den emballage eller beholder, hvori materialet skal dispensereres og/eller benyttes, samt ved at lade materialet køle og størkne deri til dannelse af et stykke af enhver ønsket størrelse og tværsnits-
10 form, f.eks. cirkulær, oval, kvadratisk, rektangulær, trekantet, heksagonal etc. Der kan imidlertid frembringes enhver anden facon, som kan være særlig hensigtsmæssig for en påtænkt anvendelse. Den kan f.eks. være usymmetrisk eller symmetrisk, kugleformet, terningformet, ægformet, skiveformet med en omkreds af enhver ønsket udformning etc. Anvendt her og i de efterfølgende krav skal udtrykket "stykke" følgelig indbefatte de ovennævnte faconer og i virkeligheden enhver facon af en transparent, vandopløselig, blød, fordelelig, fast, formgivet vaskemiddelgenstand. Udtrykket "blød" skal indbefatte genstande, der sædvanligvis betragtes som hårde eller med hård overflade, idet der i stedet refereres til en fast konsistens med en temmelig blød overflade, som let overføres til det sted på den forurenede overflade, generelt en tekstiloverflade, mod hvilken stykket gnides, d.v.s. spredes. Specifikke parametre for og metoder til bestemmelse af "blødgørere" og "fordelighed" vil
20 blive anført i det følgende. Eftersom materialerne og stykkerne ifølge opfindelsen endvidere indeholder en betydelig mængde vandopløselige opløsningsmidler, vil det forstås, at udtrykket "vandopløselig" her benyttes til at betyde, at hinden eller laget af et sådant materiale, der påføres lokalt på det forurenede tekstilareal eller lignende, er så let at dispergere i det derefter benyttede van-
30 dige vaskemiddelbad eller -system, som om den var effektivt vandopløselig. Med udtrykket "formstabil" menes den fysiske stabilitetstilstand af faconen under omgivelsernes betingelser (f.eks. 0°C til ca. 40°C, relativ fugtighed fra 0% til 100%), hvorved produktet ikke
35 skrumper, ekspanderer, deformerer eller flyder i nogen betydelig grad.

Foruden at muliggøre opnåelsen af den særdeles ønskværdige æstetiske tiltrækning, som klar, farveløs eller farvet transparens indebærer,

har vaskemiddelstykkerne ifølge opfindelsen forbedrede egenskaber med hensyn til vandopløselighed, renseevne, solubilisering og/eller løsnelse af pletter, snavshinder og andet fremmed, uønsket materiale på den overflade, der behandles, og/eller stabilitet og modstandsevne mod ændringer i konsistens, form, transparens og overfladeblødhed, der sædvanligvis forårsages af omgivelsernes betingelser i form af varme og fugt, tab af flygtige komponenter ved fordampning etc. De er usædvanligt effektive som forvask-pletfjernere, d.v.s. til påføring på lokalt forurenede områder af tekstilet, plasten eller af en anden genstand, der rengøres før vask af hele genstanden i ethvert ønsket vandigt varmt eller koldt vaskemiddelbad eller -system. De kan i virkeligheden være anvendelige som forudgående tør-rensende pletfjernelsesmidler, især i betragtning af det relativt høje indhold af organisk, vandopløseligt opløsningsmiddel, de kan indeholde.

Materialerne ifølge opfindelsen er yderligere særlig egnede til formning til de ønskede stykker, idet de sammensættes til opnåelse af optimale fluiditets- eller viskositetsegenskaber, når de smeltes før formgivningstrinet for stykkerne, samt til muliggørelse af hurtig størkning til den stykkefacon, der betragtes som nødvendig til opnåelse af den ønskede transparens. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen til fremstilling af sådanne materialer er relativt mere simpel og hurtig, især under anvendelse af de mere opløselige fedtsyrer med lavere molekyelvægt, hvilke syrer neutraliseres eller forsæbes in situ.

Vedrørende de nedenfor omtalte begrænsninger kan fedtsyrerne, der benyttes til fremstilling af sæberne i komponent A, her indeholde ca. 6-30 eller flere, fortrinsvis 8-22 carbonatomer og være af animalsk, vegetabilsk, mineralsk eller syntetisk oprindelse samt være mættede eller umættede hydrocarboncarboxylsyrer med lige eller mono- eller polyforgrenet kæde. Blot som eksempler på sådanne syrer kan der nævnes capronsyre, caprylsyre, caprinsyre, laurinsyre, myristinsyre, stearinsyre, eicosansyre, oleinsyre, elaidinsyre, isostearinsyre, palmitinsyre, undecylensyre, tridecylensyre, pentadecylensyre, 2-lavere alkyl-højere alkansyrer (såsom 2-methyltridecansyre, 2-methylpentadecansyre eller 2-methylheptadecansyre) eller andre mættede eller umættede fedtsyrer. Dicarboxylsyrer kan også anvendes, såsom dimeriseret linolensyre. Andre syrer med højere molekyelvægt,

såsom kolofonium- eller talloliesyrer, f. eks. abietinsyre, kan anvendes.

Til opnåelse af optimal opløselighed, produktkonsistens, viskositet, smelte- samt størkningsegenskaber anvendes blandinger eller blandinger af ovennævnte og andre typer fedtsyrer fortrinsvis, hvilke blandinger indeholder højst ca. 15% umættede fedtsyrer, højst 5% fedtsyrer, der indeholder mere end 18 carbonatomer, og fortrinsvis mindst ca. 5%, men højst ca. 70% fedtsyrer med 18 carbonatomer, fortrinsvis stearinsyre. En foretrukken klasse fedtsyreblandinger kan f.eks. indeholde ca. 0-5% C₈, 0-10% C₁₀, 0-30% C₁₂, 0-20% C₁₄, 10-50% C₁₆ og 5-70% C₁₈-mættede fedtsyrer. Let tilgængelige i handelen gående blandinger samt blandinger af sådanne blandinger til opnåelse af den mest egnede fordeling af fedtsyrer, der kan anvendes, indbefatter destillerede palme- og palmekerneoliefedtsyrer, destillerede kokosnødoliefedtsyrer, hydrogenerede talgfedtsyrer og i handelen gående stearinsyre. Fedtsyreindholdet er anført i vægtdele af flere sådanne blandinger, samt blandinger deraf, illustreret i den efterfølgende tabel.

Tabel I

	a	b	c	d	e	f	g	h
C ₈	--	4,0	--	2,0	--	2,0	1,3	2,7
C ₁₀	--	3,0	8,6	1,5	--	1,5	1,0	2,0
C ₁₂	--	45,0	66,2	22,5	--	22,5	15,0	30,1
C ₁₄	3,0	19,0	25,0	11,0	--	9,5	8,3	13,7
C ₁₆	30,0	11,0	--	20,5	50+5	30,5	23,7	17,4
C ₁₈	65,0	4,0	--	34,5	43+4	23,5	44,6	24,3
Max. Umæt.	2,0	12,0	--	7,0	4,0	8,0	5,0	8,7

I ovennævnte tabel er

blanding a = i handelen gående hydrogenerede talgfedtsyrer

b = i handelen gående destillerede kokosnødoliefedtsyrer

c = i handelen gående syntetiske fedtsyrer

d = 1:1 blanding af a og b

e = i handelen gående stearinsyre

f = 1:1 blanding af b og e

g = 2:1 blanding af a og b

h = 1:2 blanding af a og b

Til in situ-forsæbningen af disse fedtsyrer ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan der anvendes enhver alkalimetal-, jordalkalimetal-, ammonium- eller aminsaltdannende base, f.eks. natrium-, kalium-, magnesium- eller ammoniumhydroxider, mono-di- eller triethanol- eller
5 -propanolaminer eller enhver anden sådan base, der resulterer i et vandopløseligt salt eller en sæbe af fedtsyren, der forsæbes. Basen foreligger fortrinsvis i form af en koncentreret vandig opløsning eller dispersion, f.eks. med en koncentration på ca. 20-49%, og ved
ca. temperaturen af den smeltede fedtsyre, når den blandes med den-
10 ne. En tilnærmelsesvis støkiometrisk basemængde anvendes fortrinsvis, medmindre der ønskes et produkt indeholdende ringe mængder overskydende fedtsyre eller base.

Foruden den kendte rensefunktion bibringer komponent A-sæben vaske-
15 middelstykkerne ifølge opfindelsen krop, fasthed og ikke-klæbende egenskaber. Anvendelse af en for høj mængde komponent A til fremstilling af produkterne ifølge opfindelsen kan imidlertid forøge smelte- eller fluidiseringstemperaturen (til ca. 110°C eller mere), viskositeten af det varme, smeltede fluidum samt størkningshastig-
20 heden deraf for meget, hvorved korrekt funktion af stykkefremstillingsprocessen forhindre, og der fremkommer tendens til for kraftig reduktion af transparensen og opløsningshastigheden for det resulterende stykke. Anvendelse af en for lav mængde af komponenten A reducerer på den anden side viskositeten af det varme, smeltede fluidum og størkningshastigheden deraf for meget, foruden at den resul-
25 terer i stykker, der er for bløde og klistrede ved enhver mængde af komponenterne B og C.

Vaskemidlerne og vaskemiddelstykkerne ifølge opfindelsen kan indeholde ca. 2-25%, fortrinsvis ca. 4 til mindre end 15% og mest foretrukket ca. 6-12% af komponenten A, hvoraf mindst ca. 40% fortrinsvis er eller er ækvivalente med alkalimetalsaltene af hydrogenerede talgfedtsyrer.
30

Som komponent B kan der anvendes i hovedsagen enhver vandopløselig syntetisk organisk detergent, eller blandinger deraf, af den kationiske eller amfotere type eller af typen anionisk sulfonat og sulfat eller af den ikke-ioniske alifatiske type, idet passende beskrivelse af disse findes i McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers",
35 årgang 1969, og i "Surface Active Agents" af Schwartz, Perry and

Berch, bind 11, 1958 (Interscience Publishers), hvilke beskrivelser inkorporeres her ved henvisningen dertil.

5 Egnede kationiske detergenter indbefatter generelt de kvaternære ammoniumforbindelser, der kan beskrives som indeholdende, foruden den sædvanlige halogenid- (chlorid, bromid, jodid etc.), sulfat-, phosphat- eller anden anion, alifatiske og/eller alicykliske grupper, fortrinsvis alkyl og/eller aralkyl, som via carbonatomer deri er bundet til nitrogenatomets øvrige fire til rådighed stående bindingspositioner, idet to eller tre af nævnte grupper kan være tilknyttet til dannelsen af en heterocyklisk ring med nitrogenatomet, og idet mindst én af disse grupper er alifatisk med mindst 8 og indtil 22 eller flere carbonatomer. Som eksempler på sådanne kationiske detergenter kan der nævnes distearyldimethylammoniumchlorid, 15 stearyldimethylbenzylammoniumchlorid, kokosnødalkyldimethylbenzylammoniumchlorid, dikokosnødalkyldimethylammoniumbromid, cetylpyridiniumjodid og cetylpyridiniumbromid samt cetyltrimethylammoniumbromid og lignende.

20 Egnede amfotere detergenter, som forener potentielt anioniske og kationiske grupper i ét molekyle, indbefatter alkyl- β -iminodipropionater og iminopropionater samt langkædede imidazolderivater. Illustrative eksempler omfatter dinatriumsaltet af lauroyl-cykloimidinium-1-ethoxyethionsyre-2-ethionsyre, dodecyl- β -alanin, det indre 25 salt af 2-trimethylaminolaurinsyre og som zwitterioniske forbindelser de substituerede betainer, såsom alkyldimethylammoniumacetater. Flere eksempler på denne klasse zwitterioniske forbindelser er omhandlet i canadisk patentskrift nr. 696.355.

30 Passende anioniske vandopløselige detergenter omfatter alkylarylsulfonaterne, især de højere (f.eks. 10-20 eller flere carbonatomer) alkylbenzensulfonatsalte, fortrinsvis de alkylbenzensulfonater, hvori alkylgruppen indeholder 10-16 carbonatomer. Alkylgruppen er fortrinsvis lineær, og særlig foretrukne er de forbindelser, som har 35 gennemsnitlige alkylkædelængder på ca. 11-13 eller 14 carbonatomer, såsom de lineære dodecylbenzensulfonatsalte.

Alkylbenzensulfonatet har fortrinsvis også et højt indhold af 3-alkylphenylisomeren og et tilsvarende lavt indhold (noget under 50%) af 2- og 4-alkylphenylisomerene. En sådan passende detergenttype er beskrevet i USA patentskrift nr. 3.320.174.

Typiske eksempler på anvendelige anioniske detergenter er endvidere olefinsulfonatsaltene. Generelt indeholder de langkædede alkenylsulfonater eller langkædede hydroxyalkansulfonater (med OH-gruppen placeret ved et carbonatom, som ikke er direkte knyttet til det carbonatom, som bærer $-SO_3$ -gruppen). Sædvanligvis omfatter olefinsulfonatdetergenten en blanding af disse to forbindelsestyper i varierende mængder, ofte sammen med langkædede disulfonater eller sulfatsulfonater. Sådanne olefinsulfonater er beskrevet i mange patentskrifter, såsom USA patentskrifterne nr. 2.061.618, 3.409.637, 3.332.880, 3.420.875, 3.428.654 og 3.506.580 samt i britisk patentskrift nr. 1.139.158 og i en artikel af Baumann et al. i Fette-Seifen-Anstrichmittel, bind 72, nr. 4 på siderne 247-253 (1970). Alle de ovennævnte litteratursteder inkorporeres heri ved henvisningen dertil. Som nævnt i disse patentskrifter og i den offentliggjorte litteratur kan olefinsulfonaterne fremstilles ud fra ligekædede α -olefiner, indre olefiner, olefiner, hvori umættetheden findes i en vinylidensidekæde (f.eks. dimere af α -olefin) etc., eller mere sædvanligt blandinger af sådanne forbindelser, hvori α -olefinen sædvanligvis er hovedbestanddelen. Sulfoneringen udføres sædvanligvis med svovltrioxid under lavt partialtryk, f.eks. SO_3 , som er kraftigt fortyndet med en indifferent gas, såsom luft og nitrogen eller under vakuum. Denne reaktion resulterer generelt i en alkenylsulfonsyre, ofte sammen med en sulton. Det resulterende sure materiale gøres generelt derpå alkalisk og behandles til åbning af sultonringen med henblik på dannelse af det tilsvarende hydroxyalkansulfonat og/eller -alkenylsulfonat. Antallet af carbonatomer i olefinen ligger sædvanligvis i intervallet fra ca. 10 til 25, mere almindeligt fra ca. 2 til 20, f.eks. en blanding af hovedsagelig C_{12} , C_{14} og C_{16} , der har et gennemsnit på ca. 14 carbonatomer, eller en blanding af hovedsagelig C_{14} , C_{16} og C_{18} , der har et gennemsnit på ca. 16 carbonatomer.

En anden klasse vandopløselige, syntetiske, organiske anioniske detergenter indbefatter de højere (f.eks. fra 10 til 20 carbonatomer) paraffinsulfonater. Disse kan være de primære paraffinsulfonater, der fremstilles ved omsætning af langkædede α -olefiner med bisulfit, f.eks. natriumbisulfit, eller paraffinsulfonater, som har sulfonatgrupperne fordelt langs paraffinkæden, såsom produkterne, der fremstilles ved omsætning af langkædet paraffin med svovldioxid og oxygen under ultraviolet lys efterfulgt af neutralisering med NaOH

eller en anden passende base (såsom i USA patentskrifterne 2.503.280, 2.507.088, 3.260.741 og 3.372.188 samt i tysk patentskrift nr. 735.096). Paraffinsulfonatets hydrocarbonsubstituent indeholder fortrinsvis ca. 13-17 carbonatomer, og paraffinsulfonatet vil normalt
5 være et monosulfonat, men kan om ønsket være et di-, tri- eller højere sulfonat. Et paraffindisulfonat kan typisk benyttes i blanding med det tilsvarende monosulfonat, f.eks. i form af en blanding af mono- og di-sulfonater, som indeholder indtil ca. 30% af disulfonatet.

10 Hydrocarbonsubstituenten i paraffinsulfonatet vil sædvanligvis være lineær, men paraffinsulfonater med forgrenet kæde kan også anvendes. Det benyttede paraffinsulfonat kan være sulfoneret i endestilling, eller også kan sulfonatsubstituenten være knyttet til 2-carbonatomet eller et andet carbonatom i kæden. På lignende måde kan ethvert
15 di- eller højere sulfonat benyttes, som har sulfonatgrupperne fordelt over forskellige carbonatomer i hydrocarbonkæden.

Yderligere vandopløselige anioniske detergenter indbefatter de højere acylsarcosinater (f.eks. natriumlauroylsarcosinat), acylestrener f.eks. oleinsyreester, af isethionater og acyl-N-methyltaurider, f.eks. kalium-N-methyl-lauryl- eller oleyltaurider. En anden type anionisk detergent er et højere alkylphenolsulfonat, f.eks. et højere alkylphenoldisulfonat, såsom et sådant, der har en alkylgruppe på
25 12-25 carbonatomer, fortrinsvis en lineær alkylgruppe med ca. 16-22 carbonatomer, hvilket disulfonat kan fremstilles ved sulfonering af den tilsvarende alkylphenol til et produkt, som i overskud indeholder 1,6, fortrinsvis over 1,8, f.eks. 1,8 til 1,9 eller 1,95 SO_3H -grupper pr. alkylphenolmolekyle. Disulfonatet kan være et sådant, hvis
30 phenoliske hydroxylgruppe er blokeret, såsom ved etherifikation eller esterifikation, og den phenoliske OH-gruppens H-atom kan således være erstattet med en alkylgruppe, f.eks. en ethylgruppe, eller hydroxyalkoxyalkyl, f.eks. en $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$ gruppe, hvori x er 1 eller mere, såsom 3, 6 eller 10, og den resulterende alkoholiske OH-gruppe kan være esterificeret til dannelse af f.eks. et sulfat, f.eks.
35 $-\text{SO}_3\text{Na}$.

Andre passende anioniske detergenter er C_{8-20} -alkylsulfater, såsom laurylsulfat, talgalkoholsulfat og α - eller ω -methoxyoctadecylsulfat, og C_{8-18} -alkanoylmono- og diglyceridsulfater og -sulfonater.

Andre egnede anioniske detergenter er sulfatestrengene af ikke-ioniske detergenter, d.v.s. reaktionsprodukterne af ca. 1-20 mol af et C₂₋₄-alkylenoxid, fortrinsvis ethylenoxid, med 1 mol hydrogenholdig C₈₋₂₄-reaktiv forbindelse indbefattet alifatiske og alicykliske alkoholer, såsom lauryl-, talg-, oxotridecyl-, kokosnødolier- og abietylalkoholer, 5 alifatiske divalente alkoholer, såsom polyoxypropylenerede ethylen- og propylenglycoler, diaminer og dithioler, alifatiske og alicykliske carboxylsyre, såsom stearinsyre og abietinsyre, alifatiske mercaptaner, såsom dodecylmercaptan, alifatiske og alicykliske aminer, såsom stearylamin og kolofoniumamin, alifatiske amider, såsom 10 stearylamid, og alkylphenoler, såsom nonyl- og dinonylphenol.

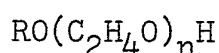
Selv om de ovennævnte strukturelle typer organiske carboxylater, sulfater og sulfonater generelt foretrækkes, er de tilsvarende organiske carboxylater, phosphater (se f.eks. USA patentskrift nr. 15 3.595.968) og phosphonater også egnede som anioniske detergenter.

Generelt er de anioniske detergenter salte af alkalimetaller, såsom kalium og især natrium, selv om salte af jordalkalimetaller, ammoniumkationer og substituerede ammoniumkationer, der er afledt af 20 lavere (2-4 carbonatomer) alkanolaminer, f.eks. triethanolamin, tripropanolamin og diethanolmonopropanolamin, og af lavere (1-4 carbonatomer) alkylaminer, f.eks. methylamin, ethylamin, sek.-butylamin, dimethylamin, tripropylamin og triisopropylamin, også kan anvendes.

25 Af de anioniske detergenter foretrækkes alkalimetalsaltene af sulfaterede og sulfonerede dele frem for carboxylsyre-, phosphorsyre- og phosphorsyreforbindelserne.

Alifatiske, ikke-ioniske detergenter, der fungerer som eller i komponenten B, kan beskrives som reaktionsprodukter af ca. 2-50 mol 30 af et C₂₋₄-alkylenoxid, fortrinsvis ethylenoxid, med 1 mol af en C₈₋₂₄-reaktiv hydrogenholdig alifatisk forbindelse, og eksempler på sådanne alifatiske forbindelser er de reaktive hydrogenholdige forbindelser, som i det foregående er omtalt som forløbere for sulfat- 35 estere af ikke-ioniske detergenter, som er alifatiske.

Foretrukne ikke-ioniske overfladeaktive stoffer er forbindelserne med formlen:



hvor R betegner resten af en mættet, ligekædet eller forgrenet alifatisk alkohol, fortrinsvis en primær alkanol med ca. 8-20, fortrinsvis ca. 12-18 carbonatomer, og n er et helt tal fra ca. 2 til 50, fortrinsvis ca. 3 til 20.

- 5 Typiske i handelen gående ikke-ioniske overfladeaktive stoffer, som er egnede til anvendelse ifølge opfindelsen, indbefatter et ethoxyleringsprodukt, som har et gennemsnit på 11 ethylenoxidenheder, af en fedtalkohol med 14-15 carbonatomer i carbonkæden, en fedtalkohol med 12-15 carbonatomer, som er ethoxyleret med et gennemsnit på 7
 10 ethylenoxidenheder, en 16-18-carbonalkanol, der er ethoxyleret med et gennemsnit på 10-11 ethylenoxidenheder, samt sådanne produkter, som er forskellige eller i det væsentlige er ækvivalente med reaktionsprodukterne af 11 mol ethylenoxid (E.O.) med 1 mol af en C_{14-15} -primær alkanol eller 1 mol af en C_{12-15} -primær alkanol, af 7 mol E.O.
 15 med 1 mol af en C_{12-15} -primær alkanol og 3:1 til 1:3-blandinger af reaktionsproduktet af 20-50 mol E.O. med 1 mol af en C_{16-18} -primær alkanol samt af 3-5 mol E.O. med 1 mol C_{9-10} -alkanol.

- Andre egnede ikke-ioniske alifatiske detergenter indbefatter de flydende og halvfaste reaktionsprodukter af 3-20 mol E.O. med 1 mol
 20 C_{11-15} -sekundære alkanoler "Pluronic" ^R og reaktionsprodukterne af 5-7 mol E.O. med 1 mol C_{16-18} -alkandioler.

- Yderligere egnede alifatiske ikke-ioniske detergenter er sådanne af den polære type, der også kan tjene til forøgelse af skumningsegenskaberne og renseegenskaberne af andre detergenttyper, især anioniske detergenter. I en polær type ikke-ionisk detergent indeholder den hydrofile gruppe en halvpolar binding direkte mellem to atomer, f.eks. $N \rightarrow O$, $P \rightarrow O$, $As \rightarrow O$ og $S \rightarrow O$, idet pilen er den konventionelle angivelse af en halvpolar binding. Der er en ladningsad-
 25 skillelse mellem de to direkte bundne atomer, men molekylet har ikke nogen nettoladning og dissocierer ikke i ioner. Illustrative typer er aminoxider med formlen $R^1R^2R^3N \rightarrow O$ og phosphinoxider med formlen $R^1R^2R^3P \rightarrow O$, hvori R^1 er C_{10-18} -alkyl, -alkenyl eller -alkanol, og R^2 og R^3 uafhængigt af hinanden er C_{1-3} -alkyl eller -alkanol, f.eks.
 30 dodecyldimethylamin og -phosphinoxider.

Som anført i det foregående kan blandinger af de ovenfor beskrevne detergenter benyttes som komponenten B. En foretrukken udførelses-

form består i anvendelse af mindst ca. 40% og indtil 100% af det ikke-ioniske reaktionsprodukt af ca. 2-50, fortrinsvis ca. 5-15 mol ethylenoxid, med 1 mol ethylenoxid sammen med 1 mol af en mættet alifatisk alkohol, fortrinsvis en primær alkanol, med ca. 8-20, fortrinsvis ca. 11-16 carbonatomer, som eller i komponent B.

Detergenterne i komponent B medvirker til forbedret hårdtvandsopløselighed samt forbedret renseevne af vaskemidlerne og vaskemiddelstykkerne ifølge opfindelsen, især i hårdt vand og/eller med hensyn til de syntetiske fibermaterialer, såsom nylon, polyesterer, såsom Dacron, og polyacrylonitriler, såsom Orlon og Acrilan. De forøger også vandopløseligheden og hastighederne, hvormed sådanne materialer og stykker befugtes og opløses. Komponent B bør indeholde en ringe mængde eller ingen mineralsalte, der er en ret almindelig bestanddel af i handelen gående vaskemidler, med henblik på at minimere virkningerne på produkternes transparenssegenskaber, og komponenten kan anvendes i vaskemidlerne og vaskemiddelstykkerne ifølge opfindelsen i mængder gående fra ca. 5 til 88%, fortrinsvis ca. 25-76 vægt%, mest foretrukket 35-65%.

En større del ($\geq 50\%$) og fortrinsvis fra 75 til 100% af komponent C-opløsningsmidlet bør normalt være flydende, d.v.s. med et størkningspunkt (S.P.) under ca. 40°C , fortrinsvis under stuetemperatur, og med et kogepunkt på mindst ca. 100°C , fortrinsvis mindst 120°C og op til ca. 400°C . Det bør være i det væsentlige ikke-flygtigt og have et ubetydeligt damptryk ved stuetemperatur samt være udsat for ubetydeligt tab ved fordampning ved ældning eller lagring. Særlig god lav flygtighed angives således ved et vægttab på 5% eller mindre efter 2 timer ved 105°C eller efter 10 timer ved 43°C for en 20 g prøve af opløsningsmidlet i en beholder med en fordampningsflade på ca. $46,5\text{ cm}^2$, hvilken beholder er placeret i en ovn, hvorigennem der går en luftstrøm.

Af den nævnte ikke-flygtige del af komponenten C er mindst 10% vanduopløseligt (f.eks. benzylalkohol) med henblik på opnåelse af 10% deraf i komponent (C) og fortrinsvis mindst 25% og op til 100%. Et eller flere i det væsentlige vandopløselige organiske opløsningsmidler, såsom propylenglycol, kan udgøre en del af den ikke-flygtige brøkdel i en mængde på højst ca. 90%, fortrinsvis højst 75% og mest foretrukket ikke over ca. 50 vægt% af nævnte brøkdel.

Det foretrukne vandopløselige opløsningsmiddel bør indeholde en divalent alkohol, såsom propylenglycol.

Som i det væsentlige vandopløseligt organisk opløsningsmiddel foretrækkes benzylalkohol, laurylalkohol eller terpineol, men som eksempler på andre sådanne opløsningsmidler, der kan anvendes i eller som komponenten C, kan der som en tommelfingerregel nævnes hvilke som helst sådanne væsker, der er mere vandopløselige end benzylalkohol, indbefattet generelt enhver i det væsentlige vandopløselig alifatisk, alicyklisk eller aromatisk flydende hydrocarbon, halogeneret (jod, brom eller fortrinsvis chlor) hydrocarbon, hydroxyleret hydrocarbon, ether, ester eller lignende, som har de ovenfor beskrevne egenskaber, f.eks. octan, hexadecan, chlorhexan, chlor- og dichlorbenzen, heptyl-, oxotridecyl- og hexadecylalkoholer, abietylalkohol, octandiol, phenethylalkohol, mono- og di-C₁₋₁₄-alkylphenoler, phenyl-ether, benzylether, 1,2-dibutoxybenzen, 2-benzyloxyethanol, butyl-ether, diethyl- og dibutylphthalater, benzylpropionat, isorpopylmyristat, - palmitat og -stearat og lignende. Benzylalkohol er også fremragende (sammen med andre) til at bibringe grundmasseprodukterne krop og formstabilitet.

Som en tommelfingerregel kan det i det væsentlige vandopløselige opløsningsmiddel i eller som komponenten C på lignende måde være ethvert sådant opløsningsmiddel, der er mere vandopløseligt end benzylalkohol. Det kan være af enhver kemisk type, men er generelt en monovalent eller polyvalent alkohol, etheralkohol eller amin, såsom 1,7-heptandiol, mono- og polyethylen- og -propylenglycolerne med molekulvægt indtil ca. 4000, og mono-C₁₋₁₄ alkylethrene deraf, sorbitol, glycerol, glucose, diglycerol, sucrose, lactose, dextrose, 2-pentanol, 1-butanol, mono-, di- og triethanolamin, 2-amino-1-butanol og lignende, især de polyvalente alkoholer og alkanolaminer.

Som anført betragtes opløseligheden af benzylalkohol (der er anført 4 g pr. 100 ml vand ved 170°C) som en generel rettesnor for udvælgelse af vandopløselige og vandopløselige opløsningsmidler. Som en yderligere ledetråd kan et opløsningsmiddel betragtes som vandopløseligt, hvis dets opløselighed i vand ved 20°C er mindre end ca. 10 vægt% og fortrinsvis mindre end ca. 5 vægt%.

Anvendelige forhold mellem vandopløselige og vandopløselige opløs-

ningsmidler vil ligge i intervallet fra 10:1 til 1:10, fortrinsvis 10:1 til 1:5 og mest foretrukket 8:1 til 1:3. Andre foretrukne forhold er 5:1 til 1:3 og 4:1 til 1:2.

5 Opløsningsmiddelkomponenten C er væsentlig for fremstillingen af
stykker, der er transparente og endvidere fungerer som et samlende
eller gensidigt opløsningsmiddel for komponent A-sæben og dennes
fedtsyreforløber samt for komponent B-detergenten. Den fluidiserer
også smelten og letter formgivningen deraf til stykker, som størk-
ner hurtigt ved køling under fremgangsmåden ifølge opfindelsen. Den
10 forbedrer endvidere overfladeblødheden og opløseligheden af produkt-
stykkerne. Anvendelsen af i det væsentlige udelukkende vandopløse-
lige opløsningsmidler i komponent C, men gode indbyrdes eller sam-
lende opløsningsmidler for komponenterne A og B, samt gode vandsolu-
bilisatorer for stykkeprodukterne har tendens til kraftigt at for-
15 øge blødheden, klæbrigheden og hygroskopiciteten deraf, især opløs-
ningsmidlerne af typen polyvalent alkohol, under lagring og brug.
Sådanne tendenser styres ifølge opfindelsen ved begrænsning af mæng-
derne af vandopløselige opløsningsmidler og ved anvendelse af vand-
uopløselige opløsningsmidler i komponent C som ovenfor beskrevet,
20 foruden af sådanne uopløselige opløsningsmidler udøver de andre funk-
tioner. Det skal imidlertid bemærkes, at en styret grad af hygro-
skopicitet i produkterne dannet derved kan være gunstig til at hin-
dre sådanne produkter i at tørre ud, skrumpe og revne under lagring
og anvendelse. Komponent C bør ligesom komponent B selvsagt også
25 være stabil eller modstandsdygtig over for virkningen af det basi-
ske eller alkaliske materiale, der anvendes ved fremstillingen af
komponent A-sæben in situ ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

Komponent C bør generelt udgøre højst ca. 70%, fortrinsvis højst ca.
30 60% og mest fordelagtigt mindre end ca. 50% af materialet og styk-
kerne ifølge opfindelsen med henblik på undgåelse af for kraftig re-
duktion af renssegenskaberne deraf som følge af de resulterende min-
dre mængder af komponenterne A og B samt med henblik på undgåelse af
for kraftig forøgelse af udsvedningen (væskeudsivning), hygroskopi-
35 citet, blødhed og klæbrighed af stykkerne. Generelt kan materialerne
og stykkerne ifølge opfindelsen indeholde ca. 10-70 vægt%, fortrins-
vis 20-60 vægt% og mest fordelagtigt fra 20 til mindre end 50 vægt%
af komponenten C.

Vandkomponenten D medvirker til en sænkning af viskositeten af de omhandlede materialer til den fluide eller smeltede tilstand og letter neutralisering af fedtsyreforløberne for komponent A-sæberne ved fremgangsmåden til fremstilling af stykkerne og materialerne ifølge opfindelsen, foruden at den medvirker til solubilisering af komponenterne A og B. Noget om ikke alt vandet indføres endvidere hensigtsmæssigt i form af en vandig opløsning af det basiske eller alkaliske materiale, som anvendes ved in situ-neutralisationen eller -forsæbningen af fedtsyreforløberne for komponent A-sæben. Vand forøger også vandopløseligheden og transparensen af stykkerne ifølge opfindelsen, og det delvise tab deraf fra stykkerne ved fordampning under ældning og lagring, navnlig fra de ydre lag af stykkerne, opvejes af andre komponenters hygroskopiske tendens, især polyvalente alkoholer i komponent C. For lav en vandmængde påvirker på skadelig måde bearbejdigheden af de omhandlede materialer samt transparensen af de resulterende stykker. For høj en mængde reducerer for kraftigt hastigheden, hvormed disse materialer størkner til dannelsen af stykker, og forøger klæbrigheden og blødheden deraf for meget.

Generelt bør materialerne og stykkerne ifølge opfindelsen indeholde ca. 1-25 vægtdele, fortrinsvis 5-15 vægtdele og mest foretrukket 5-10 vægtdele af vandkomponent D, og de kan yderligere indeholde mindre mængder, f.eks. i alt fra 0 til ca. 5 eller 10% af sædvanlige additiver indbefattet farvende materialer, såsom farvestoffer, klaringsmidler eller optiske farvestoffer, præserveringsmidler, UV-absorptionsmidler, stabilisatorer, parfumer, desinficerende midler, skumdannende midler, enzymer, fyldstoffer, sequestreringsmidler, snævssuspenderende midler, anti-genaflejningsmidler og lignende. Fyldstoffer og buildere kan på lignende måde tilsættes i hvilke som helst hensigtsmæssige mængder (f.eks. 1-85%). Natriumsulfat er et sædvanligt fyldstof sammen med phosphater, carbonater, borater og silicater som eksempler på uorganiske buildere. Blandt sidstnævnte foretrækkes sædvanligvis natriumtripolyphosphat. Organiske buildere, såsom trinatriumnitrilotriacetat, hydroxyethyliminodidædikesyre, natriumsalte, citrater, gluconater og lignende er anvendelige. Polyelektrolytter og sekvestreringsmidler kan også benyttes i hvilke som helst ønskede mængder.

Ved fremgangsmåden til fremstilling af materialerne ifølge opfindelsen foretrækkes det at smelte de frie fedtsyrer svarende til sæberne

i komponent A i en opvarmet beholder, iblanding af komponenterne B og C og forsigtigt at omrøre blandingen ved en temperatur over, men fortrinsvis ikke mere end ca. 30°C over og mest foretrukket ca. 2-15°C over smeltepunkter for nævnte fedtsyrer (sædvanligvis ca. 70-80°C), indtil der opnås en homogen væske. En opløsning af den valgte saltdannende base i vandkomponenten D, fortrinsvis ved temperaturen af nævnte homogene væske, iblandes derpå deri, fortrinsvis gradvis og/eller i små mængder til opnåelse af klumper og overhedning, indtil in situ-neutralisationen og/eller -forsæbningen af fedtsyrerne i nævnte væske er fuldstændig. Om ønsket anvendes en tilnærmelsesvis støkiometrisk mængde af basen til undgåelse af overskud af base eller fedtsyrer i produktet. Neutralisation af produktet kan f.eks. fastslås ved hjælp af periodisk afprøvning med phenolphthaleinindikator. Om ønsket kan detergentkomponent B først opløses i den opvarmede opløsningskomponent C og den resulterende opløsning filtreres til fjernelse af mineralsalte samt eventuelt andet uopløst materiale, før B- og C-komponenten i form af den resulterende varme, klare opløsning blandes i de smeltede syrer.

Efter at al basen er blevet tilsat, og det resulterende varme, flydende produkt er blevet blandet tilstrækkeligt, indtil det fastslås, at syrerne er blevet neutraliseret, kan enhver ønsket mindre mængde af de ovenfor beskrevne kendte additiver til vaskemidler iblandes, om ønsket sammen med enhver ønsket yderligere mængde af vandkomponenten D. Noget af vandkomponenten D kan alternativt tilsættes sammen med detergentkomponenterne B og/eller opløsningsmiddelkomponenten C.

I nogle tilfælde kan det være ønskeligt og ligge inden for opfindelsens rammer at erstatte indtil ca. 75% eller mere af de indledningsvis smeltede frie fedtsyrer med deres tilsvarende sæber eller salte, f.eks. ren sæbe eller kedelsæbe, hvilket selvsagt sker med en tilsvarende formindskelse af mængden af sæbe- eller saltdannende base, som derpå iblandes i den varme smelte til neutralisering eller forsæbning af de frie fedtsyrer deri.

Når ifølge en yderligere udførelsesform for opfindelsen et produkt fremstilles indeholdende et varmekfølsomt, anionisk, organisk sulfonat- eller alkoholsulfatdetergent som eller i komponenten B, blandes en sådan detergent ikke med de smeltede fedtsyrer forud for den

eksoterme neutralisationsreaktion deraf med basen, men blandes i stedet derpå i eller med den forinden neutraliserede og kølede væske til netop over størkningspunktet af nævnte væske indeholdende sæbe- eller fedtsyresaltkomponenten A, opløsningsmiddelkomponenten C og
5 enhver resterende detergentmængde af komponent B.

Det varme, smeltede flydende materiale ifølge opfindelsen, der er fremstillet som beskrevet i det foregående, kan om ønsket køles og størknes i én portion eller i enhver anden ønsket form. Ifølge et
10 yderligere træk ved opfindelsen indsmeltes sådant kølet og størknet materiale, men mere foretrukket benyttes nævnte varme, flydende materiale uden sådanne intermediære køle-, størkne- og gensmeltnings-trin med ledsagende eventuelle tab af komponenter ved dekomponering og/eller fordampning, og hældes i stedet direkte i forme, emballager
15 eller beholdere af den ønskede facon og størrelse, f.eks. stykker, og køles til under størkningspunktet. De forbedrede vandopløselige, bløde, fordelelige, faste og eventuelt transparente vaskemiddel-stykker ifølge opfindelsen bliver derved fremstillet og kan om ønsket ældes en kort tid til opnåelse af ligevægt med omgivelserne.

20 Grundmasseprodukterne ifølge opfindelsen har en enestående kombination af såvel fysiske som kemiske egenskaber. Som anført i det foregående er de generelt transparente, stabile, bløde, fordelelige, faste, formstabile materialer, der udviser fortrinlig renseevne ved
25 en tøjvaskeproces og har fortrinlige opløselighedsegenskaber, især i en vaskemaskine.

Produkterne ifølge opfindelsen har generelt en snavsfjernelsesevne, som er sammenlignelig med om ikke overlegen i forhold til for tiden benyttede tøjvaskemidler. Renseevnen måles hensigtsmæssigt ved
30 hjælp af såvel standard tergotometerforsøget (U.S. Testing Company, Hoboken, New Jersey, USA) som med praktisk maskinvask. Ved tergotometerforsøget omrøres en vandig opløsning af vaskemidlet (0,1-0,5% koncentration) med forurenede tøjprøver (og sædvanligvis med rene
35 tøjprøver også med henblik på genaflejrings effektivitet), og renses evnen bestemmes derpå hensigtsmæssigt ved hjælp af "før" og "efter" aflæsninger på et "Colour Difference meter (f.eks. et "Gardner Colour Difference Meter). Forsøget kan udføres ved enhver temperatur (generelt stuetemperatur indtil kogning) under omrøring ved 0-250 omdrejninger pr. minut i 5-20 minutter (hensigtsmæssigt 10 mi-

nutter) ved vandhårdheder fra 0 til 300 ppm eller mere (som CaCO_3). Forud for "efter"-aflæsningerne skylles de rengjorte tøjprøver nogle få minutter i vand af samme hårdhed, som benyttes under vasketrinet, og tørres og vurderes derpå.

5

Produkterne ifølge opfindelsen er også fremragende til anvendelse over for forskellige pletter, f.eks. fedt, olieagtig snavs, løbestift, kuglepenneblæk etc. Opløsningshastigheden for produkterne ifølge opfindelsen måles i vand fra stuetemperatur til kogning (generelt og hensigtsmæssigt ved 40°C). Metoden består generelt i, at der sættes 2 g af produktet til 500 ml vand ved en bestemt temperatur og omrøres ved valgte standardbetingelser, indtil alt produktet er opløst. I detaljer består proceduren i at anvende et 600 ml bægerglas, som er 12 cm højt og 8,5 cm i diameter (meget flad bund) og er graddelt for hver 50 ml. 500 ml vand placeres i bægerglasset, temperaturen indstilles, 2 g produkt tilsættes, og der omrøres. Omrøringen udføres ved hjælp af en magnetisk omrører, som er en cylindrisk stang med et 1 mm plastovertræk. Stangens totale dimensioner er 12 mm i diameter og 6,2 mm i længde. Rotationshastigheden indstilles til opnåelse af en hvirvel, hvis spids ligger ved bægerglassets 300 ml inddeling.

10

15

20

Produkterne ifølge opfindelsen har opløsningshastigheder på $\frac{1}{2}$ til 5 minutter ved 40°C , når der måles som ovenfor beskrevet.

25

Indtrængningshårdheden af produkterne ifølge opfindelsen kan måles ved hjælp af ASTM-metoden D217-52T (Richardson metoden). Værdier opnået for grundmasseprodukterne ifølge opfindelsen varierer fra ca. 70 til ca. 120 (tiendedele af en millimeter).

30

35

Produktklæbrigheden (også fordelelighed og overførbarhed ved gnidning) bestemmes ved gnidning under en 2 kg vægt af en formet 1" cylinder af produktet på et standardbomuldsklæde (10 cm langt) og måling af den produktmængde, som frigøres ved hjælp af friktion, når klædet trækkes under den belastede cylinder.

Passende produkter har friktionsværdier (gennemskinnelighedsfaktorer) på ca. 100 mg til ca. 300 mg produkt pr. 10 cm strimmel bomuldsklæde. Foretrukne produkter har overføringsfaktorer fra over 150 til mindre end ca. 300.

Produkttransparensen måles hensigtsmæssigt ved hjælp af et lampe/fotocelle/galvanometersystem under aflæsning af procenten af transmitteret lys efter en nul-indstilling. Spektrokolorimetre kan også anvendes. I det væsentlige fuldstændig transparens (d.v.s. $\geq 95\%$) kan opnås med produkterne ifølge opfindelsen.

Andre relevante parametre for produkterne ifølge opfindelsen er størkningstemperaturen (S.P.) og viskositeten af produktet i den fluide tilstand, eftersom disse er vigtige faktorer ved forarbejdning af de omhandlede materialer, især til de formgivne former, der er beskrevet i det foregående. Disse parametre har en direkte virkning på produktionshastigheden, størrelsen og håndteringen af sådanne formgivne former (f.eks. stykker) og påvirker transparensen og klæbrigheden af slutproduktet. Generelt ligger størkningspunktet for grundmasseprodukterne ifølge opfindelsen fra ca. 40°C til 100°C , og viskositeten, målt ved hjælp af et "falling ball visometer", kan andrage fra ca. 50 cps til 3000 cps, idet de mest egnede værdier ligger i intervallet fra ca. 1000 til 2000 cps.

De efterfølgende eksempler er ikke begrænsende, men er kun eksempler på foretrukne udførelsesformer for opfindelsen. Alle mængder og dele heri er vægtmængder og vægtdele, medmindre andet er anført.

Eksempel 1

Sammensætning I

Dele

Hydrogenerede talgfedtsyrer	12,5
Benzylalkohol	20,0
Propylenglycol	30,0
Ikke-ioniske C ₁₄₋₁₅ alkanoler + 11 E.O. *	28,0

Sammensætning II

Deioniseret vand	5,0
38% vandig NaOH med lavt chloridindhold	4,1

Sammensætning III

1% vandig "Pigmosol Blue 5G"-opløsning	0,4
--	-----

* Reaktionsprodukt af 1 mol C_{14-15} -alkanoler med 11 mol ethylenoxid.

Bestanddelene i sammensætningerne I og II opvarmes separat til $80-85^{\circ}\text{C}$ i en blandetank med god omrøring, indtil homogenitet er opnået, og sammensætning II-blandingen sættes langsomt under omrøring til sammensætning I. Nogle få dråber phenolphthaleinindikator sættes derpå til blandingen, og hvis blandingen stadig er farveløs, tilsættes små mængder af NaOH-opløsningen, indtil blandingen netop slår om til lyserød. Sammensætning III-farven iblandes derpå, og blandingen holdes ved ca. 71°C , medens den udhældes i forme til dannelselse af stykker. Styrkerne størknes ved hjælp af omhyggelig og langsom køling til sikring af stykkernes transparens.

De resulterende transparente, vandopløselige, let fordelelige vaske-middelstykker er særdeles effektive til fjernelse af pletter af kuglepenneblæk, manchete- og kravemisfarvninger, etc., når de plettede eller forurenede arealer gnides eller gnubbes med stykkerne og derpå vaskes i et vandigt vaskemiddelbad. Stykkerne er stabile over for varierende betingelser i omgivelserne i udstrakte tidsrum.

Eksempel 2

Proceduren ifølge eksempel 1 gentages med de følgende sammensætninger, idet resultaterne deraf er næsten de samme:

Sammensætning I

Dele

Hydrogenerede talgfedtsyrer	10,00
Benzylalkohol	28,65
Propylenglycol	28,65
Ikke-ioniske C_{14-15} -alkanoler + 11 E.O.	28,00

Sammensætning II

Deioniseret vand	4,50
35% vandig NaOH	4,40

Sammensætning IIIDele

1% vandig "Pigmasol Blue 5G"-opløsning	0,10
"Optiblanc BT11"*	0,10
"Optiblanc 2MG"*	0,10

5

* 6% opløsning af hvert optiske klaringsmiddel, der er befriet for mineralsalte, i 1:1 benzylalkohol:propylenglycol.

Eksempel 3

10

Eksemplerne 1 og 2 gentages med den undtagelse, at den ikke-ioniske detergent i sammensætning I erstattes med samme mængde af følgende detergenter:

15

- (A) Kationisk distearyldimethylammoniumchlorid
- (B) 1:1 blanding af (A) og C₁₄₋₁₅-alkanoler + 11 E.O.
- (C) Anionisk natrium-C₁₄₋₁₇-paraffinsulfonat (100% aktivt, rent, afsaltet)*
- (D) 1:1 blanding af (C) og C₁₄₋₁₅-alkanoler + 11 E.O.

20

* Tilsat som en 66,5% opløsning i 1:1 benzylalkohol:propylenglycol.

25

Resultaterne svarer til resultaterne af eksemplerne 1 og 2. Når (C) anvendes, kan denne komponent alternativt inkorporeres i sammensætning III i stedet for sammensætning I.

30

I de efterfølgende eksempler, som er anført i tabel II, er antallet af dele af bestanddelene anført, og identifikationen deraf er anført i tabel I. Proceduren ifølge eksempel I følges ved fremstilling af hvert af materialerne.

Tabel 1 - BestanddeleKomponent A

35

- A1 Hydrogenerede talgfedtsyrer
- A2 Destillerede kokosnødliefedtsyrer
- A3 Destillerede talgfedtsyrer
- A4 Syntetiske C₁₁₋₁₃-fedtsyrer
- A5 C₂₂-fedtsyrer
- A6 I handelen gående stearinsyrer

- A7 Ren sæbe (15:85 A2-sæbe:A3-sæbe + 33% vand)
 A8 Sæbestumper (soap noodles) (85/15 talgkokosnød + 12% vand)

Komponent B

- 5 B1 Ikke-ionisk reaktionsprodukt af 1 mol C₁₄₋₁₅-primære alkanoler med ca. 11 mol ethylenoxid (+ 11 E.O.)
 B2 Ikke-ioniske C₁₂₋₁₅-primære alkanoler + 11 E.O.
 B3 Ikke-ioniske C₁₂₋₁₅-primære alkanoler + 7 E.O.
 B4 Ikke-ioniske C₉₋₁₁-primære alkanoler + 5 E.O.
 B6 Ikke-ionisk C₁₁₋₁₅-sekundær alkanol + 3 E.O.
 10 B7 Ikke-ionisk C₁₆-alkandiol (omega omega) + 5 E.O.
 B8 Anionisk natrium-C₁₀₋₁₄-(gnst. dodecyl)-alkylbenzensulfonat
 B9 Anionisk natriumsulfat af laurylalkohol + 3 E.O.
 B10 Anionisk natrium-C₁₅₋₁₇-paraffinsulfonat
 B11 Anionisk natriumlaurylsulfat
 15 B12 Ikke-ionisk C₈-primær alkohol + 2 E.O.
 B13 Ikke-ionisk C₁₂₋₁₄-primær alkohol + 2 E.O.
 B14 "Pluronic L-61" ®
 B15 Nonylphenol + 9,5 E.O.
 B16 C₁₆₋₁₈-olefinsulfonat
 20 B17 Ikke-ionisk C₁₁₋₁₅-sekundær alkohol + 5 E.O.
 B18 Ikke-ionisk C₁₁₋₁₅-sekundær alkohol + 7 E.O.
 B19 Ikke-ionisk C₁₁₋₁₅-sekundær alkohol + 9 E.O.

Komponent C

- 25 C1 Benzylalkohol
 C2 Laurylalkohol
 C3 Terpeneol
 C4 Diethylphthalat
 30 C5 Phenethylalkohol
 C6 Propylenglycol
 C7 Ethylenglycolmonoethylether
 C8 Diethylenglycol
 C9 Triethylenglycol
 35 C10 Polyethylenglycol med molvægt 3000
 C11 Triethanolamin
 C12 Glycerol
 C13 Dipropylenglycol

Komponent D

- D1 35% vandig opløsning af kaustisk soda
 D2 Deioniseret vand
 D3 49% vandig opløsning af kaustisk soda
 5 D4 50% vandig KOH-opløsning

Additiver E

- E1 Optisk farvestof, f.eks.
 10 E2 Farvestof, f.eks. "Pigmasol Blue 5G"
 E3 Parfume

Tabel II - Eksempler

Eksempler	Komponenter - vægtdele				
	A	B	C	D	Additiver
4	15A1	15B1 20B17	20C1 20C6	5D2 4,9D3	
5	10A1	20B1 20B18	20C1 20C6	5.D2 3,3D3	
6	8,5A1	26,5BA	23,5C1 23,5C10	10D2 2,9D3	
7	10,6A1	27B19	23,5C1 23,5C10 9,4C12	10D2 3,2D3	
7A	10A1	20B4 20B14	15C1 5C6 15C10	1,7D2 3,3D3	
8	8A6	20B1 20B18	20C1 20C6	2D2 2,7D3	
9	10A1	35B1	25C1 23C6	3D2 3,303	0,003E2
10	10A1	28B10	28,6C1 28,6C6	4,4D3	0,004E2
11	12,5A1	15B1 20B8	22,5C1 22,5C6	6D2 4,1D3	0,004E2
12	10A1	30B1	56C1	2D2 4,1D3	
13	10A1	35B1 10B6	20C1 5C6 10C11	5D2 3,5D3	

Tabel II - Eksempler (forts.)

DK 154347B

Eksempler	Komponenter - vægtdele				
	A	B	C	D	Additiver
5	14	7A1 7A2	16B1 5B12 5B15	25C1 25C6 5C11	5D2 5D3
	15	11A1	45,2B10	11,4C1 11,4C6	10,5D3
	16	11A1 11A2	45,2B1	11,4C1 11,4C6	10,5D3
	17	11A1 11A2	45,2B8	11,4C1 11,4C6	10,5D3
	18	11A1 11A2	35,2B1 10B8	11,4C1 11,4C6	10,5D3
10	19	7A6	18B1 16B10	26,7C1 26,7C6	2D2 3D3
	20	8A1	16B6 13,3B10	19,3C1 19,3C6	3,6D1 2D2
	21	9A1	25B9	27,9C1 27,9C6	3,2D1
15	22	8A6	35B2	25C1 25C8	2D2 2,8D3
	23	3,5A1 3,5A2 3,5A3	33B1	26C1 26C6	5,1D1
	24	3A1 15A7	28B1	26C1 26C6	1,2D1
20	25	3,5A1 3,5A2 3,5A3	33B1 12B10	20C1 20C6	5D1
	26	8A6	48B2	20C1 20C6	2,8D2 2D3
	27	8A6	48B2	20C1 20C6 5C7	2,8D2 2D3 1D4
25	28	8A6	20B2 20B13 10B10	15C1 10C6 15C7	4D1 1D4
	29	8A6	20B2 10B10 20B13	15C1 10C6 15C7	4D1 5D2 1D4

Tabel II - Eksempler (forts.)

DK 154347 B

Eksempler	Komponenter - vægtdele				
	A	B	C	D	Additiver
30	7A1 7A2	5B1 5B8	37,5C1 37,5C6	7D1	
31	10A1	14B1 14B10	24,6C1 20,8C6	4,4D1 2,4D2	0,002E1 0,001E2 0,3E3
32	10A1	28B2	28,6C2 28,6C6	3,2D1	0,001E1 0,004E2 0,3E3
33	10A8	50B2	20C1 20C6	,5D1	
34	4A6 5A8	50B2	20C1 20C6	2,7D1	0,005E1 0,003E2 0,35E3
35	10A8	50B2	20C1 8C6 12C13	,5D1	0,005E1 0,003E2
36	6A6 10A4	20B2	28C1 28C6	8D1	0,004E1 0,002E2 0,35E3
37	6A6	20B2	14C1 14C4 28C6	8D1	0,004E1 0,002E2 0,35E3
38	6A6	20B2 10B16	30C1 30C6	3D1 7D2	0,004E1 0,002E2 0,35E3
39	5A5	65B1	15C1 15C6	1,7D1	
40	10A5	50B1 5B11	20C5 15C6	3,3D4	
41	12A1	40B3 15B7	22C3 15C9	6D2 4D3	
42	12,5A1	28B1	20C1 30C6	4D1 5D2	
43	3A6 1A5	70B1	20C1 6C6	1,3D1 2D2	
44	5A1	37,5B1 37,5B19	15C1 5C6	1,7D1 2,5D2	
45	10A1	70B2	15C1 5C6	5,1D1 2D2	

Eksempel 46

Eksemplerne 1, 2 og 3 gentages med lignende resultater, når de
5 hydrogenerede talgfedtsyrer i sammensætning I udskiftes med

- (A) Destilleret kokosnødoliefedtsyrer
- (B) 1:1 blanding af (A) og hydrogenerede talgfedtsyrer
- (C) I handelen gående stearinsyrer
- 10 (D) 1:1 blanding af (A) og (C)
- (E) Palmitinsyre
- (F) 1:1 blanding af (E) og hydrogenerede talgfedtsyrer

Eksempel 47

15

Eksemplerne 1-4 gentages med lignende resultater, når benzylalkoholen
erstattes med en ækvivalent mængde phenethylalkohol, og propylengly-
colen erstattes med en ækvivalent mængde polyethylenglycol med mole-
kylvægt 3000.

20

Produkterne ifølge de foregående eksempler er acceptable, idet de
fleste er fortrinlige om ikke fremragende.

25

Opfindelsen er blevet forklaret med henvisning til foretrukne ud-
førelsesformer derfor, og det vil forstås, at modifikationer og
variationer deraf vil være nærliggende for fagmanden på området,
hvilke modifikationer og variationer inkorporeres under ansøgningens
ånd og hensigt samt rammerne af de efterfølgende krav.

30

P A T E N T K R A V

35

1. Vandopløselig, blød, fordelelig samt formstabil og massiv form-
given vaskemiddelgenstand, k e n d e t e g n e t ved, at den omfat-
ter

I. en grundmasse af (A) sæbe, (B) syndet, og (C) opløsningsmiddel-
komponent, idet sæbekomponenten (A) udgør fra 2 til 25% af grund-
massen og omfatter et alkalimetal-, jordalkalimetal-, ammonium-
eller aminsalt af en C₆₋₃₀-fedtsyre, hvilken sæbekomponent i
grundmassen tilvejebringer højst ca. 14% salte af fedtsyrer med

20 eller flere carbonatomer og højst 20% salte af C_{18} eller højere fedtsyrer, med det yderligere forbehold, at nævnte mængder kan fordobles, når sæben er i kaliumsaltformen, og hvori sæben har et vejet gennemsnitligt carbonindhold på mindst C_{14} , den syntetiske detergentkomponent (B) udgør fra 5 til 88 vægt% af grundmassen og omfatter mindst ét opløseligt medlem af gruppen omfattende anioniske organiske sulfonater, anioniske alkoholsulfater, anioniske ethersulfater, anioniske etherphosphater og ikke-ioniske alifatiske detergenter, men maksimalt 50%, når nævnt syntetiske detergentkomponent (B) består hovedsagelig kun af anioniske organiske sulfonater eller anioniske alkoholsulfater eller blandinger deraf, og opløsningsmiddelkomponenten (C) udgør fra 10 til 70 vægt% af grundmassen og omfatter et normalt flydende, i det væsentlige ikke-flygtigt organisk opløsningsmiddel med et kogepunkt på mindst ca. 100°C , idet mindst 10% deraf er vandopløseligt og udgør mindst 10% af opløsningsmiddelkomponenten (C), hvorhos nævnte ikke-flygtige opløsningsmiddel omfatter højst ca. 90% af et vandopløseligt opløsningsmiddel indbefattet en tilstrækkelig mængde divalent alkohol til opnåelse af 10% i den ikke-flygtige komponent, når en vandopløselig komponent er til stede, og

II. en vandkomponent (D), der udgør fra 1 til 35 dele pr. 100 dele af nævnte grundmasse I.

2. Vaskemiddelgenstand ifølge krav 1, kendet ved, at grundmassen indeholder ca. 4 til 15% af komponent (A), ca. 25 til 76% af komponent (C), og at vaskemidlet indeholder ca. 1 til 15% vand som komponent D.

3. Vaskemiddelgenstand ifølge krav 1, kendet ved, at fedtsyrerne gennemsnitlig har mindst 12 carbonatomer pr. molekyle.

4. Vaskemiddelgenstand ifølge krav 3, kendet ved, at komponent (A) omfatter alkalimetalsaltene af blandinger af palmitin- og stearinsyre.

5. Vaskemiddelgenstand ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at mindst ca. 40% af komponent (B) er en alifatisk ikke-ionisk detergent.
- 5 6. Vaskemiddelgenstand ifølge krav 5, k e n d e t e g n e t ved, at nævnte alifatiske, ikke-ioniske detergent er et reaktionsprodukt af ca. 2 til 50 mol ethylenoxid med 1 mol mættet C₈₋₂₀-alifatisk alkohol.
- 10 7. Vaskemiddelgenstand ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at mindst ca. 40% af komponent (B) er et anionisk alkalimetal-, ammonium- eller aminsalt af en alkylarylsulfonsyre, en alfa-olefinsulfonsyre, en paraffinsulfonsyre, et alkoholsulfat eller en sulfatester i form af reaktionsproduktet af ca. 1 til 20 mol ethylenoxid med 1 mol af en reaktiv hydrogenholdig forbindelse med ca. 8 til 24 carbonatomer.
- 15 8. Vaskemiddelgenstand ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den i det væsentlige vandopløselige del af komponent (C) omfatter benzylalkohol, og at den vandopløselige del af komponent (C) omfatter propylenglycol.
- 20 9. Vaskemiddelgenstand ifølge krav 8, k e n d e t e g n e t ved, at den indeholder ca. lige mængder af nævnte vandopløselige og nævnte vandopløselige dele af komponent (C).
- 25 10. Vaskemiddelgenstand ifølge krav 9, k e n d e t e g n e t ved, at mindst 40% af komponent (A) er alkalimetalsalte af hydrogenerede talgfedtsyrer, og at mindst ca. 40% af komponent (B) er det ikke-ioniske reaktionsprodukt af ca. 2 til 50 mol ethylenoxid med 1 mol af en mættet C₈₋₂₀-alifatisk alkohol.
- 30 11. Vaskemiddelgenstand ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at grundmassen indeholder ca. 0,8 til 5,7 dele af komponent (B) pr. del komponent (A), ca. 1 til 8,6 dele komponent (C) pr. del komponent (A) og ca. 0,53 til 6,8 dele komponent (C) pr. del komponent (B).
- 35

12. Vaskemiddelgenstandkifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det yderligere indeholder fra ca. 0,1 til ca. 5 vægt% af et frit alkalimetallhydroxid.

5 13. Fremgangsmåde til fremstilling af en vaskemiddelgenstand ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den omfatter smeltning af de frie fedtsyrer, som er indeholdt i komponent (A), blanding af de smeltede fedtsyrer med komponent (C) til dannelselse af en homo-
10 gen væske og iblanding deri ved en temperatur over smeltepunktet for de frie fedtsyrer og i nærværelse af komponent (B) og (D) af en tilstrækkelig mængde alkalimetall-, ammonium- eller aminsaltdannende baser til neutralisering af fedtsyrerne, hvorved disse alkalimetall-, ammonium- eller aminsalte dannes in situ, samt formning af det resulterende middel til nævnte genstand.

15

14. Fremgangsmåde ifølge krav 13, k e n d e t e g n e t ved, at mindst ca. 40% af komponent (B) er en alifatisk, ikke-ionisk detergent, og at nævnte saltdannende base er et alkalimetallhydroxid.

20 15. Fremgangsmåde til fremstilling af en vaskemiddelgenstand ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den omfatter smeltning af de frie fedtsyrer indeholdt i komponent (A), blanding af de smeltede fedtsyrer med komponent (C) og eventuelle ikke-varmefølsomme B-komponenter ved en temperatur over blandingens størkningspunkt,
25 iblanding deri ved nævnte temperatur og i nærværelse af komponent (D) af en tilstrækkelig mængde alkalimetall-, ammonium- eller aminsaltdannende base til neutralisering af fedtsyrerne, hvorved disse alkalimetall-, ammonium- eller aminsalte dannes in situ, køling af den resulterende væske til netop over nævnte saltes størkningspunkt
30 og derpå iblanding deri af eventuelle varmefølsomme B-komponenter samt formning af det resulterende middel til nævnte genstand.

16. Fremgangsmåde ifølge krav 15, k e n d e t e g n e t ved, at den saltdannende base er et alkalimetallhydroxid.

35

