



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 1997/85

(51) Int.Cl.5

C 11 D 3/12

(22) Indleveringsdag: 02 maj 1985

C 11 D 1/62

(41) Alm. tilgængelig: 05 nov 1985

C 11 D 3/28

C 11 D 3/30

(44) Fremlagt: 01 feb 1993

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 04 maj 1984 DE 3416472

(71) Ansøger: *HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT; Brueningstrasse 45; D-W-6230 Frankfurt am Main 80, DE

(72) Opfinder: Hans-Peter *Rieck; DE, Hans-Juergen *Kalz; DE, Adolf *May; DE, Jochen Meinhard *Quack; DE, Hans-Walter *Buecking; DE

(74) Fuldmægtig: Budde, Schou & Co. A/S

(54) Vaskemidler indeholdende tekstilblødgøringsmidler

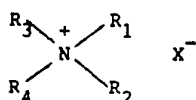
(56) Fremdragne publikationer

EP off.g.skrift nr. 26529, 82456, 111074

(57) Sammendrag:

1997-85

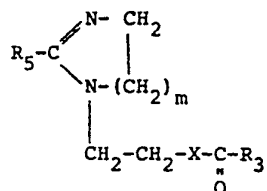
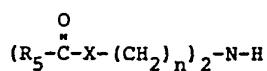
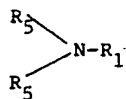
Vaskemidler, indeholdende blødgøringsmidler, som indeholder fra 0-10 vægtprocent af en kvaternær ammoniumforbindelse med formlen



hvor R_1 og R_2 kan være ens eller forskellige, og er hydrogen, C_1 - C_4 -alkyl, C_2 - C_3 -hydroxyalkyl eller benzyl, R_3 er hydrogen, C_1 - C_{22} -, fortrinsvis C_{12} - C_{22} -alkyl, C_2 - C_4 -hydroxyalkyl eller benzyl, R_4 er C_1 - C_{22} -, fortrinsvis C_6 - C_{22} -alkyl, C_4 - C_{22} -alkoxyethyl eller C_4 - C_{22} -alkylphenoxyethyl, og X er en anion, samt fra 1-30, fortrinsvis fra 10-15 vægtprocent af et blødgøringsmiddelsystem, består af

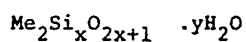
a) fra 10-90, fortrinsvis fra 30-70 vægtprocent af en forbindelse med formlen

1997-85



idet R_5 er C_6-C_{22} -alkyl, C_4-C_{22} -alkoxyethyl eller C_4-C_{22} -alkylphenoxyethyl, n er et tal fra 1-12, fortrinsvis fra 1-3, m er 1 eller 2, og X er NH eller O , og

b) fra 90-10, fortrinsvis fra 70-30 vægtprocent af et krystallinsk alkalimetalsilicat, valgt blandt phyllosilicaterne med formelen



idet Me er en alkalimetalion eller en proton, x er et tal større end 7, især fra 7,5 til 23, og y er et tal mindre end $7x$, især mindre end x . Fordelen ved disse vaske- midler er, at de blødgørende stoffer ikke skal anvendes adskilt fra klarvasken.

Den foreliggende opfindelse angår vaskemidler indeholdende tekstilblødgøringsmidler.

Vaskede tekstiler, især tekstiler af cellulosefibre, udviser som bekendt efter tørringen en ubehagelig hærden af grebet. Denne indtræder i så tilfælde især, når vaskningen sker i vaskemaskiner. Det er også kendt, at man kan fjerne denne uønskede hærden af grebet ved, at man behandler tekstilerne efter vaskning i vaskemaskinen i den sidste skylning med kvaternære ammoniumforbindelser, som indeholder mindst to langkædede aliphatiske grupper i molekylet. I praksis er især de i vand suspenderbare dialkyldimethylammoniumsalte kommet til anvendelse til dette formål.

Det er en ulempe, at disse blødgørende stoffer skal anvendes adskilt fra klarvasken i husholdningsvaskemaskinen, da de kationiske forbindelser ikke er forenelige med de anioniske detergenter i vaskemidlet. Med samtidig anvendelse fjernes de kationiske produkter i form af neutrale salte fra vaskesystemet og kan følgelig ikke mere sætte sig på fibrene.

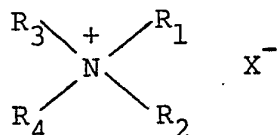
Arbejder man med vaskemidler på basis af ikke-ioniske detergenter, som er forenelige med kationiske blødgørere, sker der således en gendeponering af smudset på fibrene, således at de vaskede stykker ganske vist udviser et behageligt blødt greb, men smudspartiklerne løsnes ikke ved vaskningen.

Fra EP-A-26.529 kendes allerede tensidblandinger, der foruden et anionisk tensid og en tertiær amin eller den tilsvarende kvaternære ammoniumforbindelse også indeholder et ler-mineral af smectit-typen. Disse blandinger anvendes som vaskemidler, og de bevirker samtidig en blødgørende virkning.

Det har nu vist sig, at disse ovenfor skildrede vanskeligheder undgås, og hærden af det vaskede vasketøj hindres eller at ved vask allerede hærdede vævede varer igen får et blødt greb, når man i de til vasketøj anvendte

vaskemidler anvender tekstilblødgøringssystemer på basis af bestemte krystallinske alkalimetalsilicater.

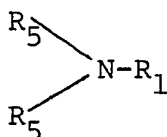
Opfindelsen angår vaskemidler indeholdende tekstil-
blødgøringsmidler, og de er ejendommelige ved, at de inde-
5 holder 0-10, fortrinsvis 1-5 vægtprocent af en kvaternær
ammoniumforbindelse med formlen



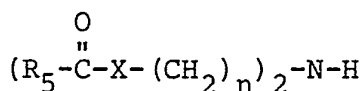
10

hvor R_1 og R_2 er ens eller forskellige, og er hydrogen, C_1 - C_4 -alkyl, C_2 - C_3 -hydroxyalkyl eller benzyl, R_3 er hydrogen, C_1 - C_{22} -, fortrinsvis C_{12} - C_{22} -alkyl, C_2 - C_4 -hydroxy-alkyl eller benzyl, R_4 er C_1 - C_{22} -, fortrinsvis C_6 - C_{22} -alkyl, C_4 - C_{22} -alkoxyethyl eller C_4 - C_{22} -alkylphenoxyethyl, og X er en anion, samt 1-30, fortrinsvis 10-15 vægtprocent af et blødgøringsmiddelsystem, bestående af

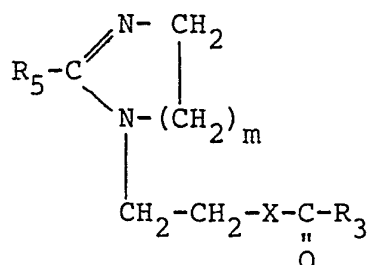
a) 10-90, fortrinsvis 30-70 vægtprocent af en forbindelse med formlen



25



eller

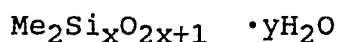


35 idet R₅ er C₆-C₂₂-alkyl, C₄-C₂₂-alkoxyethyl eller C₄-C₂₂-alkylphenoxyethyl, n er et tal fra 1 til 12, fortrinsvis 1 til 3, m er 1 eller 2, og X er NH eller O, og

R₁ har den ovennævnte betydning, og

- b) 90-10, fortrinsvis 70-30 vægtprocent af et krystallinsk alkalimetalsilicat valgt blandt phyllosilicater med formlen

5



- hvor Me er en alkalimetalion eller en proton, x er et tal større end 7, især fra 7,5 til 23, og y er et tal mindre end 7 x, især mindre end x, idet disse alkalimetalsilicater har en ionbytningskapacitet på 130-400 mmol Me⁺/100 g vandfrit silicat, i et røntgen-diffraktionsdiagram har en eller flere reflektioner i d-værdiområdet fra 3,0 til 4,0 x 10⁻⁸ cm, som ikke kan henføres til kvarts, tridymit og cristobalit, og har et indhold af MgO og Al₂O₃ på tilsammen mindre end 15 vægt-%.

- De ovennævnte krystallinske alkalimetalsilicater (lagsilicater) har i forhold til de i mange patentskrifter omtalte smectiter, hvortil også montmorilloniter og hectoriter hører, principielt en anden molekyler opbygning, da de - på nær mulige forureninger i ringe mængde - ikke indeholder noget magnesium eller aluminium. Summen af MgO og Al₂O₃ i silicatet er i modsætning til smectiterne i alle tilfælde mindre end 15 vægtprocent, normalt imidlertid under 5 vægtprocent og fortrinsvis under 2 vægtprocent. De alkalimetalsilicater og de tilsvarende frie kiselsyrer, som anvendes i den foreliggende opfindelse, lader sig henregne til gruppen af phyllosilicater. Deres vandfrie sammensætning lader sig beskrive på forklarende måde med den angivne formel. Alkalimetalionerne kan helt eller delvis ombyttes med protoner, således at Me i dette tilfælde kan være protoner eller forskellige alkalimetaller. Tilsvarende omfatter begrebet alkalimetalsilicater i alle tilfælde også de tilsvarende frie kiselsyrer. Det foretrækkes, at Me er natrium.

Man kan til opfindelsen anvende både naturlige og syntetiske krystallinske alkalimetalsilicater, såsom f.eks. det naturligt forekommende magadiit, $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \times 11 \text{ H}_2\text{O}$ og kenyait, $\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \times 10 \text{ H}_2\text{O}$ (H.P. Eugster, Science, 157, 1177-1180 (1967)) samt syntetiske produkter med sammensætningen $\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17}$, $\text{K}_2\text{Si}_8\text{O}_{17}$ og $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}$ (R.K. Iler, J. Colloid Sci., 29, 648-657 (1964)), tysk patentskrift nr. 2.742.912; G. Lagaly, K. Beneke og A. Weiss, Am. Mineral., 60, 642-649 (1975). Kornstørrelsen af de silicater, der ifølge opfindelsen skal anvendes, er fortrinsvis fra 0,1 til 50 μm .

Syntesen af de lagformede alkalimetalsilicater, især natrium- og kaliumsaltene, sker på gængs måde ud fra silicagel, silicasol eller fældet kiselsyre under tilsætning af alkalimetalhydroxid under hydrotermale betingelser. Lejlighedsvis anvendes også i stedet for en alkalimetalhydroxidopløsning en tilsvarende carbonatopløsning. Mængden af alkalimetal retter sig derved efter det ønskede produkt.

Især foretrækkes indenfor rammerne af den foreliggende opfindelse imidlertid sådanne krystallinske alkalimetallagsilicater, hvis fremstilling er beskrevet i EP-A-151.295 (offentliggjort 14. august 1985). Ved denne fremgangsmåde sættes der til et i vand opløst eller et amorph alkalimetalsilicat med et molært forhold $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ på fra 0,24 til 2,0, idet M er et alkalimetal, så meget af en sur forbindelse, at der opnås et molært forhold M_2O (ikke neutraliseret) $/\text{SiO}_2$ på fra 0,05 til 0,239, eventuelt indstiller man ved fortynding et molært forhold $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ på fra 1:5 til 1:100, og reaktionsblandingen holdes så længe ved en reaktionstemperatur på fra 70 til 250°C, indtil alkalimetallagsilicatet er udkrystalliseret. M er fortrinsvis natrium og kalium.

0

En foretrukken, særdeles reaktiv udgangsforbindelse er natronvandglas med SiO_2 -indhold på fra ca. 22 til ca. 37% og et Na_2O -indhold på fra 5 til 18% samt et Al_2O_3 -indhold på under 0,5%. Især foretrækkes et natron-
5 vandglas med 22-30 vægtprocent SiO_2 og 5-9 vægtprocent Na_2O . Men man kan også anvende amorfe alkalimetalsilicater, især faste natrium- og kaliumsilicater, som også kan være vandfri, men som dog er opløselige i vand i det mindste ved reaktionstemperaturen.

10

Den tilsatte sure forbindelse kan være et syreanhydrid eller et surt salt såsom natriumhydrogensulfat. Imidlertid foretrækkes frie organiske eller uorganiske syrer. Især foretrækkes uorganiske syrer såsom phosphorsyre eller svovlsyre.

15

Mængden af tilsat sur forbindelse retter sig efter udgangssilicatatet og det ønskede slutprodukt. Det dannede slutprodukt har næsten altid et mindre $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -forhold med den reaktionsblanding, ud fra hvilken det er dannet. I slutprodukterne ligger atomforholdet mellem alkalimetal og silicium mellem ca. 1:4 og 1:11. pH-værdien af produktblandingen efter tilsætning af den sure forbindelse ligger almindeligvis på over 9. Fortrinsvis indstilles der til en pH-værdi på mellem 10 og 12. Ved tilsætning af den sure forbindelse afpufres
20 reaktionssystemet.

25

Ved denne fremgangsmåde kan man få rene produkter eller blandinger af krystallinske alkalimetallagsilicater. De tilvejebragte alkalimetallagsilicater besidder ionbytningssevne. Deres røntgendiffraktionsdiagrammer ligner kendte alkalimetallagsilicat-røntgendiffraktionsdiagrammer.

30

Foruden alkalimetalionerne kan der yderligere også være andre metalioner til stede ved syntesen, eksempelvis germanium, aluminium, indium, arsen og antimon, samt ikke-metallerne bor og phosphor. Såfremt mængden af
35 disse bestanddele, beregnet på alkalimetalindholdet, er

0

mindre end 10%, påvirkes syntesen kun ubetydeligt. Til fremstilling af et rent alkalimetallagsilicat eller den frie syre er det fordelagtigt at give afkald på tilsætningen af fremmede metaller ved syntesen. Rene lagsilicater med en anden kation som alkalimetal lader sig let udvinde i et yderligere trin ud fra alkalimetalsaltet med ionbytning eller ud fra den tilsvarende frie syre ved neutralisering. Den beskrevne fremgangsmåde kan også gennemføres i nærværelse af mindre mængder organiske forbindelser; man arbejder dog fortrinsvis uden alle organiske forbindelser.

Til den beskrevne fremgangsmåde foretrækkes et molforhold mellem H_2O og SiO_2 fra 8:1 til 40:1 i de anvendte produkter. Ved fremstilling af alkalimetalfattige lagsilicater (atomforhold mellem M og Si på fra 1:7 til 1:11) er derved hyppigt en større fortynding med vand mere fordelagtigt end ved fremstillingen af de alkalirigere lagsilicater (atomforhold mellem M og Si fra ca. 1:4 til ca. 1:7). Reaktionstemperaturen er fortrinsvis fra 130 til 230°C, især fra 160 til 210°C. Længere reaktionstider, høje reaktionstemperaturer og lave forhold mellem alkali (ikke neutraliserede) og SiO_2 begunstiger dannelsen af alkalimetalfattige lagsilicater. Korte reaktionstider, lave reaktionstemperaturer og høje forhold mellem alkali og Si begunstiger dannelsen af alkalirige lagsilicater.

Reaktionstiden afhænger stærkt af reaktionstemperaturen. Den kan være mindre end 1 time, men også flere måneder. Den optimale reaktionstid kan for den valgte reaktionstemperatur findes ved, at man under omsætningen til forskellige tidspunkter udtager prøver, som undersøges røntgenografisk.

Omsætningen gennemføres fortrinsvis i en trykbeholder under god omrøring. Tilsætningen af podedekrystaller er meget fordelagtig, da produktets renhedsgrad forbedres og reaktionstiden forkortes. Man kan dog

35

0

også arbejde uden podekrystaller. Eventuelle iblandinger af amorfe silicater eller ved denne type fremstilling med dannede amorfe silicater virker ikke forstyrrende, da de i vaskemidlet kan overtage builder-funktionen. Også selve de beskrevne phyllosilicater kan virke som buildere.

5

10

15

Mængden af podekrystallerne kan ved diskontinuerlig gennemførelse af reaktionen være op til 30 vægtprocent, beregnet på SiO_2 -andelen af det tilsatte, i vand opløste eller amorfe alkalimetalsilicat. Podekrystalttilsætninger under 0,01 vægtprocent har ikke mere nogen kendelig effekt. I stedet for at tilsætte podekrystaller kan det også være tilstrækkeligt, når der forbliver ubetydelige rester af en tidligere udgangsblanding i reaktionsbeholderen. Ved gennemførelse af kontinuerlige reaktion har også væsentligt højere koncentrationer af krystalkim (i den stationære ligevægt) vist sig som fordelagtig.

20

Fremgangsmåden kan gennemføres diskontinuert, halvkontinuert og kontinuert i apparater med strømningsrør-, rørekedel- eller kaskadekarakteristik.

25

Ifølge denne fremgangsmåde kan man fremstille forskellig alkalimetallagsilicater, blandt andet også silicatet Na-SKS-1, som benyttes i eksemplerne, og som har en ionbytterkapacitet på fra ca. 140 til ca. 157 mmol Na^+ /100 g tørt produkt (beregnet på glødet produkt).

30

Anvendelsen af de syntetiske alkalimetallagsilicater er særlig fordelagtig, når de normalt ikke indeholder nogen tungmetalioner, som nedbryder perboratet.

35

Ved de tertiære organiske aminer og kvaternære ammoniumforbindelser, som anvendes foruden lagsilicaterne, drejer det sig om forbindelser, som i og for sig er kendte. Anionen ved de kvaternære ammoniumforbindelser er fortrinsvis en chlorid-, bromid-, CH_3SO_4^- , iodid- eller CH_3PO_4^- -ion eller en acetat-, propionat- eller lactat-ion.

0

Fremstilling af blødgøringsmiddelsystemet ud fra krystallinske alkalimetallagsilicater og tertiære aminer kan ske ved, at man omrører disse silicater i nogen tid ved fra ca. 20 til ca. 65°C i en vandig eller vandig-alkoholisk opløsning af de angivne tertiære aminer. Efter fra ca. 0,5 til ca. 1 times reaktionstid filtreres og tørres den tilvejebragte suspension. Detaljerede beskrivelser af denne reaktion finder man i litteraturen, jfr. Lagaly et al., Organic Complexes of Synthetic magadiite; Proc. Int. Clay Conf., Madrid 1972, side 633-673, Madrid 1973. Det således tilvejebragte pulver blandes derefter i de gængse bestanddele i vaskepulveret.

10

Af de kvaternære ammoniumforbindelser, der mest forekommer i handelen som vandige opløsninger, fremstiller man ligeledes fortrinsvis på forhånd et pulverformet derivat ved, at man til de vandige opløsninger af disse produkter sætter kiselsyrepulvere. Kiselsyrepulvere til dette formål kan fås i handelen under betegnelsen (R) Sipernat 22 og (R) Sipernat 50 (Degussa). De således tilvejebragte pulverformige præparater af de kvaternære ammoniumforbindelser kan man ligeledes på simpel måde blande i de gængse vaskemiddelbestanddele.

20

Foruden de tidligere beskrevne kvaternære ammoniumforbindelser og blødgøringsmiddelsystemet indeholder vaskemidlerne desuden de gængse bestanddele i de gængse mængder, især anioniske, amphotere og ikke-ioniske tensider alene eller i blanding i en mængde på fra til sammen 4-70, fortrinsvis fra 6-60 vægtprocent, idet de ikke-ioniske tensider kun skal udgøre op til 70 vægtprocent, især op til 10 vægtprocent af den totale mængde tensid.

30

Til de gængse vaskemiddelbestanddele hører yderligere f.eks. neutralt til basisk reagerende buildere, kompleksdannere, blegekomponenter, perborataktiver, skumstabilisatorer, skuminhibitorer, smudsbærere og enzymer.

35

0

Sammensætningen af i praksis især interessante vaskemidler ifølge opfindelsen ligger almindeligvis indenfor det følgende sammensætningsområde:

5 Fra ca. 6 til ca. 60 vægtprocent af en i det væsentlige af anioniske tensider af sulfonat- og/eller sulfat-typen med fortrinsvis fra 8 til 18 carbonatomer i den hydrofobe gruppe, tensidkomponent, der består af sæber og eventuelt ikke-ioniske tensider, idet eventuelt tilstedeværende ikke-ioniske tensider udgør op til ca. 10 70 vægtprocent og fortrinsvis ikke mere end 10 vægtprocent af denne tensidkomponent, fra 0,5 til 15% af det ovenfor beskrevne blødgøringsmiddelsystem og fra 0-5% af den kvaternære ammoniumforbindelse i pulverform og en andel, svarende til forskellen op til 100 vægtprocent, 15 af øvrige vaskemiddelbestanddele, især basisk til neutral reagerende buildere og andre hjælpestoffer såsom blegemidler, perborataktiverer, smudsbærere, enzymer, optisk lysnende midler, parfume, farvestof og vand.

I de vaskemidler, der indeholder sæberne, ligger 20 mængdeforholdet af de anioniske tensider mellem sulfonat- og/eller sulfat-typen og sæbe i området fra ca. 10:1 til 1:5, fortrinsvis fra 7:1 til 1:2. Vaskemidlerne kan også indeholde et blegekomponent, som i den ovenstående sammensætning anses som del af de øv- 25 rige vaskemiddelbestanddele. Såfremt der er en blegekomponent til stede, drejer det sig derved fortrinsvis om perborat, eventuelt i kombination med aktiverer.

Vaskemidlet ifølge opfindelsen egner sig til vaskning af vævede bomuldsvarer, finvaskeartikler og 30 strygelette tekstiler, især sådanne af bomuld, polyester, polyacrylnitril og polyamid, frem for alt forarbejdet som vævede og strikkede varer. Som vasketemperatur vælges en temperatur indenfor området fra 30-60°C. Det er imidlertid også muligt at vaske ved temperaturer 35 op til kogetemperaturer.

Ved bestanddelene i finvaske-, strygelet- og storvaskemidlerne drejer det sig om de allerede kend-

0

te komponenter, som allerede er grundigt beskrevet i litteraturen, jfr. f.eks. Schwartz, Perry, Berch, "Surface Active Agents and Detergents" bind 11 (1958) side 25-93, 120-130 og 238-317; Lindner, "Tenside, Textilhilfsmittel, Waschrohstoffe" bind I, (1964),
5 side 561-921 og 1035-1041. P. Bert, "Chemie und Technologie moderner Waschmittel", Chemikerzeitung 94, 1970, nr. 23/24, side 974 ff.

10 Som anioniske, zwitterioniske og ikke-ioniske vaskeaktive substanser i vaskemidlerne ifølge opfindelsen kommer frem for alt de følgende angivne produkter i betragtning:

De anioniske, zwitterioniske eller ikke-ioniske tensider indeholder i molekylet mindst en hydrofob gruppe fra for det meste 8 til 26, især fra 10 til 18 carbonatomer og i det mindste en anionisk, ikke-ionisk eller zwitterionisk gruppe, der gør tensiderne vandopløselige. Den fortrinsvis mættede hydrofobe gruppe er for det meste af aliphatisk, eventuelt også af alicyclisk natur; den kan være forbundet direkte eller via mellemled med de grupper, der gør tensiderne vandopløselige. På tale som mellemlid kommer f.eks. benzenringe, carboxylsyreester- eller carboxamidgrupper. Som anionisk vaskeaktivt substans er også sæber af naturlige eller syntetiske fedtsyrer, eventuelt også af harpiks- eller naphthensyrer anvendelige, især når disse syrer har iodtal på højst 30 og fortrinsvis på mindre end 10.

Af de syntetiske anioniske tensider har sulfonaterne og sulfaterne især praktisk betydning. Til
30 sulfonaterne hører eksempelvis alkylarylsulfonaterne, især alkylbensensulfonaterne, som man får bl.a. fra fortrinsvis ligekædede aliphatiske carbonhydridgrupper med fra 9 til 15, især fra 10 til 14 carbonatomer ved chlorering og alkylering af benzen eller fra tilsvarende endestillede olefiner eller olefiner, hvori dobbeltbindingerne ikke
35 er endestillede, ved alkylering af benzen og sulfone-

0

ring af de tilvejebragte alkylbenzener. Yderligere er aliphatiske sulfonater af interesse, som f.eks. er tilgængelige ud fra fortrinsvis mættede carbonhydrider, der i lige kæde i molekylet indeholder fra ca. 8 til ca. 18, og fortrinsvis fra 12 til 18 carbonatomer, ved sulfochlorering med svovldioxid og chlor eller sulf-oxidation med svovldioxid og oxygen og omdannelse af de derved tilvejebragte produkter til sulfonaterne. Som aliphatiske sulfonater er yderligere blandinger, der indeholder alkensulfonater, hydroxyalkansulfonat og disulfonater anvendelige, som man f.eks. får ud fra ende- eller midterstillede olefiner med fra ca. 8 til 18 carbonatomer ved sulfonering med svovltrioxid og sur eller basisk hydrolyse af sulfoneringsprodukterne. I de således fremstillede aliphatiske sulfonater befinder sulfonatgruppen sig mange gange på et sekundært carbonatom; man kan imidlertid også anvende sulfonater med endestillet sulfonatgruppe, fremstillet ved omsætning af endestillet olefiner med disulfit.

20

Til de sulfonater, der ifølge opfindelsen skal anvendes, hører yderligere salte, fortrinsvis dialkali-metalsalte af α -sulfofedtsyrer samt salte af estere af disse syrer med mono- eller polyvalente alkoholer, der indeholder fra 1-4 og fortrinsvis fra 1-2 carbonatomer. Yderligere anvendelige sulfonater er salte af fedtsyre-estere af oxethansulfonsyre eller dioxypropansulfonsyre, saltene af fedtalkoholestere af lavere aliphatiske eller aromatiske sulfomono- eller dicarboxylsyre, der indeholder fra 1-8 carbonatomer, alkylglycerylethersulfonaterne samt saltene af de amidagtige kondensationsprodukter af fedtsyrer og sulfonsyrer med aminoethansulfonsyre.

30

Som tensider af sulfattypen kan der nævnes fedtalkoholsulfater, især fedtalkoholsulfater af kokosfedtalkoholer, talgfedtalkoholer eller af oleylalkohol. Anvendelige sulfoneringsprodukter af sulfattypen kan også

35

0 fremstilles fra endestillede olefiner eller olefiner, hvori
dobbelbindingerne ikke er endestillede, med fra ca.
8 til ca. 16 carbonatomer. Yderligere hører til denne
5 gruppe af tensider sulfaterede fedtsyrealkylolamider
eller fedtsyremonoglycerider samt sulfaterede alkoxy-
leringsprodukter af alkylphenoler (C_8-C_{15} -alkyl), fedt-
alkoholer, fedtsyreamider eller fedtsyrealkylolamider,
som i molekylet kan indeholde fra ca. 1 til ca. 20, i-
sær fra 2 til 4 ethylen- og/eller propylenglycolgrup-
10 per.

Fedtsyrestrene eller fedtalkoholetherne af hydroxycarboxylsyrer samt de amidagtige kondensationsprodukter af fedtsyrer eller sulfonsyrer med aminocarboxylsyrer, f.eks. med glycol og sarkosin egner sig også som anioniske tensider af carboxylattypen.

Til de ikke-ioniske tensider hører produkter, som skylder deres vandopløselighed tilstedeværelsen af polyetherkæder, aminoxid-, sulfoxid- eller phosphinoxidgrupper, alkylolamidgrupper samt helt alment en ophobning af hydroxylgrupper. Af særlig praktisk interesse er hertil de produkter, der er fremstillelige ved tillejring af ethylenoxid og/eller propylenglycol til fedtalkoholer, alkylphenoler, fedtsyrer, fedtaminer, fedtsyre- eller sulfonsyreamider, som kan indeholde fra ca. 4 til ca. 60, især fra 8 til 20 ethergrupper, frem for alt ethylenglycolethergrupper pr. molekyle.

Til de ikke-ioniske tensider hører også fedt-
syre- eller sulfonsyrealkylolamider, som f.eks. kan
afledes af mono- eller diethanolamin, af dihydroxypro-
pylamin eller andre polyhydroxyalkylaminer, f.eks.
glycaminerne. De kan også udskiftes med amider af højere
primære eller sekundære alkylaminer og polyhydroxycarb-
oxylsyrer.

I betragtning som egnede tensider kommer også
35 kapillæraktive aminosider; hertil hører eksempelvis de
produkter, som afledes af højere tertiære aminer, der

0

har en hydrofob alkylgruppe og to kortere alkyl- og/- eller alkylolgrupper, som indeholder op til hver gang 4 carbonatomer.

5

Zwitterioniske tensider indeholder i molekylet både sure og basiske hydrofile grupper. Til de sure grupper hører carboxyl-, sulfonsyre-, svovlsyresemi- ester-, phosphonsyre- og phosphorsyredelestergrupper. På tale som basiske grupper kommer primære, sekundære og tertiære amin- og kvaternær ammoniumgrupper. Zwitter-

10

ioniske forbindelser med kvaternære ammoniumgrupper hører til betaintypen.

15

Tensidernes skum-evne kan ved kombination af egnede tensidtyper øges eller nedsættes, ligesom den kan ændres ved tilsætninger af ikke-tensidagtige organis- ke stoffer. Som skumstabilisator egner sig frem for alt ved tensider af sulfonat- eller sulfattyphen kapillar- aktive carboxy- eller sulfobetainer samt de ovennævnte Nonionics af alkylolamidtypen; yderligere er til dette formål foreslået fedtalkoholer eller højere endestillede dioler.

20

25

Produkter med nedsat skum-evne er frem for alt bestemt til anvendelse i vaskemaskiner, hvorved en be- grænset skumdæmpning undertiden er tilstrækkelig, medens det i andre tilfælde kan være ønsket med en stærkere skumdæmpning. Af særlig praktisk betydning er produkter, som i mellem-temperaturområdet op til ca. 65° endnu skummer, men som imidlertid ved overgang til højere temperaturer op til 100°C udvikler stadig mindre skum.

30

En nedsat skum-evne får man mange gange ved kom- binationer af forskellige tensidtyper, især ved kombina- tion af syntetiske anioniske tensider, frem for alt af sulfater og/eller sulfonater eller af ikke-ioniske ten- sider på den ene side og af sæber på den anden side.

35

Tensidernes skumevne kan imidlertid også ned- sættes ved tilsætninger af i og for sig kendte, ikke- tensidiske skuminhibitorer.

0

Som buildere for vaskemidlerne ifølge opfindelsen egner svagt surt, neutralt og basisk reagerende uorganiske eller organiske salte, især uorganiske eller organiske kompleksdannere sig.

5

Anvendelige svagt surt, neutralt eller basisk reagerende salte er eksempelvis bicarbonaterne, carbonaterne eller silicaterne af alkalimetallerne, yderligere mono-, di- eller trialkalimetalorthophosphaterne, di- eller tetraalkalimetalpyrophosphaterne, som
10 kompleksdannere kendte metaphosphater, alkalimetal-sulfater samt alkalimetalsaltene af organiske, ikke-kapillaraktive sulfonsyrer, carboxylsyrer og sulfocarboxylsyrer, der indeholder fra 1-8 carbonatomer. Hertil
15 hører eksempelvis vandopløselige salte af benzen-, toluen- eller xylensulfonsyre, vandopløselige salte af sulfoeddikesyre, sulfobenzoesyre eller salte af sulfo-dicarboxylsyrer samt salte af eddikesyre, mælkesyre, citronsyre og vinsyre.

20

Som kompleksdannende buildere egner sig også de svagt surt reagerende metaphosphater samt de basisk reagerende polyphosphater, især tripolyphosphatet. De kan udskiftes helt eller delvis med organiske kompleksdannere. Til de organiske kompleksdannere hører eksempelvis nitrilotrieddikesyre, ethylendiamintetraeddikesyre,
25 syre, N-hydroxyethylethylendiamintrieddikesyre, polyalkylen-polyamin-N-polycarboxylsyrer og andre kendte organiske kompleksdannere, idet man også kan anvende kombinationer af forskellige kompleksdannere.

30

Som perborataktiverer kommer på tale gængse produkter, valgt blandt N-acetyl- og O-acetyl-derivater, såsom tetraacetylethylendiamin, tetraacetylglycolaryl eller eksempelvis glycosepentaacetat.

Eksempler.

35

I de følgende eksempler udvælges tre vaskemiddeltyper som eksempel på de talrige mulige variationer af vaskemiddelpræparater.

0

Sammensætningen af de i eksemplerne beskrevne vaskemidler fremgår af de følgende tabeller. De saltagtige bestanddele - saltagtige tensider, andre organiske salte samt uorganiske salte - foreligger i vaskemidlerne som natriumsalt, såfremt der ikke udtrykkeligt fastslås noget andet; procentangivelserne betyder, såfremt der ikke angives andet, vægtprocent.

5

De anvendte betegnelser og forkortelser betyder:

10

SAS Alkansulfonat, et sulfonat, der fås ud fra paraffin med fra 13 til 18 carbonatomer ved sulfoxidation.

15

ABS Alkylbenzensulfonat, saltet af en alkylbenzensulfonsyre med fra 12-14 carbonatomer i alkylkæden, der fås ved kondensation af ligekædede olefiner med benzen og sulfonering af det således dannede alkylbenzen.

20

AOS Olefinsulfonat, et sulfonat, der fås ud fra olefinblandinger med fra 12-18 carbonatomer ved sulfonering med SO_3 og hydrolysering af sulfoneringsproduktet med vandig natriumhydroxidopløsning, og som i det væsentlige består af alkansulfonat og oxyalkansulfonat, men derudover også indeholder ringe mængder disulfonater.

25

30

FAAS Fedtalkohol-ethersulfat, fremstillet ved tillejring af 3 mol ethylenoxid til 1 mol af en C_{12} - C_{14} -alkohol og derpå sulfonering med SO_3 og neutralisering med NaOH.

35

N Ikke-ionisk tensid, fremstillet ud fra 1 mol af en fedtalkohol med hver gang angivet antal carbonatomer ved omsætning med hver gang angivet antal mol alkylidenoxid (EO = ethylenoxid).

0

Sæbe af fedtsyreblanding med fra 16 til 22 carbonatomer.

CMC Carboxymethylcellulose, natriumsalt,

NaTPP natriumtripolyphosphat.

5

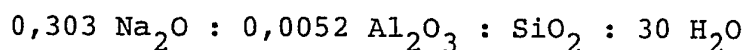
De i eksemplerne anvendte blødgøringsmiddelsystemer S 1 til S 3 indeholder som tekstil blødgøringsmiddel tertiære aminer som angivet, krystallinsk alkalimetalsilicat SKS-1 og kvaternære ammoniumforbindelser som angivet.

10

Natriumsilicetet Na-SKS-1 fremstilles på følgende måde:

Man fremstiller først en reaktionsblanding med den molære sammensætning

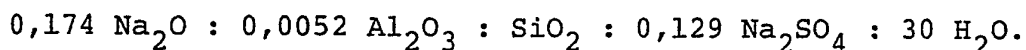
15



20

ved, at man sætter 83,5 vægtdele natronvandglas (27% SiO_2 , 8,43% Na_2O , 0,24% Al_2O_3) til 149 dele vand. Dernæst tilsættes en del af et filterfugtigt krystallinsk natriumsilicat fra et tidligere forsøg (71% vægttab ved opvarmning til 1200°C : ved beregningen af den molære sammensætning tages der kun hensyn til vanddelen). Man tilsætter derpå langsomt under omrøring 4,93 dele 96%'s svovlsyre. Derefter har reaktionsblandingen følgende

25



30

Reaktionsblandingen opvarmes i en rustfri stålautoklave i løbet af 1,5 time til 205°C , holdes i 2,5 timer ved denne temperatur og afkøles derpå langsomt. Efter afkøling filtreres reaktionsblandingen, vaskes med vand og suges tør på en Büchner-tragt. Det filterfugtige produkt har et glødetab på 55%. Produktet, der tørres i kort tid i luften, undersøges termogravimetrisk. Op

35

til en temperatur på ca. 140°C indtræder et vægttab på

0

43%. Op til ca. 1000°C iagttages ingen yderligere væsentlig vægtformindskelse. Produktet, Na-SKS-1, der tørres ved 120°C til vægtkonstans, viser følgende grundstofanalytiske sammensætning: 3,8% Na, 0,24% Al, 41,5% Si og 0,003% Fe. Deraf kan man beregne et molært forhold mellem SiO_2 og Na_2O på 17,9. Røntgendiffraktionsdiagrammet af det i luften tørrede natriumsilicat (Na-SKS-1) er angivet i den følgende tabel.

5

10

d (10^{-8} CM)	I/I_0
20,5	56
10,0	11
7,31	4
4,99	13
3,64	22
3,52	31
3,44	100
3,34	46
3,21	53
2,94	16

15

20

25

30

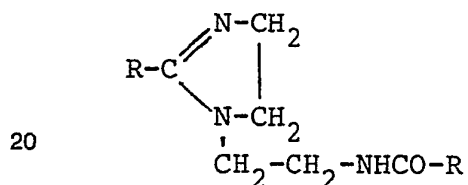
35

0

TABEL I

Sammensætning af blødgøringsmiddelsystemerne
S1 til S3.

5	Bestanddele	S 1	S 2	S 3
		Vægt-%	Vægt-%	Vægt-%
	Alkalimetalsilicat SKS-1	60	60	60
10	Forbindelse med formlen	40	-	-
	R_2N-CH_3			
	Forbindelse med formlen	-	40	-
	$[R-CONH-(CH_2)_2]_2-NH$			
15	Forbindelse med formlen	-	-	40



(R = hydrogeneret talgfedtalkyl).

25 Disse blødgøringsmiddelsystemer indarbejdes sam-
men med de kvaternære ammoniumforbindelser som angivet
nedenfor i tre forskellige vaskemiddeltyper. De kvater-
nære ammoniumforbindelser absorberes på forhånd på fin-
fordelt kiselsyre (Sipernat[®] 50) og overføres således
30 i pulverform. Art og mængde af de kvaternære ammonium-
forbindelser fremgår af følgende tabel II. Absorptionen
på kiselsyren sker som ovenfor beskrevet ved kortvarig
opvarmning af opløsningen af den kvaternære ammoniumfor-
bindelse med kiselsyren. Disse pulverformede præparater
35 af de kvaternære ammoniumforbindelser skal i det føl-
gende betegnes som QAV.

0

TABEL II

Sammensætning af de kvaternære ammoniumforbin-
delser

5	Bestanddele	QAV 1	QAV 2	QAV 3
		Vægt-%	Vægt-%	Vægt-%
	Diocetyltrimethyl- ammoniumchlorid	70	-	-
10	Trihydroxyethyl- -methylammonium- ethosulfat	-	70	-
15	Benzyltrimethyl- ammoniumchlorid	-	-	70
	(R) Sipernat 50	30	30	30

20

25

30

35

0

Sammensætning af vaskemidlerne (WAMI) = grovvaskemidler
60 - 95°C

	Bestanddele	WAMI 1	2	2	Kontrol
		S1/QAV 1	S2/QAV 2	S3/QAV 3	
		Vægt-%	Vægt-%	Vægt-%	Vægt-%
5	Blødgørings-				
	middelsystem (S)	15	15	15	-
	Kvaternær ammonium-				
	forbindelse (QAV)	3	3	3	-
10	SAS	8	-	8	-
	ABS	-	8	-	8
	N (Talgfedtalkohol)	2	2	2	2
	+ 11 EO)				
	Sæbe	2	2	2	2
15	NaTPP /				
	Na Al Silicat 1:1	38	38	38	38
	Na Perborat	10	10	10	10
	Na Metasilicat	5	5	5	5
	Perborataktivator	3	3	3	3
20	(TAED, TAGU, GPA,)				
	Na Magnesiumsilicat	3	3	3	3
	CMC	2	2	2	2
	Optisk lysnende				
	middel	0,3	0,3	0,3	0,3
25	Vand, parfume				
	og øvrige faste		a d 100%		
	stoffer				
	Kontrol = i handelen gængse vaskemidler uden blødgørings-				
	middelsystemer				
30	TAED	= Tetraacetylethylendiamin			
	TAGU	= Tetraacetyl glycoluril			
	GPA	= Glucosepentaacetat			

35

0

Sammensætning af vaskemidler (vaskemidler til syntetiske stoffer) 60°C

	Bestanddele	WAMI 4	5	6	Kontrol
5		S1/QAV 3	S2/QAV 2	S3/QAV 1	
		Vægt-%	Vægt-%	Vægt-%	
	Blødgørings-				
	middelsystem (S)	12	12	12	-
	Kvaternær ammonium-				
10	forbindelse (QAV)	2	2	2	-
	SAS	10	-	10	-
	ABS	-	10	-	10
	N (Talgfedtalkohol)	2	2	2	2
	+ 11 EO)				
15	Sæbe	2	2	2	2
	Na ₅ P ₃ O ₁₀				
	Na-Al-Silicat 1:1	32	32	32	32
	Na-Pyrophosphat	14	14	14	14
	Na-Metasilicat	9	9	9	9
20	+ 4 H ₂ O				
	CMC	3	3	3	3
	Optisk lysnende				
	middel	0,3	0,3	0,3	0,3
	Natriumsulfat,				
25	fugtighed, parfume		a d 100%		

30

35

0

Sammensætning af vaskemidler (finvaskemidler)

	Bestanddele	WAMI 7	8	9	Kontrol
		S1/QAV 2	S2/QAV 1	S3/QAV 3	
		Vægt-%	Vægt-%	Vægt-%	
5	Blødgørings-				
	middelsystem (S)	20	22	18	-
	Kvaternær ammonium-				
	forbindelse (QAV)	4	5	3	-
	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$				
10	Na-Al-Silicat 1:1	12	12	12	12
	Na_2OSiO_2	4	4	4	4
	CMC	3	3	3	3
	SAS	15	-	-	-
	ABS	-	15	-	15
15	AOS	-	-	15	-
	FAAS	10	10	10	10
	N(C ₉ -C ₁₅ -Alkohol + 5 EO)	5	5	5	5
	Natriumsulfat,				
20	fugtighed, parfume		a d 100%		

Som optisk lysnende midler anvendes alt efter formålet med anvendelsen af vaskemidlerne optisk lysnende midler til bomuld, polyamid, polyester eller en kombination deraf.

Den tekstilblødgørende virkning af vaskemidlerne WAMI 1-9 påvises som følger i sammenligning med de tilsvarende kontrolvaskemidler, som ikke indeholder nogen blødgøringsmiddelsystemer:

I en vaskeflotte med hver gang 7,5 g pr. liter af de ovenfor beskrevne vaskemidler med et indhold af det tekstilblødgøringsmiddel, der skal afprøves, vaskes prøver af nyt bomuldsfrotté-vævestof ved 60°C med ballaststof (flotteforhold fra 1:5 til 1:8) hver gang tre gange i en tromlevaskemaskine (AEG Lavamat Regina de Lux). Til kontrol anvendes 7,5 g pr. liter af de ovenfor be-

0

skrevne tekstilblødgøringsfri vaskemidler.

5

Efter hver vaskning skylles det vævede stof og tørres hængende og henstår derefter i et klimarum i 24 timer ved 20°C og 60% 's relativ luftfugtighed. Bestemmelsen af den ved vaskeforsøgene opnåede blødgørende virkning foretages af hver gang 7 øvede personer ved bedømmelse af grebet uafhængigt af hinanden.

10

Bedømmelsen af grebet udtrykkes i grebskarakterer fra 0-100, idet

100 betyder fuldt og meget blødt greb og
0 meget hårdt greb.

Grænseværdierne 0 og 100 fastlægges som følger:

15

Prøver af nyt bomuldsfrottéstof behandles 10 gange i en vaskemaskine under kogevaskbetingelser i vand med et i handelen gangst universalt vaskemiddel. Efter tørringen får det således forud hærdede vævede stof grebskarakteren 0.

20

Prøver af et nyt bomuldsfrottévævet stof befries for appreturen og behandles med en opløsning af di-stearyl-dimethylammoniumchlorid (1,5 g blødgørende middel pr. kg. stof). Det således blødgjorte vævede stof får grebskarakteren 100.

TABEL III

25

Grebskarakter

30

	1. Forsøg	2. Forsøg	3. Forsøg
WAMI 1 (S1/QAV 1)	40	30	40
WAMI 2 (S2/QAV 2)	45	50	40
WAMI 3 (S3/QAV 3)	30	40	40
Kontrol (uden blødgøringsmiddel-systemer)	0	0	0

Resultater.

35

Ved anvendelsen af vaskemidler ifølge opfindelsen med blødgøringsmiddelsystemer (eksempel WAMI 1-3) op-

0

når man en grebsforbedring på fra 30-50% i sammenligning med vaskepulvere med den samme sammensætning, men uden blødgøringssystem.

5

10

15

20

25

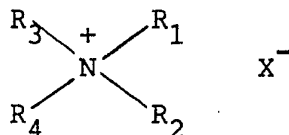
30

35

P A T E N T K R A V.

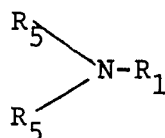
1. Vaskemidler indeholdende tekstilblødgøringsmidler, k e n d e t e g n e t ved, at de indeholder 0-10 vægtprocent af en kvaternær ammoniumforbindelse med formlen

5

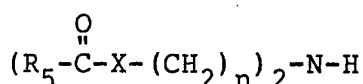


- 10 hvori R_1 og R_2 kan være ens eller forskellige, og er hydrogen, C_1 - C_4 -alkyl, C_2 - C_3 -hydroxyalkyl eller benzyl, R_3 er hydrogen, C_1 - C_{22} -, fortrinsvis C_{12} - C_{22} -alkyl, C_2 - C_4 -hydroxyalkyl eller benzyl, R_4 er C_1 - C_{22} -, fortrinsvis C_6 - C_{22} -alkyl, C_4 - C_{22} -alkoxyethyl eller C_4 - C_{22} -
- 15 -alkylphenoxyethyl, og X er en anion, samt fra 1-30, fortrinsvis 10-15 vægtprocent af et pulverformigt blødgøringsmiddelsystem, bestående af
- a) 10-90, fortrinsvis 30-70 vægtprocent af en forbindelse med formlen

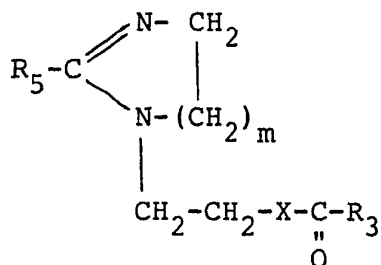
20



25



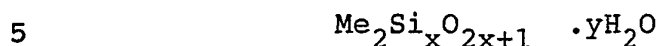
30



35

idet R_5 er C_6 - C_{22} -alkyl, C_4 - C_{22} -alkoxyethyl eller C_4 - C_{22} -alkylphenoxyethyl, n er et tal fra 1 til 12, fortrinsvis fra 1-3, m er 1 eller 2, og X er NH eller O, og R_1 har den ovenfor angivne betydning, og

- b) 90-10, fortrinsvis 70-30 vægtprocent af et krystallinsk alkalimetalsilicat valgt blandt phyllosilicater med formlen



hvor Me er en alkalimetalion eller en proton, x er et tal større end 7, især fra 7,5 til 23, og y er et tal mindre end 7 x, især mindre end x,

- 10 idet disse alkalimetalsilicater har en ionbytningskapacitet på 130-400 mmol Me⁺/100 g vandfrit silicat, i et røntgen-diffraktionsdiagram har en eller flere reflektioner i d-værdiområdet fra 3,0 til 4,0 x 10⁻⁸ cm, som ikke kan henføres til kvarts, tridymit og cristobalit, og har et indhold
15 af MgO og Al₂O₃ på tilsammen mindre end 15 vægt-%.

2. Vaskemidler ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at de indeholder 1-5 vægtprocent af de kvaternære ammoniumforbindelser samt 10-15 vægtprocent af blødgøringsmiddelsystemet, der består af 30-70 vægtprocent tertiær amin
20 og 70-30 vægtprocent krystallinsk alkalimetalsilicat.

3. Vaskemidler ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at blødgøringsmiddelsystemet indeholder et krystallinsk alkalimetalsilicat med den angivne formel, hvor Me er natrium, og x er et tal fra 7,5 til 23, og y er et tal fra 0
25 til 25.

4. Vaskemidler ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at de indeholder de kvaternære ammoniumforbindelser i en på finfordelt kiselsyre adsorberet form.