NORGE

STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningsskrift nr. 128617

Int. Cl. C 11 d 3/34 Kl. 23e-2

Patentsøknad nr. 4482/68 Inngitt 12.11.1968
Løpedag –
Søknaden alment tilgjengelig fra 14.5.1969
Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 17.12.1973
Prioritet begjært fra: 13.11.1967 USA, nr. 682592

COLGATE-PALMOLIVE COMPANY,
300 Park Avenue,
New York, N.Y. 10022, USA.

Oppfinnere: Christina Nicholson Lazaridis,
280 River Road, Apt. 16-B,
Piscataway, N.J. og Harold Eugene Wixon,
10 Landing Lane, Apt. 5R, New Brunswick,
N.J., begge: USA.

Fullmektig: Siv.ing. Erling Quande.

Vaske- og skyllemiddelblanding inneholdende et tekstil-mykningsmiddel.

Oppfinnelsen angår en vaske- og skyllemiddelblanding inneholdende et ikke-gulhetsbevirkende tekstilmykningsmiddel.

Behandling av tekstilmaterialer med slike midler som hvitestoffer, mykningsmidler, antistatiske midler, bakteriedrepende midler etc. er nu en forholdsvis godt utviklet og kommersielt viktig industri. I nesten hvert tilfelle avstedkommes den avsluttende behandling av tekstilmaterialet når materialet kommer fra appreturmöllen för det omdannes til et klesplagg eller lignende. Enkelte av de appreturmidler som påföres i möllen, holder seg en viss tid, men andre fjernes efter eller under den förste eller de påfölgende vaskinger av tekstilmaterialet. I forbindelse med appretering av tekstilmaterialer har fibre, som ull og bomull

og syntetiske fibre, som nylon, "Dacron"-polyester-, "Orlon"-acrylfibre og lignende, samme behov for ytterligere behandling for å gjöre klesplaggenes egenskaper aksepterbare. Blant de önskede egenskaper som kan fås ved appretering, er forbedret mykhet, antistatisk virkning, rynkeresistens, stivhet eller fasthet, formretensjon, motstandsevne mot forråtnelse og lignende. I alminnelighet er det den spesielle sluttanvendelse av stoffet som bestemmer arten av de egenskapsforandringer som gis ved valkeappretering. Det er i alminnelighet ikke mulig å oppnå forandringer av alle egenskaper for et enkelt stoff. Det er dessuten en rekke stoffer som ikke valkeappreteres, og det er derfor flere stoffer og klesplagg fremstilt fra disse som ved anvendelse ville ha större verdi dersom enkelte av deres egenskaper var blitt forandret.

Det er også kjent at en rekke av de behandlingsmidler som anvendes ved valkeappretering, ikke varig festes til stoffet. På grunn av dette tapes önskelige egenskaper som stoffet til å begynne med hadde, efter opprinnelig eller påfölgende vasking av stoffet eller klesplagg fremstilt fra dette. Det er derfor klart at de forskjellige stoffer eller klesplagg trenger efterbehandling av konsumenten for at disse skal kunne gi den störste nytte og komfort.

Bruk av forskjellige kjemiske materialer, og spesielt kationiske, kvartære ammoniumforbindelser, som mykningsmidler for tekstilprodukter er velkjent. Det er også kjent å anvende slike materialer på grunn av deres myknende virkning under klesvask og spesielt under skylling av klesplaggene. Denne teknikk er blitt nödvendig på grunn av at de hittil anvendte mykningsmidler, som hovedsakelig er av kationisk art, ikke er forenelige med de fleste vaskemidler som anvendes under vaskingen. Den fremherskende vaskemiddeltype som anvendes ved hjemmevasking av klær, er anionisk, og mer spesielt av typen alkalimetallsulfonater av höyere alkylbenzen. Anvendelse av en kationisk forbindelse, som de nevnte mykningsmidler, sammen med anioniske vaskemidler forårsaker en utfelning som er fullstendig uvirksom som tekstilmykningsmiddel. Denne tilkjennegivelse av uforeneligheten er også uönsket på grunn av at den fjerner vaskemiddel under vaskeperioden, og det kreves derfor mer vaskemiddel for å få den nödvendige og önskede vaskevirkning. På grunn av disse vanskeligheter er det absolutt nödvendig å tilsette de for tiden tilgjengelige kationiske myknings-

midler til klær i fravær av ethvert anionisk vaskemiddel, og dersom dette gjöres under vaskingen, må det gjöres under skylleperioden.

Det er også kjent at vaskede gjenstander er tilböyelige til å gulne dersom de behandles med kationiske midler. Denne gulning av tekstilmaterialer behandlet med kationiske forbindelser antaes og skyldes (1) sterkt farvede forurensninger eller biprodukter i enkelte kommersielt tilgjengelige kationiske appreturmidler, (2) tilstedeværelsen av höye mengder jern i appreturmidlene som kan forårsake en flekkdannelse som er typisk for jernforbindelser, eller (3) tilstedeværelsen av alkali når materialene behandlet med de kationiske forbindelser strykes eller presses. Det er en yyterligere ulempe ved de kationiske tekstilmykningsmidler at en rekke av disse er voksaktige eller gummiaktige, og dette gjör det vanskelig å veie eller måle disse eller å blande eller dispergere dem med andre tekstilbehandlingsmidler og å fremstille dem i en form som lett kan påföres på tekstilmaterialene.

Tekstilmykningsmidlet ifölge oppfinnelsen omfatter en blanding av 3-sulfolen eller substituerte 3-sulfonlenderivater sammen med langkjedede alifatiske alkoholer.

3-sulfolenet og dets nyttige derivater ifölge oppfinnelsen omfatter 3-sulfolen og dets alkyl-, alkoxy-, alkylalkoxy-, acyl-, carbealkoxy-, carboxamid-, sulfonamid- og halogenderivater. Av anvendelige derivater kan spesielt nevnes derivater hvor substituentgruppene er: methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, iso-butyl, sekundært butyl, tertiært butyl, n-amyl, iso-amyl, tertiært amyl og andre amylisomere, n-hexyl, iso-hexyl og andre hexylisomere, hydroxyl, methoxy,ethoxy, propoxy, methylmethoxy, ethylmethoxy, propylmethoxy, butylmethoxy, pentylmethoxy, hexylmethoxy, octylmethoxy, decylmethoxy, dodecylmethoxy, tetradecylmethoxy, hexadecylmethoxy, octadecylmethoxy; methylethoxy, ethylethoxy, propylethoxy, butylethoxy, pentylethoxy, hexylethoxy, octylethoxy, decylethoxy, dodecylethoxy,tetradecylethoxy, hexadecylethoxy, octadecylethoxy; methylpropoxy, ethylpropoxy, propylpropoxy, butylpropoxy, pentylpropoxy, hexylpropoxy, octylpropoxy, decylpropoxy, dodecylpropoxy, tetradecylpropoxy, hexadecylpropoxy, octadecylpropoxy; methylbutoxy, ethylbutoxy, propylbutoxy, butylbutoxy, pentylbutoxy, hexylbutoxy,

octylbutoxy, decylbutoxy, dodecylbutoxy, tetradecylbutoxy, hexadecylbutoxy, octadecylbutoxy, acetyl, propionyl, butanoyl, amoyl, benzoyl, toluyl; carbomethoxy, carbethoxy, carbopropoxy, carbobutoxy; N-methylcarboxamid, N-dimethylcarboxamid, N-diethylcarboxamid, N-ethylcarboxamid, N-methylsulfonamid, N-dimethylsulfonamid, N-diethylsulfonamid, N-ethylsulfonamid; fluor-, klor-, brom-, og jodderivater eller blandinger derav.

De langkjedede alkoholer som kan anvendes ifölge oppfinnelsen, omfatter mettede, alifatiske alkoholer med 10-22 carbonatomer. De anvendbare alkoholer omfatter spesielt rettkjedede og forgrenede alkoholer omfattende: decanol, undecanol, laurylalkohol, tridecanol, tetradecanol, myristylalkohol, pentadecanol, hexadecanol, cetylalkohol, heptadecanol, octadecanol, stearylalkohol, nondecanol, eicosanol, heneicosanol og docosanol. Av ytterligere alkoholer som kan anvendes ifölge oppfinnelsen, kan nevnes: isodecanol, isotetradecanol, isohexadecanol, isooctadecanol og stillingsisomerene av alle de ovennevnte alkoholer, f.eks. 1-hexadecanol, 3-hexadecanol, 5-hexadecanol, 6-hexadecanol og 8-hexadecanol.

Selv om det er kjent å anvende langkjedede alifatiske alkoholer som tekstilmykningsmidler, har det vist seg at bruk av disse alkoholer alene ikke gir en tilfredsstillende mykning av tekstilmaterialet. Det har nu uventet vist seg at dersom en av de nevnte 3-sulfolenforbindelser kombineres med en langkjedet, alifatisk alkohol, fåes et tekstilmykningsmiddel som er langt bedre enn det som kan fåes ved å anvende enten en alifatisk alkohol eller sulfolenet alene.

EKSEMPEL 1

Cetylalkohols mykningsevne overfor töyer ble vist ved et forsök hvor cetylalkohol ble opplöst i varmt vann og et frotté-håndkle behandlet dermed. Frotténåndkleet ble så skylt, luft-törket og derpå undersökt med hensyn til dets mykhetsgrad. Håndkleet ble gitt et nummer av 1 på en skala som gikk til 10 idet en angivelse av 10 ble ansett som utmerket hva gjaldt mykhet og dunaktighet, og en verdiansettelse av 1 viste at det ikke forekom noen merkbar forandring. En verdiansettelse av 5 kan i alminnelighet ikke av legmannen skilles fra en verdiansettelse av 1.

Eksempel 2

3-sulfolen ble undersökt ifölge den i eksempel 1 angitte metode. Frottéhåndkleets mykhet ble satt til 1.

Eksempel 3

En mekanisk blanding bestående av 1 del 3-sulfolen til 10 deler alkohol ble undersökt ifölge den i eksempel 1 angitte metode. Frottéhåndkleets mykhet ble satt til 8. De forholdsvise mengder av hver bestanddel i forsöksmidlene ble variert slik at et middel inneholdende 1 del 3-sulfolen til 1, 3, 5 og 8 deler cetylalkohol, og 2 deler cetylalkohol til 3, 5, 7, 9 og 15 deler 3-sulfolen også ble undersökt. Hvert av disse midler ga et tilfredsstillende resultat.

Eksempel 4

Det ble utfört en vaskemaskinundersökelse med et middel som i badet hadde följende sammensetning:

Tekstilmykningsmiddel (2 deler 3-sulfolen og 3 deler 1-hexadecanol)	0,01 %
Lineært alkylbenzensulfonat	0,02 %
Natriumtripolyfosfat	0,06 %

Det blandede tekstilmykningsmiddel ble opplöst i varmt vann hvortil det lineære alkylbenzensulfonat ble tilsatt. Denne vandige opplösning ble så satt til en vaskemaskin sammen med natriumpolyfosfat. Et frottéhåndkle ble så vasket med dette middel på vanlig måte i en vaskemaskin ved i rekkefölge å anvende en vaskeperiode, sentrifugering, skylling og sentrifugering. Frottéhåndkleet ble så lufttörket og dets relative mykhetsgrad bestemt. Denne ble satt til 8.

Eksempel 5

Det ble anvendt samme generelle fremgangsmåte i eksempel 4, bortsett fra at de anvendte vaskemidler hadde följende sammensetning:

(a) Tekstilmykningsmiddel (som i eksempel 4)	10 %
Lineært tridecylbenzensulfonat	17 %
Natriumtripolyfosfat	70 %
Resten vann	

(b) Samme som (a), bortsett fra at sulfonatet ble erstattet med natriumlaurylsulfat.

(c) Samme som (a), bortsett fra at sulfonatet ble erstattet med nonylfenolkondensat med 10 mol ethylenoxyd.

(d) Et flytende middel inneholdende:

Tekstilmykningsmiddel som i (a)	10 %
Ikke-ionisk forbindelse som i (c)	10 %
Kaliumtetrapyrofosfat	25 %
Carboxymethylcellulose	10 %
Resten vann	

Eksempel 6

Et tekstilmykningsmiddel for anvendelse ved skylling ble fremstilt fra følgende bestanddeler:

Tekstilmykningsmiddel som i eksempel 4	10 %
Natriumxylensulfonat (aktiv basis)	5 %
Resten vann	

Ved tilsetning av dette middel under skyllingen ved vasking av klær ble det oppnådd en meget god mykhet sammenlignet med den som ble oppnådd i de foregående eksempler.

Eksempel 7-25

De følgende tekstilmykningsmidler ble også undersökt både separat og i kombinasjon med de vaskemidler og tilsetningsmidler som er blitt omtalt som nyttige på grunn av deres evne til å gjöre töyer myke:

7) 3-sulfolen og decanol
8) 3-sulfolen og dodecanol
9) 3-sulfolen og tetradecanol
10) 3-sulfolen og hexadecanol
11) 3-sulfolen og octadecanol
12) 3-sulfolen og eicosanol

13) 3-sulfolen og docosanol
14) hexadecanol og 3-methyl-3-sulfolen
15) 3-hexadecoxy-3-sulfolen og dodecanol
16) 2-pentyl-3-sulfolen og dodecanol
17) 3-methylmethoxy-3-sulfolen og hexadecanol
18) 2-propionyl-3-sulfolen og octodecanol
19) 2-carbethoxy-3-sulfolen og eicosanol
20) N-dimethylcarboxyamid-3-sulfolen og docosanol
21) N-ethylsulfonamid-3-sulfolen og undecanol
22) 3-klor-3-sulfolen og heptadecanol
23) 2,3-diklor-3-sulfolen og tridecanol
24) 2-methyl, 3-ethyl-3-sulfolen og pentadecanol
25) 2-methyl, 3-methoxy-3-sulfolen og nonadecanol

Alle disse midler ble funnet å gi en tilfredsstillende mykhetsgrad.

Tekstilmykningsmidlene kan anvendes enten alene eller sammen med vanlige vaskemidler. De anvendbare vaskemidler som kan benyttes sammen med tekstilmykningsmidlene ifölge oppfinnelsen, omfatter anioniske vaskemidler, som alkylbenzensulfonsyre og salter derav, og forbindelser av formelen alkyl-fenyl-SO_3-M, hvor alkylgruppen er et alkylradikal av en fettsyre og M er hydrogen eller et alkalimetall. Disse forbindelser utgjör en velkjent klasse anioniske vaskemidler og omfatter natriumdodecylbenzensulfonat, kaliumdodecylbenzensulfonat, natriumlaurylbenzensulfonat og natriumcetylbenzensulfonat. Av andre vaskemiddelforbindelser kan nevnes alkalimetallsaltene av de höyere alkylsulfonsyrer og alkalimetalldialkylsulfosuccinater, f.eks. natriumdioctylsulfosuccinat og natriumdihexylsulfosuccinat, natriumsulfoethylfthalat, natriumloeyl-p-anisindinsulfonat, natriumtetradecansulfonat, natriumdiisopropylnafthalensulfonat, natriumoctylfenoxyethoxyethylsulfonat etc., og alkalimetallalkylsulfatene, f.eks. natriumlaurylsulfat.

Blant de nevnte alkylbenzensulfonsyrer og salter derav befinner seg også slike som er biokjemisk nedbrytbare og som er spesielt særpreget ved en lineær alkylsubstituent med 10-22 carbonatomer, fortrinnsvis 12-15 carbonatomer. Det vil forstås at carbonkjedelengden i alminnelighet representerer en gjennomsnittlig kjedelengde da det ved fremgangsmåten for fremstilling av slike

produkter som regel anvendes alkyleringsreagenser med forskjellig kjedelengde. Det er imidlertid klart at praktisk talt rene olefiner og alkyleringsforbindelser som anvendes ved andre fremgangsmåter, kan gi og gir alkylerte benzensulfonater hvor alkylgruppen i det vesentlige (dvs. minst 99%) har en kjedelengde, dvs. en kjede med 12, 13, 14 eller 15 carbonatomer. De lineære alkylbenzensulfonater er dessuten særpreget ved benzenringens stilling i den lineære alkylkjede, og en hvilken som helst av stillingsisomerene, dvs. α til ω, er anvendbare.

De lineære alkylbenzensulfonater kan i alminnelighet og på enkel måte fremstilles ved å sulfonere de tilsvarende alkylbenzenhydrocarboner som på sin side kan fremstilles ved å alkylere benzen med et lineært alkylhalogenid, et 1-alken eller en lineær primær eller sekundær alkohol. Rene isomere (av 1-fenylisomeren) fremstilles ved reduksjon av det acylerte benzen (alkylfenylketon) idet det anvendes en modifikasjon av Wolff-Kishner-reaksjonen. 2-fenylisomeren fås fra n-undecylfenylketon og methylmagnesiumbromid under dannelse av den tertiære alkohol som dehydratiseres til alkenet og så hydrogeneres. 5-fenylisomeren fås på lignende måte fra n-heptylfenylketon og n-butylmagnesiumbromid. De andre isomere fås på lignende måte fra det tilsvarende n-alkylfenylketon og n-alkylmagnesiumbromid.

Foruten benzensulfonatene kan også de lavere alkylanaloger (med 1 til 4 carbonatomer) av benzen anvendes, som toluen, xylen, trimethylbenzenene, ethylbenzen, isopropylbenzen etc. Sulfonatene anvendes som regel i den vannopplöselige saltform med alkalimetallene, ammonium og lavere amin og alkanolamin som kation.

Som eksempler på egnede, lineære, alkylbenzensulfonater kan nevnes: natrium-n-decylbenzensulfonat, natrium-n-dodecylbenzensulfonat, natrium-n-tetradecylbenzensulfonat, natrium-n-pentadecylbenzensulfonat, natrium-n-hexadecylbenzensulfonat, de tilsvarende med lavere alkyl substituerte homologer av benzen og saltene av de nevnte kationer. Blandinger av disse sulfonater kan selvfölgelig også anvendes sammen med blandinger som kan omfatte forbindelser hvor den lineære alkylkjede er mindre eller större enn angitt, forutsatt at den gjennomsnittlige kjedelengde i blandingen utgjöres av 10 til 22 carbonatomer.

De lineære paraffinsulfonater er også en velkjent gruppe forbindelser, og omfatter vannopplöselige salter (alkalimetall-, amin-, alkanolamin- og ammoniumsalter) av: 1-decansulfonsyre, 1-dodecansulfonsyre, 1-tridecansulfonsyre, 1-tetradecansulfonsyre, 1-pentadecansulfonsyre, 1-hexadecansulfonsyre og de andre stillingsisomere av sulfonsyregruppen.

Foruten de angitte paraffinsulfonater kan også andre med alkylgrupper med 10-22 carbonatomer anvendes, idet alkylkjedene fortrinnsvis skal inneholde 12-20 carbonatomer.

De lineære alkylsulfater som det tas sikte på å anvende, skal ha alkylkjeder med 10-20 carbonatomer. Som spesielle eksempler på slike sulfater kan nevnes: natrium-n-decylsulfat, natrium-n-dodecylsulfat, natrium-n-hexadecylsulfat, natrium-n-heptadecylsulfat, natrium-n-octadecylsulfat og de ethoxylerte derivater (med 1-100 mol ethylenoxyd) og selvfölgelig de nevnte, andre vannopplöselige, saltdannende kationer.

Av andre forbindelser kan nevnes ikke-ioniske vaskemiddelforbindelser, som alkarylpolyglycolvaskemiddelforbindelser, som alkylfenolethylenoxydkondensater med 2-200 mol ethylenoxyd, f.eks. p-isooctylfenolpolyethylenoxyd med 10 ethylenoxydenheter, langkjedede alkoholethylenoxydkondensasjonsprodukter med 2-200 mol ethylenoxyd, f.eks. dodecylalkoholpolyethylenoxyder med 4-16 ethylenoxydenheter pr. molekyl, polyglycerolmonolaurat, glycoldioleat, sorbitanmonolaurat, sorbitanmonostearat, sorbitanmonopalmitat, sorbitanmonooleat, sorbitansesquioleat, kondensasjonsprodukter av ethylenoxyd med sorbitanestere av langkjedede fettsyrer (såkalte "Tweens"), alkylolamider, aminoxyder, fosfinoxyder etc.

I tillegg til de anioniske og ikke-ioniske vaskemiddelforbindelser har kationiske, amfolyttiske og zwitterioniske forbindelser også vist seg å være nyttige. Som eksempler på disse forbindelser som kan anvendes sammen med tekstilmykningsmidlene ifölge oppfinnelsen, kan nevnes kvartære ammoniumforbindelser, f.eks. distearyldimethylammoniumklorid, cetyltrimethylammoniumbromid, natrium-3-dodecylaminpropionat, fettsyrecarbamider etc.

Midlene ifölge oppfinnelsen kan også i tillegg til tekstil-

mykningsforbindelsene og vanlige anioniske, kationiske og ikke-ioniske vaskemidler omfatte tilsetningsstoffer, hvitestoffer, bakteriedrepende midler, smussuspenderende midler, antigjenavsetningsmidler, antioxydasjonsmidler, blekemidler, farvende materialer (farvestoffer og pigmenter), parfymer, vannopplöselige alkoholer, ikke-vaskende alkalimetallbenzensulfonater etc.

Tilsetningsstoffet er i alminnelighet et vannopplöselig, uorganisk salt som kan være et nöytralt salt, f.eks. natriumsulfat, eller et alkalisk tilsetningssalt, som fosfater, silikater, bicarbonater, carbonater og borater. De foretrukne tilsetningsstoffer er de som nevnes som kondenserte fosfater, som polyfosfater og pyrofosfater. Som spesielle eksempler på alkaliske salter kan nevnes: tetranatriumpyrofosfat, pentanatriumtripolyfosfat (enten fase I eller fase II), natriumhexametafosfat og de tilsvarende kaliumsalter av disse forbindelser, natrium- og kaliumsilikater, f.eks. natriummetasilikat og alkaliske silikater (Na_2O: $2SiO_2$ og Na_2O: $3SiO_2$), natriumcarbonat, kaliumcarbonat og natrium- og kaliumbicarbonat. Andre salter kan også anvendes hvor forbindelsene er vannopplöselige. Disse omfatter den generelle gruppe av alkalimetaller, jordalkalimetaller, amin, alkanolamin og ammonium. Andre tilsetningsstoffer som er salter av organiske syrer, kan også anvendes, og spesielt de vannopplöselige alkalimetall-, ammonium-, substituert ammonium- og aminsalter av aminopolycarboxylsyrer, som: ethylendiamintetraeddiksyre, nitriltrieddiksyre, diethylentriaminpentaeddiksyre, N-(2-hydroxyethyl)-ethylendiamintrieddiksyre, 2-hydroxyethyliminodieddiksyre, 1,2-diaminocyclohexandieddiksyre etc.

De forbindelser som er anvendbare i forbindelse med de foreliggende tekstilmykningsmidler, d.v.s. sulfolenet og de langkjedede alifatiske alkoholer, kan kombineres i forholdsvise mengder av fra ca. 1 del av sulfolenderivatet til ca. 10 deler av den langkjedede alkohol og fra ca. 10 deler av sulfolenderivatet til ca. 1 del av den langkjedede alifatiske alkohol. Större eller mindre mengder av hver av disse bestanddeler kan anvendes avhengig av den spesielle anvendelse for hvilken midlet fremstilles. Tekstilmykningsmidlet kan kombineres med vaskemiddelforbindelsen og andre tilsetningsstoffer i en mengde av 0,01-50% av den samlede vekt av tekstilmykningsmidlet.

128617

Patentkrav

Vaske- og skyllemiddelblanding inneholdende et tekstilmykningsmiddel, k a r a k t e r i s e r t v e d at midlet består av en synergistisk virkende blanding av de hver for seg kjente forbindelser 3-sulfolen, som kan være substituert med alkyl-, alkoxy-, alkylalkoxy-, acyl-, carboalkoxy-, carboxamid- eller sulfonamidgrupper med 1-22 carbonatomer i alkyl- eller alkoxygruppene, eller halogenatomer, og en forgrenet eller rettkjedet alifatisk alkohol med fra 10 til 22 carbonatomer i kjeden, i et vektforhold 3-sulfolen:alkohol fra 1:10 til 10:1.

Anførte publikasjoner:

U.S. patent nr. 2482631