

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 163675 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 4382/85

(51) Int.Cl.5

D 06 L 3/02

(22) Indleveringsdag: 27 sep 1985

C 11 D 3/39

(41) Alm. tilgængelig: 29 mar 1986

(44) Fremlagt: 23 mar 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 28 sep 1984 NL 8402957

(71) Ansøger: *AKZO N.V.; Velperweg 76; 6824 BM Arnhem, NL

(72) Opfinder: Aaldert Johannes De *Jong; NL, Reinder *Torenbeek; NL

(74) Fuldmægtig: Kontor for Industriel Eneret

(54) Anvendelse som hældbart blegepræparat af en vandig peroxykarboxylsyreholdig suspension, samt hældbart, vandigt blegepræparat dertil

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammen drag

4382-85

Brug af peroxykarboxylsyreholdige suspensioner som blegepræparat, blegepræparat og blegepræparat i emballeret form

Brug af vandige suspensioner af peroxykarboxylsyrer som hælbare blegepræparater der tillige indeholder et alkalimetalsalt af en alkylbenzensulfonsyre. Præparaterne er kemisk og fysisk stabile. Deres fysiske stabilitet kan forstærkes ved tilsætning af natriumsulfat eller kaliumsulfat. De er beskyttet mod de risici, der kan forårsages af spild og tørren op. Opfindelsen angår også de ovennævnte blegepræparater i emballeret form.

DK 163675 B

Opfindelsen angår anvendelse som hældbart blegepræparat af en vandig suspension indeholdende en peroxycarboxylsyre afledet af dikarboxylsyre indeholdende 8-13 kulstofatomer.

5 Fra britisk patentskrift nr. 1.535.804 kendes der flydende blegepræparater med en viskositet på 200-100.000 mPa.s og indeholdende et peroxid, et fortykkelsesmiddel og vand. De er egnet til brug i vaske-maskiner og automatiske tørretumblere.

10 Fordelene ved at bruge flydende blegepræparater frem for faste blegepræparater er at der ved deres fremstilling ikke er behov for omkostningsforøgende formningstrin som fx tørring og granulering, og tøjet der skal behandles bliver hurtigt og ensartet bleget, 15 således at høje koncentrationer af blegemiddel kan undgås på tilfredsstillende måde.

Blegepræparaterne i GB 1.535.804 har dog den ulempe, i hvert fald så længe de er hældbare (se nedenfor), at de ikke er fysisk stabile, hvilket efter for- 20 længet opbevaringstid resulterer i faseadskilte produkter med et tykt bundlag der er svært at dispergere eller homogenisere. Resultatet er at de nævnte fordele med den ensartede fordeling over tøjet som skal vaskes delvist kan blive elimineret.

25 Det ifølge opfindelsen anvendte blegepræparat har ikke disse ulemper.

Anvendelsen ifølge opfindelsen er ejendommelig ved at blegepræparatet tillige indeholder et alkalimetalsalt af en alkylbenzensulfonsyre i en mængde på 30 0,5-15% af præparatets vægt.

Alkylgruppen i alkalimetalsaltet af en alkylbenzensulfonsyre indeholder fortrinsvis 9-15 kulstofatomer. Fortrinsvis er saltet natriumdodecylbenzensulfonat.

35 En fordel ved det ifølge opfindelsen anvendte præparat er at det, forudsat at mængdeforholdene mellem

de indgående bestanddele vælges korrekt, er beskyttet mod de risici der forekommer ved dannelse af faste peroxypartikler efter spild og tørren op. Det vides at peroxider i fast form er risikable ved eksplosioner, 5 rystelser og slid.

Men i tilfælde af spild og tørring af en korrekt valgt suspension af den foreliggende art, vil der dannes faste peroxidpartikler med et overtræk således at de er desensibiliserede. De hældbare præparater ifølge 10 GB 1.535.804 er ikke beskyttet på denne måde, da den mængde fortykkelsesmiddel der behøves heri er så lille at der i tilfælde af spild og tørring dannes faste partikler der er utilstrækkeligt desensibiliserede. Ved forsøg har det desuden vist sig, at disse ulemper ikke 15 kan elimineres ved tilsætning af velkendte desensibiliseringsmidler som fx natriumsulfat til disse suspensioner fordi deres egenskaber herved vil blive yderligere forringet.

Det skal bemærkes at de ifølge opfindelsen anvendte suspensioner indeholdende en peroxykarboxylsyre 20 og et alkalimetalsalt af en alkylbenzensulfonsyre er angivet i US 4.126.573. Nævnte patentskrift angår imidlertid faste, granulære blegepræparater og suspensionerne anvendes blot til fremstilling af de faste præparater ved tørring, hvilket må ses på baggrund af hvad 25 der er nævnt i indledningen til US 4.126.573 (spalte 1, linie 17-20), nemlig at de flydende blegepræparater indeholdende peroxysyrematerialer som det aktive blegemiddel har en tendens til at forringes i blegeeffektivitet ved lange opbevaringsperioder. 30

På baggrund af US 4.126.573 er anvendelse af den omhandlede suspension som blegepræparat ikke nærliggende. Hvis nemlig peroxykarboxylsyren er fint dispergeret i vandet, er risikoen for sønderdeling under opbevaring stor. Ved forsøg har det vist sig at en sådan 35 sønderdeling finder sted i tilfælde af mange anioniske

og ikke-ioniske emulgeringsmidler. Imidlertid har det vist sig at tilstedeværelse af et alkalimetalsalt af en alkylbenzensulfonsyre ikke har nogen eller næsten ingen skadelig virkning på det aktive oxygenindhold i præparatet.

Det ifølge opfindelsen anvendte blegepræparat er fysisk stabilt, dvs. at peroxykarboxylsyren efter opbevaring i 6 uger ved 20°C er godt dispergeret og suspensionen udviser ingen faseadskillelse. Hvis en bundfældning overhovedet finder sted kan homogeniteten af dispersionen hurtigt genvindes ved forsigtig rystning.

Det ifølge opfindelsen anvendte præparat er kemisk stabilt, dvs. at det efter opbevaring i 2 uger ved 40°C stadig har det samme eller praktisk talt det samme aktive oxygenindhold.

Det omhandlede præparat kan med fordel tillige indeholde natrium - eller kaliumsulfat eller en blanding deraf. I så fald indgår denne komponent i en mængde på 0,01-20% af blegepræparatets samlede vægt.

Præparatet er hældbart, hvilket vil sige at det ved 20°C har en viskositet på 1-1200 mPa.s fortrinsvis mellem 50 og 500 mPa.s. (Brookfield rotationsviskosimeter (type RV), 20 opm).

Opfindelsen angår også en særlig udformning af det ifølge opfindelsen anvendte blegepræparat, nemlig et blegepræparat der er hidtil ukendt i kraft af en særlig udformning. Dette blegepræparat er af den i indledningen til krav 6 angivne art og ejendommeligt ved det i krav 6's kendetegnende del angivne.

Peroxykarboxylsyrer afledet af dikarboxylsyrer med 8-13 kulstofatomer er ikke eller næsten ikke opløselige i vand (opløselighed mindre end 1 vægt% i vand ved 20°C) og der kan bruges blandinger af disse syrer.

Det foretrækkes at præparatet indeholder diperoxydikarboxylsyrer, fx 1,12-diperoxydodecandisyre, 1,13-deperoxytridecandisyre eller passende blandinger

heraf. Fortrinsvis er ifølge opfindelsen peroxykarboxylsyren førstnævnte, hvorved alkylgruppen i alkylbenzensulfonsyre - alkalimetalsaltet indeholder 9-15 kulstofatomer.

5 Fremstillingen af disse syrer udføres på kendt måde ved omsætning af de tilsvarende dikarboxylsyrer med hydrogenperoxid i nærværelse af svovlsyre. Alkylgruppen kan i øvrigt være forgrenet eller ligekædet og indeholde 9-22 kulstofatomer, navnlig 11-13 kulstofato-
10 mer. Som eksempler på disse alkylbenzensulfonater kan nævnes natriumundecylbenzen-sulfonat, natriumdodecylbenzensulfonat og natriumtridecylbenzensulfonat.

Almindeligvis indeholder præparatet peroxykarboxylsyren i en sådan mængde at det aktive oxygenindhold
15 i præparatet er mellem 0,1 og 4%, fortrinsvis mellem 0,1 og 3%.

Alkalimetalsaltet af en alkylbenzensulfonsyre skal indgå i en sådan mængde at præparatet er hældbart og fysisk stabilt hvilket som det fremgår af krav 6 vil
20 sige en mængde på 0,5-15 vægt%. Fortrinsvis er mængden 2-10% af den samlede vægt af præparatet. Mindre mængder end 0,5% af den samlede vægt præparatet vil resultere i at det har utilstrækkelig fysisk stabilitet; mængder på mere end 15 vægt% vil resultere i viskose præparater
25 der ikke længere er hældbare.

De alkalimetalsalte af alkylbenzensulfonsyrer, der almindeligvis bruges i praksis som emulgeringsmidler, er såkaldte tekniske produkter i hvilke der som urenheder findes uorganiske salte som fx natriumsulfat.
30 Selv om tekniske produkter meget vel kan bruges i det ifølge opfindelsen anvendte blegepræparat, indeholder blegepræparatet ifølge opfindelsen de i krav 6 angivne særlige uorganiske salte. Det har vist sig at natriumsulfat, kaliumsulfat eller blandinger deraf har en for-
35 delagtig effekt på præparatets fysiske stabilitet; hvis der med et teknisk emulgeringsmiddel alene viser sig at

være nogen bundfældning overhovedet, kan den fuldstændigt standses ved hjælp af nævnte uorganiske salte. Det har også vist sig, at der ved hjælp af dem kan fremstilles hældbare vandige blegepræparater med de samme
5 egenskaber, som indeholder mindre emulgeringsmiddel end hvis der ikke bruges sådanne uorganiske salte. Det hældbare vandige blegepræparat defineret i krav 6 foretrækkes i praksis fordi det er meget billigere at bruge uorganiske salte end emulgeringsmidler. Et foretrukket
10 uorganisk salt er natriumsulfat.

Den mængde uorganisk salt der skal bruges vil delvis afhænge af mængden af uorganiske salt stammende fra urenheder i emulgeringsmidlet og det skal være sådan at blegepræparatet er hældbart og fysisk stabilt.
15 Blegepræparatet ifølge opfindelsen indeholder NaSO_4 , KSO_4 eller blandinger deraf, herunder stammende fra emulgeringsmidlet, i en mængde på 0,01-20%, fortrinsvis 2-10% af dets vægt.

Det ifølge opfindelsen anvendte blegepræparat, herunder det i krav 6 angivne, kan desuden indeholde andre additiver. Her skal som eksempler nævnes:

Fortykkelsesmidler; eksempler herpå er beskrevet i GB 1.535.804. Fortykkelsesmidler kan bruges i en sådan maksimal mængde, at præparatet forbliver hældbart.
25

Sekvestreringsmidler som tjener til at binde alle tilstedeværende metalatomer som kan accelerere sønderdelingen af peroxider. Eksempler på sekvestreringsmidler er ætylendiamintetraacetat, natriumpyrofosfat, fosforsyre, dipicolinsyre og
30 hydroxyætylidendifosfonsyre. De kan bruges i mængder så de udgør 0,01-1%, regnet på præparatets vægt.

Builders, fx polykarboxylater, og endelig optiske opklaringsmidler, parfumer og organiske opløsningsmidler.
35

De omhandlede blegepræparater kan meget effektivt bruges til forblegningsbehandling af snavset vasketøj ved lav temperatur (ca. 30°C). Ved behandling af snavset vasketøj med de sædvanligt anvendte tunge og 5 lette vaskemidler kan blegepræparaterne også hensigtsmæssigt sættes særskilt til vaskevæsken. Deres virkning er mindst lige så god som virkningen af blegepræparaterne ifølge GB 1.535.804.

Præparaterne kan fremstilles ved at man under 10 omrøring sætter peroxykarboxylsyren til en surgjort blanding (fortrinsvis pH 3,5-4,5) af vand, alkylbensulfonat og eventuelle andre additiver. Peroxykarboxylsyren kan bruges i form af et pulver (foretrukket partikelstørrelse 1-100 µm) eller i form af en våd 15 terkage som vindes efter peroxykarboxylsyrens fremstilling ud fra den tilsvarende dikarboxylsyre og hydrogenperoxid. Hvis det er nødvendigt kan præparatets pH til sidst indstilles til en særlig forudbestemt værdi som bør være i det sure område, ved brug af fx vandigt 20 natriumhydroxid eller saltsyre. Det foretrækkes at pH ikke er højere end 5. Højere værdier kan have en sønderdelende virkning på præparatets kemiske stabilitet. pH under 2 bør ligeledes undgås. For på grund af fortynding med vand vil et sådant præparat ikke have til- 25 strækkelig højt slut-pH, hvilket kan resultere i korrosion af metaldelene i vaskemaskinen. Særligt foretrukne er præparater med pH 3,5-4,5, fortrinsvis 3,9-4,1.

Opfindelsen skal nu beskrives nærmere i de følgende eksempler. Alle procentangivelser er vægt%.

30

Eksempel 1

Der blev fremstillet præparater som nævnt i Tabel 1. Præparaterne 1-6 er ifølge opfindelsen. pH- 35 værdierne af disse præparater var i området 3,5-4,5. Præparat 7 er ifølge GB 1.535.804.

Tabel 1

Præparat	1	2	3	4	5	6	7
5 Dipeoxydodecandisyre							
Våd filterkage (g)							
Indhold: 5,1% aktivt oxygen	23,3	31,8	31,8				31,8
Indhold: 4,8% aktivt oxygen				62,5	62,5	67,5	
10 Natriumdodecylbenzensulfonat							
Indhold: 85% (g)	6,44	6,44	6,44	5,8	5,8		
Natriumtridecylbenzensulfonat							
Indhold: 30% (g)						18,7	
15 Metylhydroxybutylcellulose							
"Methocel"® HB (g)							0,8
Natriumsulfat (vandfrit) (g)	12	12		1,7	5,8	3,7	
Hydroxyætyliden-difosforsyre							
"Dequest"® 2010 (g)	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	
20 Vand (g)	58	49,3	61,3	30	26	10	68
Aktivt oxygenindhold (%)	1,19	1,61	1,61	3,02	3,08	3,24	1,62
Viskositet	223	460	26	300	890	470	465

25

En prøve af hvert præparat blev opbevaret til bedømmelse af den kemiske stabilitet. Efter 2 uger ved 40°C havde alle prøverne bevaret deres aktive oxygenindhold.

30

Endvidere blev en prøve af hvert præparat opbevaret til bedømmelse af den fysiske stabilitet. Efter 6 uger ved 20°C udviste prøverne af præparaterne 1,2,4,5 og 6 ingen faseadskillelse eller bundfældningsfænomener. Selv om prøven med præparat 3 havde bundfæld, var der ikke dannet noget tykt bundlag og den oprindelige homogenitet af dispersionen kunne genvindes ved forsigtig

35

tig rysten. Derimod var der i prøven af præparat 7 dannet et tykt bundfald (faseadskillelse) som ikke var særlig villigt til at lade sig gen-dispergere.

Med det formål at undersøge forskellen i sikkerhedsforanstaltninger imod de risici der forårsages af spild og udtørring op mellem præparaterne ifølge opfindelsen på den ene side og et præparat ifølge GB 1.535.804 på den anden side, blev prøverne af præparaterne 2,3 og 7 inddampet til tørhed ved hjælp af en luftstrøm ved 25-30°C, hvorefter hvert af de således opnåede materialer blev underkastet en trykbeholderprøve. Denne test er beskrevet i Vervoer Gevaatlijke stoffen, 23. december 1980, Aanhangsel A1 bij bijlage A.pp., 907, 908, 915: Staatsuitgeverij. I denne test afprøves 10 gram af det til undersøgelse værende materiale ved opvarmning med en standardiseret gasflamme i en trykbeholder der er forsynet med en sprængskive indstillet på 6 bar. I sidevæggen af trykbeholderen er der en udblæsningsåbning med variabel diameter.

Afprøvningen indebærer at der findes en sådan udblæsningsåbning efter sønderdeling (eksplosion, forbrænding) af peroxidet, mens sprængskiven stadig er netop intakt. Jo mindre tilladelig åbning, des sikrer er præparatet. Den tilladelig åbning (i mm) anføres som PVT-værdi. De fundne PVT-værdier var for præparat 2 under 1 mm, for præparat 3 under 1 mm og for præparat 7 6 mm (PVT-værdien for rent diperoxydodecandioinsyre er 7 mm).

30

Eksempel 2

I dette eksempel vises virkningen af forskellige anioniske og ikke-ioniske emulgeringsmidler på den kemiske stabilitet af peroxykarboxylsyresuspensioner.

35

Der fremstilledes suspensioner af diperoxydodecandisyre (11,65 g våd filterkage med et aktivt indhold

x på 5,1%), hydroxyætylidendifosfonsyre ("Dequest" R 2010, 0,25 g), emulgeringsmiddel og vand. pH værdien af suspensionerne var 3,9-4,1.

5 S sammensætningen og mængderne af emulgeringsmidlerne såvel som mængderne af vand er vist i tabel 2. Data om den kemiske stabilitet af suspensionerne, dvs. det aktive oxygenindhold af suspensioner efter opbevaring ved 40°C er vist i den nederste del af tabellen.

10	Suspension	Vand, (g)	Emulgeringsmiddel
	1	20,7	17,65 g natriumdodecylbenzensulfonat (85%)
	2	23,35	15 g natriumlaurylsulfat
	3	23,25	15 g natrium-C ₁₅ alkyl. 3 EO sulfat ("Tergitol" [®] 15 S3A)
15	4	23,35	15 g ætoxyleret (9 EO) nonylfenol
	5	23,35	15 g ætylenoxid/propylenoxid-copolymer ("Genopol" [®] PF 20)
	6	13,35	25 g natrium sek.alkylsulfat (60%) ("Hostapur" [®] SAS)

20

Aktivt oxygenindhold (%)

	Suspension	1	2	3	4	5	6
25	Start	1,15	1,15	1,15	1,15	1,18	1,18
	1. dag		1,02	1,12			
	3. dag				1,00		
	4. dag		0,82	0,97	0,93		
	5. dag		0,75	0,91	0,87		
	7. dag	1,15				1,17	1,03
30	14. dag	1,12				<0,86	1,00

Af tabellen fremgår det at andre emulgeringsmidler end alkylbenzensulfat har skadelig virkning på den kemiske stabilitet af peroxykarboxylsyreholdige suspensioner.

Det skal tilføjes at suspension 1 ikke er et præparat ifølge opfindelsen. Det indeholder ca. 30% emulgeringsmiddel og har en viskositet 1975 mPa.s. Det har vist sig at virkningen af emulgeringsmidlerne på
5 den kemiske stabilitet af peroxykarboxylsurepræparater meget vel kan etableres når de bruges i relative høje koncentrationer.

P A T E N T K R A V

1. Anvendelse som hældbart blegepræparat af en
5 vandig suspension indeholdende en peroxykarboxylsyre
afledet af en dikarboxylsyre med 8-13 kulstofatomer,
k e n d e t e g n e t ved at blegepræparatet tillige
indeholder et alkalimetalsalt af en alkylbenzensulfon-
syre i en mængde på 0,5-15% af præparatets vægt.
- 10 2. Anvendelse ifølge krav 1, k e n d e t e g -
n e t ved at alkylgruppen i alkalimetalsaltet af al-
kylbenzensulfonsyren indeholder 9-15 kulstofatomer.
3. Anvendelse ifølge krav 1, k e n d e t e g -
n e t ved at alkalimetalsaltet af en alkylbenzensul-
15 fonsyre er natriumdodecylbenzensulfonat.
4. Anvendelse ifølge krav 1, k e n d e t e g -
n e t ved at blegepræparatet tillige indeholder natri-
umsulfat, kaliumsulfat eller en blanding heraf.
5. Anvendelse ifølge krav 1, k e n d e t e g -
20 n e t ved at natriumsulfat, kaliumsulfat eller en
blanding heraf indgår i en mængde på 0,01-20% af den
samlede vægt af blegepræparatet.
6. Hældbart, vandigt blegepræparat til den i
krav 1 angivne anvendelse og indeholdende en suspende-
25 ret peroxykarboxylsyre afledet af en dikarboxylsyre med
8-13 kulstofatomer, k e n d e t e g n e t ved at det
tillige indeholder et alkalimetalsalt af en alkylben-
zensulfonsyre i en mængde på 0,5-15% af den samlede
vægt af præparatet samt natriumsulfat, kaliumsulfat el-
30 ler en blanding heraf i en mængde på 0,01-20% af den
samlede vægt af præparatet.
7. Hældbart, vandigt blegepræparat ifølge krav
6, k e n d e t e g n e t ved at peroxykarboxylsyren er
1,12-diperoxydodecandisyre og alkylgruppen i alkalime-
35 talsaltet af en alkylbenzensulfonsyre indeholder 9-15
kulstofatomer.