

(19) DANMARK



(12) **FREMLÆGGESESSKRIFT** (11) **146223 B**

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 2870/72

(51) Int.Cl.³: **C 11 D 3/37**

(22) Indleveringsdag: 08 jun 1972

(41) Alm. tilgængelig: 17 dec 1972

(44) Fremlagt: 01 aug 1983

(86) International ansøgning nr.: —

(30) Prioritet: 16 jun 1971 US 153792

(71) Ansøger: *COLGATE-PALMOLIVE COMPANY; New York, US.

(72) Opfinder: Sidney *Weiss; US, Edward *Eigen; US, Victor *Temnikow; US.

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) **Mildt virkende flydende eller pulverformet rens-
middel**

Opfindelsen angår et mildt virkende flydende eller pulverformet rensmiddel egnet til brug ved manuel opvask, eller med andre ord et middel som er bestemt til at komme i en væsentlig og forlænget kontakt med brugerens hænder.

Da de mest anvendte rensmidler af denne type er væsker til serviceopvask, skal opfindelsen her beskrives fortrinsvis med henvisning til disse produkter.

DK 146223 B

Selv om skånsomhed over for huden er en meget vigtig side af en komposition af mildt virkende vaskemidler, er også andre faktorer, såsom fedtffjerningsevne, et svulmende og konsistent vaskevand og renseegenskaber vigtige. Disse sidste egenskaber såsom fedtffjernelse, svulmende konsistent vaskevand og renseevne får man bedst ved en sammensætning omfattende en vandig opløsning af et anionisk overfladeaktivt middel sammen med forskellige yderligere bestanddele, som giver de særligt ønskede egenskaber. Den resulterende komposition bør normalt være bekvem og økonomisk under brugen, give et svulmende og stabilt vaskevand i nærværelse af fedtstoffer, have en attraktiv farve og lugt og bør også være mild over for brugerens hænder. Ifølge den omhandlede opfindelse tilvejebringes milde rensekompositioner, som besidder disse egenskaber i passende grad.

Midlet ifølge opfindelsen er af den art, der indeholder fra ca. 10% til 35 vægt% af et anionisk rensemiddel med hudirriterende egenskaber valgt blandt C_8 - C_{18} alkylbenzensulfonater, C_8 - C_{25} olefinsulfonater, C_{10} - C_{20} paraffinsulfonater, sulfaterede fedtalkoholer indeholdende fra 0 til 3 ethenoxygrupper i molekylet, ethoxylerede C_8 - C_9 alkylphenolsulfater og blandinger deraf, og midlet er ejendommeligt ved, at det indeholder 0,01% til 5 vægt% af en homopolymer med den almene formel $(CH_2CH_2O)_n$, hvor n er et helt tal, som giver en molekylvægt mellem ca. 1×10^5 og 6×10^6 , hvilken homopolymer er effektiv til væsentligt at nedsætte hudirritation forårsaget af rensemidlet. Problemet med anioniske sulfaterede og sulfonerede rensemidlers hudirritation er velkendt. Den foreliggende opfindelses løsning på problemet er blot et andet alternativ, som ikke er kendt fra eller nærliggende på baggrund af den kendte teknik, ifølge hvilken der f.eks. har været anvendt polymeriserede fedtsyrer (US patent nr. 3.538.009 og 3.630.934) og proteinhydrolysat (US patent nr. 3.548.056). Da den ifølge opfindelsen anvendte polymer er helt forskellig fra disse to polymere materialer, er opdagelsen af dens evne til at nedsætte hudirritation overraskende.

Det polymere additiv, der anvendes ifølge opfindelsen, er i form af et hvidt granuleret vandopløseligt fast stof. Det er egnet til vandige flydende kompositioner og kan let blandes tørt med pulveriserede kompositioner og rensemiddel- eller sæberensmiddelstykker. Det polymere additiv er en homopolymer af ethylenoxid med formlen $(CH_2-CH_2-O)_n$, hvor n er et helt tal, som giver en molekylvægt mellem ca. 1×10^5 og 6×10^6 .

Også ifølge opfindelsen står mængden af det polymere additiv, som er inkorporeret i det nye middel, i omvendt forhold til den polymeres molekylvægt. For eksempel kan en tilsvarende reduktion i graden af hudirritation, som forårsages af et givet flydende rensemiddel til service, opnås ved inkorporering deri af ca. 0,1 vægt% af det polymere stof, der har en molekylvægt på ca. 4×10^6 , og med 0,5 vægt% af det samme polymere stof, der har en molekylvægt på ca. 6×10^5 . I begge tilfælde får man rensemidler, som er milde over for huden uden nogen kendelig modsat virkning på de andre ønskelige egenskaber af midlet.

De omhandlede polyetheradditiver kan fremstilles i nærværelse af en katalysator og et organisk opløsningsmiddel, i hvilket ethylenoxid-monomeren er opløselig, og det polymere produkt er uopløseligt. Ved polymerisering vokser den polymere kæde ved tilsætning af ethylenoxid-monomer til et alkoxidradikal, som stammer fra tidligere reagerede monomere enheder. Ethylenoxid-homopolymere derivater, som er fremstillet ved denne suspensionspolymerisations-teknik, er hvide, pulverformede, vandopløselige stoffer med middelmolekylvægte fra ca. 100.000 til 8.000.000 eller mere. Den polymere har været bestemt at være en i høj grad lineær kæde med tilstrækkelig mobilitet til under de fleste omstændigheder at danne store krystallinske aggregater. Disse polyetherharpikser afviger i første linie i molekylvægt og er meget ens med hensyn til kemisk struktur og fysiske egenskaber. Typiske fysiske egenskaber er følgende:

Smeltepunkt	$65 \pm 2^{\circ}\text{C}$
Specifik vægt	$1,21 \text{ g/cm}^3$
Rumvægt	0,3 - 0,5 kg/l
Fugtighed	1%
Aske, som CaO	0,3 - 0,8%
Smeltevarme	33 cal./g
Partikelstørrelse	98% gennem en 10 mesh sigte.

Flydende mildt virkende rensemidler består sædvanligvis af en vandig opløsning af en primært aktiv bestanddel, en modificerende eller sekundært aktiv bestanddel, opløsningsmidler og andre mindre mængder komponenter. Kombinationen af primært og sekundært aktive bestanddele omfatter sædvanligvis ca. 15 - 40 vægt% af midlet, idet den primært aktive bestanddel udgør ca. 10 til 35 vægt%.

Den primært aktive bestanddel kan være lineære alkylbenzensulfonater, der har en C_8 - til C_{18} -alkylkæde. De mest foretrukne af denne gruppe er natrium- og ammoniumsaltene af dodecylbenzensulfonat. Ethoxylerede, sulfaterede fedtalkoholer, sædvanligvis i form af et natrium- eller ammoniumsalt, og forskellige kombinationer af denne klasse overfladeaktive stoffer med alkylbenzensulfonater er også hyppigt anvendt som den primært aktive bestanddel i flydende servicevaskemidler. Olefin-sulfonater og paraffinsulfonater kan også anvendes som den primært aktive bestanddel i kompositioner af denne type. I mildt virkende kompositioner i form af et tørt pulver til finvask af tekstilvarer er den primært aktive bestanddel sædvanligvis et alkylbenzensulfonat eller en sulfateret, ethoxileret alkylphenol, såsom octylphenol og nonylphenol, i almindelighed som ammoniumsaltet.

Repræsentative olefinsulfonater omfatter langkædede hydroxyalkansulfonater eller blandinger af alkensulfonater og hydroxyalkansulfonater. Disse olefinsulfonat-rensemidler kan fremstilles på kendt måde ved reaktion af SO_3 med langkædede olefiner (med 8-25, fortrinsvis 12-21 carbonatomer) af formelen $RCH=CHR^1$, hvor R er alkyl, og R^1 er alkyl eller hydrogen, til fremstilling af en blanding af sultoner og alken-sulfonsyrer, hvilken blanding så behandles til omdannelse af sultonerne til sulfonater. Eksempler på paraffinsulfonater er de, der har ca. 10-20, fortrinsvis ca. 15-20 carbonatomer, såsom de primære paraffinsulfonater fremstillet ved reaktion af langkædede α -olefiner med bisulfiter (f.eks. natriumbisulfit) eller paraffinsulfonater, der har sulfonatgrupperne fordelt langs paraffinkæden, såsom de produkter, der fremstilles ved reaktion af en langkædet paraffin med svovldioxid og oxygen i ultraviolet lys, efterfulgt af neutralisation med natriumhydroxid eller en anden egnet base.

De omhandlede flydende rensemidler til servicevask kan også indeholde indtil 25, sædvanligvis ca. 5-15 vægt% af en sekundært aktiv bestanddel sammen med den primært aktive bestanddel. Selv om de typisk anvendte primært aktive bestanddele sædvanligvis giver en overflod af vaskevand som klart vand, er vaskevandet i det væsentlige udbrugt,

når fedtstoffer er til stede i vandet, hvilket naturligvis er noget ganske almindeligt. Den sekundært aktive bestanddels funktion er for det første at opretholde volumenet og stabiliteten af vaskevandet under serviceopvasken. Yderligere og særlig fordelagtigt kan den sekundært aktive bestanddel også give en yderligere renseevne til den mildt virkende komposition.

De mest foretrukne sekundært aktive bestanddele er de vandopløselige alifatiske alkylolamider, såsom lauryl- og myristyl-mono- og diethanolamider. En komposition af to eller flere af disse alifatiske alkylolamider inkorporeres sædvanligvis i flydende servicevaskemiddelkompositioner.

De almindeligt anvendte opløsningsmidler i flydende mildt virkende rensemidler er til stede i mængder på fra ca. 5 til 15 vægt%. Disse omfatter de vandopløselige lavere alkylalkoholer, f.eks. ethanol, isopropanol, polyethylenglycol og hydrotroper, såsom natriumxylensulfonat. Tilstedeværelse af natriumxylensulfonat er navnlig fordelagtig til at forøge vandopløseligheden af natriumsaltene af alkylbensulfonaterne. Andre underordnede komponenter af flydende servicevaskemidler er forskellige parfumer og farvemidler, såsom uklargøringsmidler og fluorescerende farvestoffer.

De følgende særlige eksempler skal fremdeles belyse de mildt virkende vaskemidler ifølge opfindelsen. Disse rensemidler fremstilles på sædvanlig måde, og alle mængder og forhold er efter vægt, med mindre andet er anført.

Eksempel 1

Et flydende mildt virkende vaskemiddel, som er skånende over for huden og egnet til manuel vask af service, og som har følgende sammensætning, er:

<u>Bestanddele</u>	<u>Dele</u>
Ethanol	5,8
Natriumxylensulfonat	4,0
Ammonium C ₁₂ - C ₁₅ -alkyl -triethenoxyethersulfat	13,0
Lineært dodecylbenzensulfonat (natriumsalt)	23,0
Lauryl/myristylmonoethanolamid	5,0
Parfume og farvestoffer	2,8
Ethylenoxidhomopolymer (middelmolekylvægt 4×10^6)	0,1
Vand	op til 100

Eksempel 2

Sammensætningen ifølge eksempel 1 gentages med 0,5 dele af en ethylenoxidhomopolymer, der har en molekylvægt på 6×10^5 i stedet for polyetheradditivet i eksempel 1.

Eksempel 3

Eksempel 2 gentages, idet dog 0,1 del af polyetheradditivet er indført i kompositionen i stedet for 0,5 dele.

Eksempel 4

Eksempel 1 gentages med 5,0 dele af en ethylenoxidhomopolymer, der har en middelmolekylvægt på 1×10^5 , i stedet for den polyether, der anvendes i eksempel 1.

Eksempel 5

Et flydende mildt virkende vaskemiddel, som er egnet til manuel serviceopvask, og som har følgende komposition, er:

<u>Bestanddele</u>	<u>Dele</u>
Vand	45
Sulfateret ethoxyleret (3Eo)C ₁₂ -C ₁₅ fedtalkohol (ammoniumsalt)	10
α -olefinsulfonater (C ₁₂ -C ₂₁)	18
Lauryl/myristyldiethanolamid	5
Ethanol	10
Parfume og farvestoffer	0,5
Ethylenoxidhomopolymer (middelmolekylvægt 6×10^5)	0,25

Eksempel 6

Et flydende mildt virkende vaskemiddel, egnet til manuel vask af fine tekstiler, og som har følgende sammensætning, er:

<u>Bestanddele</u>	<u>Dele</u>
Vand	51,1
Sulfateret octylphenol- ethylenoxid (5Eo) kondensat (ammoniumsalt)	28,6
Lauryldiethanolamid	10,4
Isopropanol	6,3
Parfume og farvestoffer	3,1
Ethylenoxidhomopolymer (middelmolekylvægt 3×10^5)	0,5

Eksempel 7

Et tørt, kornformet rensemiddelpulver, som er skånsomt overfor huden, når det anvendes i vandige vaskemiddelopløsninger på sædvanlig måde, og som har følgende sammensætning, kan formuleres ifølge den sædvanlig teknik:

<u>Bestanddele</u>	<u>Dele</u>
Laurylsulfat (natriumsalt)	40,0
Natriumsulfat	57,8
Fugtighed	1,7
Ethylenoxidhomopolymer (middelmolekylvægt 6×10^5)	0,5

P a t e n t k r a v .

1. Mildt virkende flydende eller pulverformet rensemiddel egnet til brug ved manuel opvask og indeholdende fra ca. 10% til 35 vægt% af et anionisk rensemiddel med hudirriterende egenskaber valgt blandt C_8 - C_{18} alkylbenzensulfonater, C_8 - C_{25} olefinsulfonater, C_{10} - C_{20} parafinsulfonater, sulfaterede fedtalkoholer indeholdende fra 0 til 3 ethenoxygrupper i molekylet, ethoxylerede C_8 - C_9 alkylphenolsulfater og blandinger deraf, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder fra 0,01% til 5 vægt% af en homopolymer med den almene formel $(CH_2CH_2O)_n$, hvor n er et helt tal, som giver en molekylvægt mellem ca. 1×10^5 og 6×10^6 , hvilken homopolymer er effektiv til væsentligt at nedsætte hudirritation forårsaget af rensemidlet.

2. Mildt virkende rensemiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det er en væske indeholdende ca. 0,1 vægt% af en homopolymer af ethylenoxid med en molekylvægt på 4×10^6 .

3. Mildt virkende rensemiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det er en væske indeholdende ca. 0,5 vægt% homopolymer af ethylenoxid med en molekylvægt på 6×10^5 .

4. Mildt virkende rensemiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at resten af sammensætningen er enten natriumsulfat eller et vandigt medium indeholdende 5 til 15 vægt% af et opløseliggørende middel valgt blandt C_2 - C_3 alkanoler, lavere polyethylenglycoler og natriumxylensulfonat.

5. Mildt virkende rensemiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det anioniske overfladeaktive middel er lineært dodecylbenzen=

sulfonat.

6. Mildt virkende rensemiddel ifølge et af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at det yderligere indeholder fra 5% til 25 vægt% af et vandopløseligt alkanolamid.

Fremdragne publikationer:

US patenter nr. 2999068, 3248333.